

**POLITECNICO DI MILANO**

**Facoltà di Ingegneria Industriale**

**Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Energetica**



**ANALISI DEL PROCESSO A DOPPIO CICLO  
SOLIDO Cu-Ca ED INTEGRAZIONE IN  
IMPIANTI A BASSE EMISSIONI DI CO<sub>2</sub> PER LA  
PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA ED  
IDROGENO**

**Relatore: Prof. Matteo Carmelo ROMANO**

**Tesi di Laurea Specialistica di:**

**Luca Cesare GIANNI - Matr. 745876**

**Davide PIRON - Matr. 745878**

**Anno Accademico 2010-2011**



*“Il progressivo sviluppo dell'uomo dipende dalle invenzioni. Esse sono il risultato più importante delle facoltà creative del cervello umano. Lo scopo ultimo di queste facoltà è il dominio completo della mente sul mondo materiale, il conseguimento della possibilità di incanalare le forze della natura così da soddisfare le esigenze umane.”*

-Nikola Tesla-





*Ringraziamo sinceramente il Professor  
Matteo Romano per la disponibilità, la  
serietà e l'impegno dimostratici durante  
questi mesi di lavoro alla tesi.*



# Indice generale

Indice generale.....	1
Sommario .....	5
Abstract .....	6
Introduzione.....	7
1 La filiera Carbon Capture and Storage come strumento per la riduzione delle emissioni di CO <sub>2</sub> .....	9
1.1 Consumi energetici ed emissioni di CO <sub>2</sub> .....	9
1.2 Prospettive future di consumo energetico ed emissioni.....	11
1.3 Emissioni di anidride carbonica, mutamenti climatici e opzioni di mitigazione.....	16
1.4 La filiera CCS.....	19
1.4.1 Sistemi post-combustione .....	21
1.4.2 Sistemi pre-combustione.....	22
1.4.3 Sistemi ad ossicombustione .....	23
1.4.4 Lo stoccaggio .....	23
1.4.4.1 Stoccaggio geologico .....	24
1.4.4.2 Stoccaggio oceanico .....	25
2 Tecnologie di processo .....	27
2.1 Sorption Enhanced Steam Methane Reforming.....	27
2.1.1 Il processo standard di reforming .....	28
2.1.1.1 Il processo FTR.....	31
2.1.1.2 Il processo ATR .....	37
2.1.1.3 Il processo di water gas shift .....	39
2.1.2 Basi teoriche del processo SE-SMR .....	41
2.1.3 Sorbenti a base di calcio .....	43
2.1.3.1 Analisi termodinamica.....	44
2.1.3.2 Studi sperimentali sulla produzione di idrogeno .....	47
2.1.3.3 Durata del sorbente.....	49

2.1.4	Considerazioni sul processo SE-SMR.....	53
2.2	Chemical Looping Combustion.....	56
2.2.1	Impianto di potenza integrato con CLC .....	57
2.2.2	Reattori per CLC .....	58
2.2.3	Ossidi metallici .....	60
2.2.3.1	Portatori a base di nickel .....	62
2.2.3.2	Portatori a base di rame .....	63
2.2.4	Termodinamica delle reazioni di CLC.....	64
2.3	Cenni sull'impiego di idrogeno come combustibile per turbine a gas.....	66
2.3.1	Controllo degli NO <sub>x</sub> .....	66
2.3.2	Effetto dell'impiego di idrogeno sulle turbomacchine .....	68
2.4	Parametri di merito per valutare le prestazioni di un impianto .....	72
3	Il codice di calcolo GS e le proprietà termodinamiche del rame e dell'ossido di rame .....	75
3.1	Codici di calcolo utilizzati.....	75
3.1.1	Il codice di calcolo GS.....	75
3.1.1.1	Componenti del sistema .....	75
3.1.1.2	Caratteristiche distintive del codice .....	76
3.1.2	Limiti e campo di applicazione.....	77
3.1.3	Il codice di calcolo Aspen Plus® .....	78
3.2	Implementazione delle proprietà termodinamiche.....	78
4	Processo per la produzione di idrogeno con cattura di CO <sub>2</sub> a doppio ciclo solido Cu-Ca .....	85
4.1	Descrizione concettuale del processo.....	85
4.1.1	Configurazione dell'impianto.....	86
4.1.2	Funzionamento di un reattore a letto fisso .....	91
4.2	Schematizzazione dell'impianto.....	96
4.2.1	Componenti.....	96
4.2.1.1	Dati e assunzioni .....	98
4.2.2	Validazione del modello.....	99

4.2.2.1	Verifica delle composizioni.....	100
4.2.2.2	Verifica del bilancio termico.....	100
4.3	Analisi di sensibilità.....	102
4.4	Variante con pre-reforming .....	109
5	Integrazione del processo a doppio ciclo solido Cu-Ca in un impianto di potenza a basse emissioni di CO <sub>2</sub> .....	113
5.1	Tecnologia di riferimento per la produzione di energia elettrica a basse emissioni di CO <sub>2</sub> a partire da gas naturale.....	113
5.1.1	Descrizione dell'impianto .....	113
5.1.2	Prestazioni dell'impianto.....	116
5.2	Descrizione dei componenti utilizzati nell'impianto integrato.....	118
5.2.1	Isola chimica .....	120
5.2.2	Pretrattamento gas naturale.....	121
5.2.3	Gruppo di potenza TG .....	123
5.2.4	HRSC .....	124
5.2.5	Componenti ausiliari.....	125
5.2.6	Compressione della CO <sub>2</sub> .....	126
5.3	Prestazioni dell'impianto .....	128
5.3.1	Confronto con la tecnologia di riferimento.....	129
5.3.2	Analisi dello scambio termico.....	131
5.4	Analisi di sensibilità.....	134
5.4.1	Analisi preliminari.....	134
5.4.1.1	Confronto con la tecnologia di riferimento.....	136
5.4.2	Risultati delle simulazioni .....	137
5.5	Ottimizzazione dell'impianto di potenza .....	142
5.5.1	Confronto con la tecnologia di riferimento.....	146
6	Integrazione del processo a doppio ciclo solido Cu-Ca in un impianto per la produzione e l'export di H <sub>2</sub> .....	149
6.1	Impianto FTR senza cattura di CO <sub>2</sub> .....	149
6.1.1	Prestazioni dell'impianto.....	150
6.2	Impianto FTR a media e ad alta cattura.....	153

6.2.1	Prestazioni dell'impianto FTR a media cattura .....	156
6.2.2	Prestazioni dell'impianto FTR ad alta cattura .....	157
6.3	Impianto a doppio ciclo solido Cu-Ca per la produzione di H <sub>2</sub> con cattura della CO <sub>2</sub> .....	158
6.3.1	Prestazioni dell'impianto .....	162
6.3.1.1	Analisi dello scambio termico .....	163
6.3.2	Confronto con le tecnologie di riferimento .....	164
6.3.3	Massimizzazione della CGE nell'impianto a doppio ciclo solido Cu-Ca per la produzione di H <sub>2</sub> con cattura di CO <sub>2</sub> .....	167
	Conclusioni.....	171
	Abbreviazioni .....	173
	Glossario .....	175
	Bibliografia.....	179

## Sommario

Il presente lavoro propone l'analisi di un nuovo processo per la produzione di idrogeno e/o energia elettrica, a partire da gas naturale, a basse emissioni di anidride carbonica. Il processo si basa su un doppio ciclo solido a base di ossido calcio e ossido di rame. Il primo ciclo  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  è basato sul processo di *Sorption Enhanced Reforming* (SE-SMR) per la produzione di idrogeno con cattura contemporanea della  $\text{CO}_2$ . Il secondo ciclo  $\text{Cu}/\text{CuO}$ , basato sul processo di *Chemical Looping Combustion* (CLC), è implementato per risolvere il problema legato alla rigenerazione endotermica del sorbente che permette di ottenere una corrente pura di  $\text{CO}_2$ . La riduzione del  $\text{CuO}$ , quando reagisce con gas naturale o una corrente di syngas, è in grado di fornire il calore necessario per la reazione di calcinazione. Il processo è pensato per avvenire all'interno di opportuni letti fissi ad alta temperatura dove le correnti gassose entrando in contatto con la matrice solida reagiscono a cavallo di uno stretto fronte di reazione.

Dopo una preventiva analisi del processo SE-SMR e della CLC, il lavoro analizza prima il funzionamento singolo del processo a doppio ciclo solido  $\text{Cu-Ca}$  e successivamente si occupa di una sua possibile integrazione in un impianto per la produzione di energia elettrica e in uno per la produzione di  $\text{H}_2$ . Per le differenti configurazioni simulate vengono valutate le prestazioni e le problematiche del processo e viene effettuato un suo confronto con le tecnologie tradizionali di cattura pre-combustione.

**Parole chiave:** cattura della  $\text{CO}_2$ , sorption enhanced reforming, chemical looping, calcinazione, produzione energia elettrica, produzione idrogeno, ridotte emissioni  $\text{CO}_2$ .

## Abstract

This work offers the analysis of a new conceptual process for the production of hydrogen and/or electricity, from natural gas, with low CO<sub>2</sub> emissions. The process is founded on a double solid loop involving calcium oxide and copper oxide. The first cycle CaO/CaCO<sub>3</sub> is based on the Sorption Enhanced Reforming (SE-SMR) which offers the possibility to produce hydrogen with the contemporary capture of CO<sub>2</sub>. The second cycle Cu/CuO, based on the Chemical Looping Combustion process (CLC), is employed to solve the problem of the endothermic regeneration of the sorbent which allows to obtain a pure stream of CO<sub>2</sub>. The reduction of CuO, when reacting with natural gas or syngas, is feasible to provide the necessary heat for the calcination step. The process is carried out basing on the principle of high temperature fixed bed, where the gas stream gets in contact with the solid bed and reacts on a narrow reaction front.

After a short analysis about the SE-SMR process and CLC, this work investigates the double solid loop Cu-Ca process and then focuses on its possible integration inside a power generation plant and inside a hydrogen production plant with low CO<sub>2</sub> emissions. For each configuration there is an analysis of the performances, the issues of the process and a comparison with the traditional pre-combustion technologies for CO<sub>2</sub> capture.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> capture, sorption enhanced reforming, chemical looping, calcination, power generation, hydrogen production, low CO<sub>2</sub> emissions.



# Introduzione

Negli ultimi anni i problemi relativi ai cambiamenti climatici hanno assunto un rilievo sempre crescente sia in ambito scientifico sia in ambito politico internazionale.

In particolare è ormai quasi certa la responsabilità delle emissioni antropiche di CO<sub>2</sub> sul cambiamento climatico globale. Gran parte di queste emissioni sono dovute a processi per la produzione di energia elettrica.

Negli anni sono stati effettuati molti studi su tecnologie di produzione a emissione zero come le energie rinnovabili e l'energia nucleare. Essendo però oggi i combustibili fossili la fonte primaria più abbondante e utilizzata è difficile pensare di abbandonarli in tempi rapidi. Un controllo delle emissioni antropiche di CO<sub>2</sub> non può pertanto prescindere dall'ideazione e lo sviluppo di tecnologie che permettano di utilizzare queste risorse senza emissione massiccia di anidride carbonica. In questi sistemi si attua la cosiddetta cattura della CO<sub>2</sub>, per cui l'anidride carbonica è separata dagli altri gas formando un flusso quasi puro, pronto per essere compresso e stoccato.

Il problema principale di questo tipo di impianti è la perdita di rendimento che si ha rispetto alle tecnologie tradizionali di produzione di energia elettrica. Questa perdita è dovuta sia alla difficoltà di separazione della CO<sub>2</sub> dagli altri flussi, sia alla elevata pressione che va fornita alla CO<sub>2</sub> per la liquefazione.

Il seguente lavoro si occupa di un processo di cattura innovativo per cui si prevede un consumo energetico dovuto alla separazione meno marcato rispetto alle altre tecnologie disponibili.

Il processo in questione è chiamato "Cu-Ca process" poiché prevede un doppio ciclo solido a base di ossido di rame e ossido di calcio. Il ciclo CaO/CaCO<sub>3</sub> permette la cattura della CO<sub>2</sub> all'interno del processo di reforming, mentre il ciclo CuO/Cu è necessario per la rigenerazione del carbonato di calcio senza diluire il flusso di CO<sub>2</sub>.

Nel Capitolo 1 verranno descritti gli scenari energetici, le previsioni di emissioni per i prossimi decenni e i diversi approcci al problema della cattura della CO<sub>2</sub>, mentre nel Capitolo 2 si analizzeranno più nel dettaglio le tecnologie utilizzate in questo processo e gli impianti di riferimento. Dopo una breve descrizione, nel Capitolo 3, dei codici di calcolo utilizzati e dei preventivi calcoli delle proprietà termodinamiche, si procederà nel Capitolo 4 ad analizzare l'impianto oggetto di studio, con validazione del modello di calcolo su dati di letteratura. Nel Capitolo 5 si procederà ad analizzare la possibile integrazione dell'impianto chimico in un impianto di potenza, con le successive analisi di

sensibilità e delle prestazioni. Nel Capitolo 6 infine lo stesso impianto chimico verrà integrato in un impianto per la produzione di idrogeno.

# 1 La filiera Carbon Capture and Storage come strumento per la riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub>

## 1.1 Consumi energetici ed emissioni di CO<sub>2</sub>

La domanda energetica mondiale viene attualmente soddisfatta per la maggior parte attraverso lo sfruttamento di fonti primarie fossili: carbone, gas naturale, petrolio e suoi derivati. Secondo le statistiche dell'Agencia Internazionale per l'Energia (IEA), il contributo dei combustibili fossili ai circa 12 miliardi di TEP (Tonnellate Equivalenti di Petrolio) di energia primaria consumata nel 2008 supera l'80%. Inoltre i consumi globali, espressi sempre in termini di energia primaria, stanno mostrando un tasso di crescita significativo a partire dai primi anni Novanta, e risultano tuttora in aumento.

Una suddivisione più dettagliata della domanda è riportata in Figura 1.1:

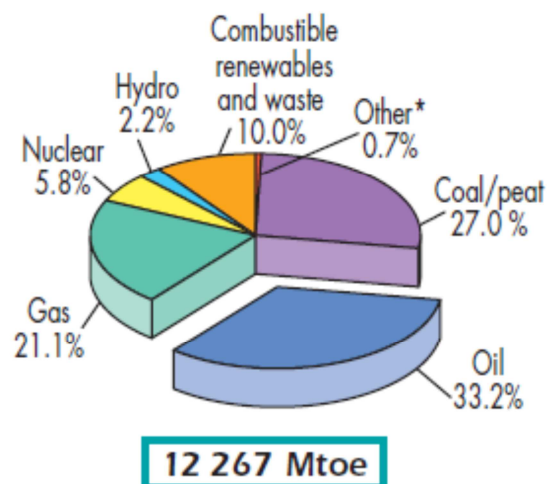


Figura 1.1 Suddivisione della richiesta di energia primaria mondiale per l'anno 2008 in base alle risorse utilizzate, [1]. La voce "Other\*" include le fonti rinnovabili (geotermico, solare, eolico, etc.) ad eccezione dell'idroelettrico e della biomassa.

Per quanto riguarda invece il settore della generazione elettrica le risorse fossili contribuiscono alla produzione del 68% dei circa 20000 TWh consumati nel 2008, come mostra la Figura 1.2.

Sempre dai dati riportati dalla IEA [1], si desume come oltre il 94 % dell'energia utilizzata nel settore dei trasporti sia attribuibile ai derivati del petrolio.

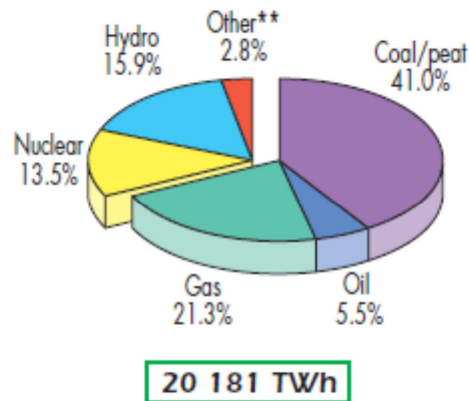


Figura 1.2 Suddivisione dell'energia elettrica prodotta nel mondo durante il 2008 (escluso lo stoccaggio tramite operazioni di pompaggio) per fonte energetica impiegata, [1]. La voce "Other\*" include le fonti rinnovabili (geotermico, solare, eolico, etc.), la biomassa e i rifiuti.

La maggior parte delle emissioni antropiche di anidride carbonica è conseguenza diretta dei processi di combustione dei combustibili fossili per finalità energetiche (Figura 1.3): gli atomi di carbonio in essi contenuti vengono ossidati ad anidride carbonica (nell'ipotesi di combustione completa) dal comburente (l'ossigeno presente nell'aria, ad esempio).

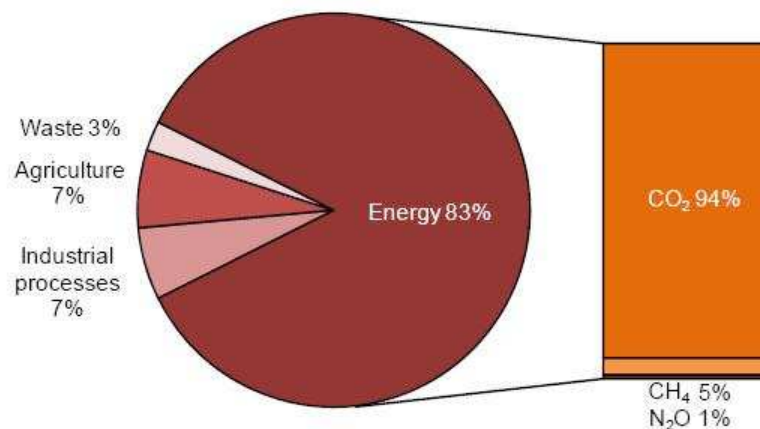
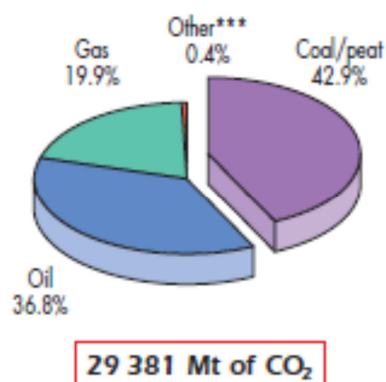


Figura 1.3 Contributi dei vari settori alle emissioni antropiche di gas serra e, per il settore energetico, suddivisione tra i gas emessi, [2]. I dati sono riferiti al 2006 e riguardano i paesi cosiddetti "Annex I" ossia i partecipanti alla "UN Framework Convention on Climate Change (UNFCCC)" del 1992, quasi tutti i paesi maggiormente sviluppati.

Oltre alle emissioni legate a fini energetici (trasporti, riscaldamento, generazione di energia elettrica, etc.) ve ne sono altre determinate da particolari processi industriali come ad esempio la produzione di ferro, acciaio e alluminio oppure del cemento. Le emissioni derivanti dai trasporti, che sono la seconda sorgente principale, sono quelle che hanno registrato un maggiore incremento negli ultimi anni, più che nei settori energetico ed industriale; la differenza sostanziale sta nel fatto che per il trasporto si hanno una molteplicità di piccole, distribuite sorgenti difficilmente controllabili. Questa differenza, come vedremo in seguito, ha notevoli implicazioni sulla possibilità di applicare tecnologie di cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>.

Dato il carattere di questa trattazione, verranno considerate solo le emissioni legate a processi energetici, in particolare legati alla produzione elettrica.

Le statistiche della IEA riportano anche la suddivisione delle emissioni globali di anidride carbonica in base alle fonte energetica che le determina (Figura 1.4). A parità di energia da sviluppare il carbone emette maggior CO<sub>2</sub> per due motivi principali: il minor potere calorifico rispetto a gas naturale e petrolio e il minor rapporto H/C (atomi di idrogeno rispetto agli atomi di carbonio).



**Figura 1.4** Emissioni globali di CO<sub>2</sub> relative a processi energetici durante il 2008, suddivise per fonte energetica responsabile, [1]. La voce "Other\*\*\*" comprende il contributo della combustione di rifiuti industriali e rifiuti municipali di tipo non rinnovabile.

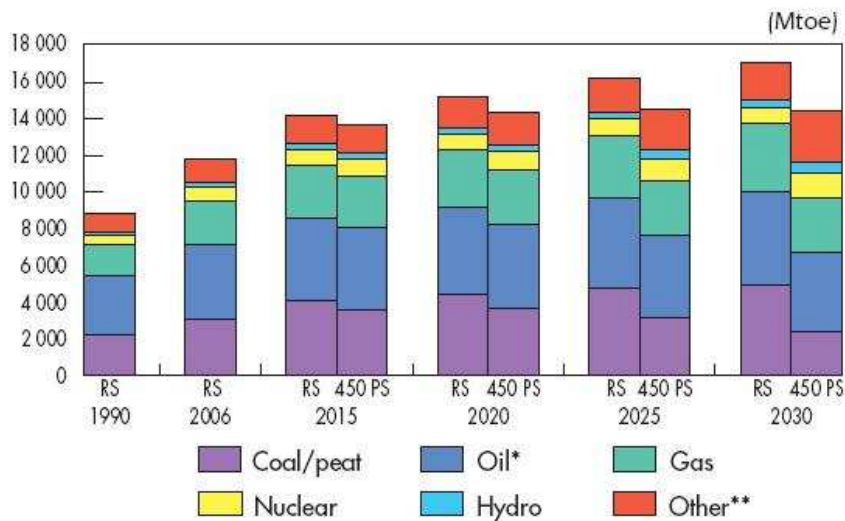
## **1.2 Prospettive future di consumo energetico ed emissioni**

Secondo le previsioni a medio e lungo termine effettuate dall'IEA [1] e dal Dipartimento dell'Energia statunitense [3], i combustibili fossili sembrano destinati a soddisfare una percentuale sempre più rilevante della richiesta

energetica mondiale, nonostante i problemi legati all'aleatorietà del prezzo, alla localizzazione dei giacimenti (in particolare per petrolio e gas naturale) e all'impatto ambientale.

Le previsioni su consumi ed emissioni vengono fatte preparando degli scenari, che secondo la definizione data dall'IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) sono: "immagini alternative con cui può essere spiegato il futuro e sono (...) strumenti (...) per analizzare come le forze motrici potrebbero influenzare le emissioni future (...) e di valutare le variabili associate". "La possibilità che ogni singolo scenario di emissioni si verifichi come viene descritto è però incerta".

Per quanto riguarda i consumi la IEA fornisce dei confronti, basati su due scenari principale, sui possibili sviluppi della domanda di energia primaria e del suo soddisfacimento: il primo, denominato "RS-Reference Scenario", è basato sull'ipotesi che le politiche correnti in ambito energetico e ambientale non subiscano variazioni significative; il secondo, chiamato "450 Policy Scenario", poggia sul presupposto che dopo il 2012 si sviluppino politiche atte a stabilizzare la concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera su un valore pari a 450 ppm. In Figura 1.5 viene riportata la previsione relativa alla richiesta mondiale di energia primaria nei due scenari ipotizzati.



**Figura 1.5** Previsione della domanda di energia primaria e suddivisione in base alle fonti impiegate nei due scenari "RS" e "450 RS", [1]. La voce "Oil\*" considera anche i bunkeraggi per aviazione e marina internazionali; nella voce "Other\*\*" rientrano le biomasse e i rifiuti, il solare, il geotermico e l'eolico.

Osservando i dati relativi alla previsione per il 2030 si può constatare come le fonti fossili non perderanno la loro predominanza: continuerebbero a coprire l'80.5 % della domanda secondo le previsioni "RS" mentre il 67.1% secondo le

“450 PS”. La contrazione nell’impiego di fonti fossili sarebbe compensata da un incremento nell’utilizzo del nucleare e delle energie rinnovabili.

Il Dipartimento dell’Energia statunitense [3] effettua una previsione dello stesso tipo, basata su un modello denominato “IEO2009” che prevede un’evoluzione dei dati rilevati fino al 2006, da cui è possibile ricavare il grafico di Figura 1.6.

Secondo questo studio è previsto un aumento del consumo mondiale di energia del 44% tra il 2006 e il 2030 e ci si aspetta che i combustibili fossili continuino a soddisfare la maggior parte della domanda di energia primaria, aiutati però da un incremento di sfruttamento delle energie rinnovabili. Lo studio riporta anche un’analisi legata alla generazione elettrica, sia in termini di domanda che in termini di diversificazione delle fonti. Anche in questo settore si prevede che la frazione più rilevante di energia venga prodotta grazie alle fonti fossili, in particolare il modello “IEO2009” non prevede particolari interventi atti a ridurre le emissioni di gas serra con un conseguente aumento, sia in termini assoluti che relativi, dello sfruttamento del carbone. Il contributo delle rinnovabili nel lungo termine (2030) verrebbe coperto quasi totalmente da risorse idroelettriche (54%) e da risorse eoliche (33%), poiché tecnologie basate su altre fonti rinnovabili non sarebbero in grado di diventare competitive, nell’arco di tempo considerato, con quelle basate sull’utilizzo di combustibili fossili.

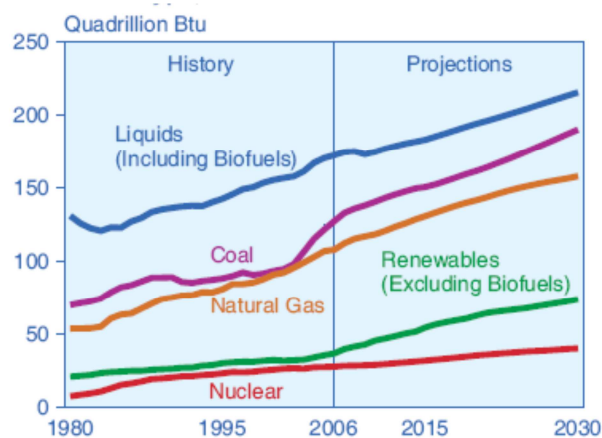


Figura 1.6 Andamento dell’impiego delle fonti energetiche, storicamente (1980-2006) e in previsione fino al 2030, [3]. 1 Quadrillion Btu = 10<sup>15</sup> Btu.

L’IPCC ha fatto uno sforzo notevole per identificare le opzioni future di emissione di gas serra. Usando diverse assunzioni, ha costruito una serie di scenari relativi a cosa potrebbe accadere alle emissioni fino all’anno 2100. Sono stati pubblicati quattro macro-scenari: hanno creato un caso base, che può

essere usato per paragonare gli effetti di mitigazione delle emissioni, e differenti scenari che comprendono alcune opzioni di mitigazione. Dato che i combustibili fossili giocano un ruolo fondamentale nel fornire energia nella società moderna, e dato si prevedono lunghi periodi di tempo per il cambiamento del sistema energetico, l'uso continuativo di combustibili fossili è senza dubbio un buono scenario di base. Molti di questi scenari, perciò, forniscono un incremento delle emissioni future che si attesterebbero a valori significativamente più alte rispetto ai livelli attuali.

I quattro possibili macro-scenari di sviluppo, proposti dall'IPCC sono:

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

L'analisi dei suddetti scenari ha portato a previsioni di lungo termine riguardo le emissioni annue di CO<sub>2</sub> equivalente, riportate graficamente in Figura 1.7.



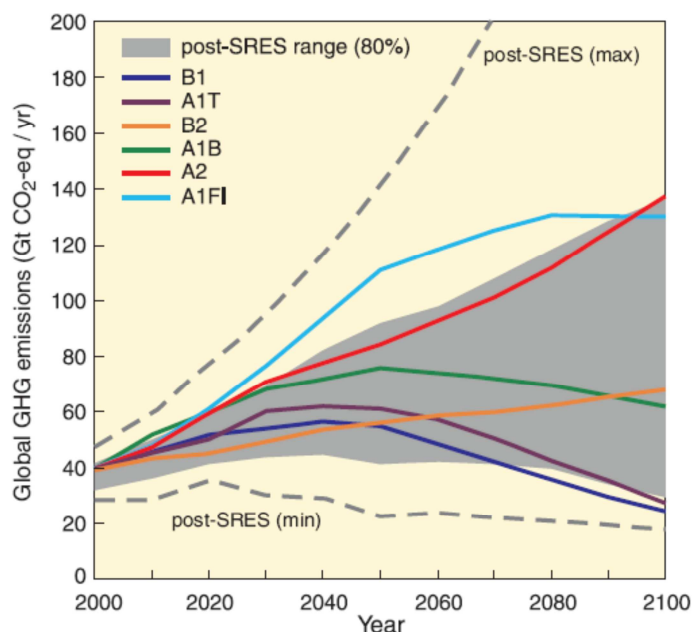


Figura 1.7 Previsioni relative alle emissioni di gas serra nei diversi scenari di sviluppo analizzati, [4].

Nell'International Energy Outlook [3] viene previsto un trend simile di crescita delle emissioni mondiali di anidride carbonica (Figura 1.8) che, qualora non ci si muovesse nella direzione dell'abbattimento, passerebbero dai circa 29 miliardi di tonnellate annue del 2008 ai 40.4 miliardi di tonnellate annue nel 2030.

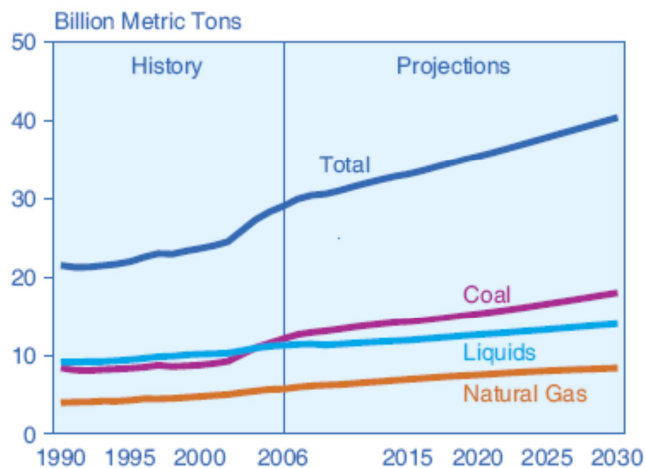


Figura 1.8 Previsione di emissioni annue di anidride carbonica legate al settore dell'energia e dei trasporti, [3]. 1 Billion Metric Tons = 1 miliardo di tonnellate.

### 1.3 Emissioni di anidride carbonica, mutamenti climatici e opzioni di mitigazione

Il Fourth Assessment Report dell'IPCC, [4], ha raggiunto la seguente conclusione: l'aumento della temperatura media globale osservato a partire dalla metà del ventesimo secolo è da attribuire, molto probabilmente, all'aumento della concentrazione di gas serra dovuto a cause antropiche.

Tale aumento può essere valutato effettuando dei carotaggi in ghiacciai perenni (tipicamente la calotta polare), esistenti da oltre 10000 anni: dalle caratteristiche del ghiaccio nei vari punti è possibile ricavare il valore di concentrazione dell'anidride carbonica che all'epoca era presente in atmosfera. I risultati sono riportati in Figura 1.9. Il marcato incremento di concentrazione di CO<sub>2</sub> a cui si sta assistendo dalla seconda metà del diciottesimo secolo viene attribuito dall'IPCC a cause puramente antropiche. Esiste però un acceso dibattito che riguarda le modalità con cui le analisi svolte sui ghiacciai perenni vengono correlate con le concentrazioni di anidride carbonica in atmosfera e soprattutto su quale sia la sequenza causale: non è ancora del tutto chiaro se sia l'aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera a favorire il riscaldamento globale o viceversa.

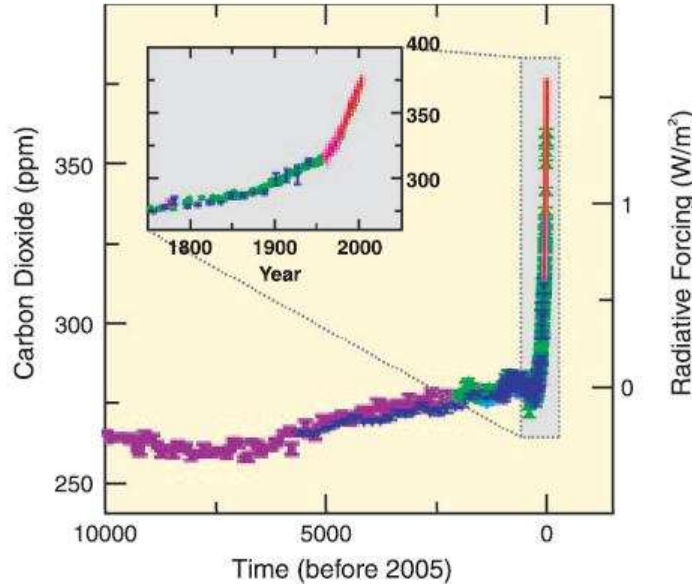


Figura 1.9 Variazione della concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera, [4].

Secondo l'IPCC tali aumenti di emissioni determineranno, come effetto più rilevante, un incremento della temperatura media del pianeta a cui seguiranno mutamenti climatici non trascurabili (Tabella 1.1):

**Tabella 1.1 Aumento stimato della temperatura media superficiale del pianeta secondo i macro-scenari. Valore stimato e intervallo di probabilità [4].**

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

La UN Framework Convention on Climate Change ha perciò richiamato l'attenzione sul fatto che sarà necessario stabilizzare la concentrazione dei gas serra in atmosfera, anche se, attualmente, non c'è accordo su quale debba essere il livello massimo accettabile. Tuttavia, è facile riconoscere che la stabilizzazione della concentrazione si avrà solo quando la quantità rilasciata in atmosfera sarà uguale alla quantità che il sistema naturalmente è in grado di rimuovere. In altre parole, quando la quantità antropica di emissioni è bilanciata da processi naturali quali le reazioni atmosferiche, l'assorbimento da parte degli oceani o della biosfera. In generale, più sarà basso il livello di stabilizzazione più alta sarà la riduzione di emissioni necessaria, e prima dovrà essere effettuata.

Un'altra conclusione è che lo scenario di base mette in luce il fatto che le future politiche di crescita economica potrebbero avere un impatto significativo sulle emissioni di gas serra. I cambiamenti climatici diventerebbero anche un problema economico oltre che ambientale.

Per raggiungere un livello di 550 ppmv è richiesta una riduzione delle emissioni globali fino al 70% per il 2100 (in base al programma di stabilizzazione) con valori comparati ai livelli di emissioni del 2001. Se la stabilizzazione dovesse essere inferiore la riduzione dovrebbe salire fino a 80-90%.

In ogni scenario è utile considerare i principali fattori che influenzano le emissioni di CO<sub>2</sub> per la richiesta e il consumo di energia attraverso la seguente formula:

$$\text{Emissioni} = \text{Popolazione} \times \left( \frac{\text{PIL}}{\text{Popolazione}} \right) \times \left( \frac{\text{Energia}}{\text{PIL}} \right) \times \left( \frac{\text{Emissioni}}{\text{Energia}} \right) \quad (1.1)$$

La precedente mostra come il livello di emissioni di CO<sub>2</sub> dipenda direttamente dalla popolazione, dal livello di ricchezza globale, dall'intensità energetica dell'economia mondiale e dalle emissioni derivanti dalla produzione e consumo di energia. Al giorno d'oggi, la popolazione è in continuo aumento così come la domanda media di energia, benché l'intensità energetica stia diminuendo in molti paesi, anche se solo lentamente. Per questo motivo il raggiungimento di una sostanziale riduzione delle emissioni, considerando costanti gli altri fattori, richiederà maggiori sforzi sul terzo e quarto termine dell'equazione, cioè lavorando sulle emissioni specifiche delle tecnologie energetiche.

Un'ampia varietà di opzioni tecnologiche hanno il potenziale per ridurre le emissioni nette di CO<sub>2</sub> e/o la concentrazione della stessa in atmosfera, e potrebbero essercene ulteriori sviluppate in futuro. L'estensione del loro utilizzo dipenderà da fattori quali il costo, la capacità, l'impatto ambientale, la velocità con cui la tecnologia può essere introdotta sul mercato, e fattori sociali come l'opinione pubblica.

Tecnologicamente parlando, la riduzione delle emissioni può essere ottenuta perseguendo diversi metodi:

- Miglioramento dell'efficienza energetica: la riduzione dei consumi di combustibili fossili può essere ottenuta migliorando l'efficienza di conversione dell'energia, dei trasporti e degli utilizzi finali, includendo anche un potenziamento delle attività economiche a basso consumo energetico. Le efficienze di conversione energetica sono state incrementate ad esempio migliorando le turbomacchine, sviluppando sistemi cogenerativi e cicli combinati a gas naturale, passando alla climatizzazione elettrica e così via.
- Passaggio a combustibili con minor tenore di carbonio: questo cambiamento può risultare economicamente sostenibile dove sia disponibile una fornitura adatta di gas naturale. Una tipica riduzione di emissione, ottenuta passando da carbone a gas naturale come combustibile per generazione elettrica, può essere quantificata in 420 kgCO<sub>2</sub>/MWh; cioè circa il 50% in meno. Estendendo l'utilizzo di gas naturale anche in altre attività la riduzione totale delle emissioni risulterebbe molto significativa.
- Incremento dell'utilizzo di fonti energetiche a basso contenuto di carbonio: una grande riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> nelle applicazioni stazionarie di potenza, può essere ottenuta attuando un passaggio su larga scala alle energie rinnovabili o all'energia nucleare. L'espansione a cui può andare incontro il nucleare e la sua velocità di diffusione, saranno determinati dalla capacità con cui l'industria energetica sarà in grado di superare le questioni legate ai costi, alla sicurezza, allo stoccaggio delle

scorie nucleari, alla proliferazione e al terrorismo. È perciò verosimile che il suo ruolo sarà maggiormente determinato da strategie politiche e dall'opinione pubblica piuttosto che da fattori tecnologici. Per quanto riguarda le rinnovabili esistono diverse risorse potenzialmente disponibili: commercialmente parlando, queste includono il vento, il sole, le biomasse, l'acqua, l'energia geotermica e le maree, in base alla collocazione geografica. Molte di queste potrebbero fornire significativi contributi alla generazione elettrica, al mondo dei trasporti, alla climatizzazione, riducendo l'utilizzo di combustibili fossili. La maggior parte delle rinnovabili, però, va incontro a problemi legati ai costi, al dispacciamento intermittente, all'impiego del terreno e ad altri impatti ambientali (seppur minimi). Sono comunque da considerare ottime alternative che possono ridurre la dipendenza energetica dai combustibili fossili.

- Potenziamento dei serbatoi, o *sink*, naturali: i *sink* naturali giocano già un ruolo fondamentale nel determinare la concentrazione di anidride carbonica nell'atmosfera. Potrebbero però essere potenziati per aumentarne il contributo. Esempi di *sink* naturali che potrebbero essere usati per questo scopo includono le foreste e i suoli incolti. Potenziandoli attraverso politiche agricole e forestali, si potrebbe aumentare significativamente la loro capacità di stoccaggio ambientale. Questo però potrebbe risultare limitato dall'impiego della terra, e da fattori sia sociali che ambientali. Il carbonio stoccato naturalmente include già una grande quantità di CO<sub>2</sub> emessa dai combustibili fossili, tuttavia lo stoccaggio potrebbe non essere permanente.
- Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>: quest'approccio si basa sulla cattura dell'anidride carbonica generata dalla combustione di combustibili fossili in processi di generazione elettrica e industriali, per poi stoccarla, in luoghi non a contatto con atmosfera, per tempi geologici.

Il presente lavoro si inserisce nel contesto delle tecnologie legate alla cattura della CO<sub>2</sub> e verranno pertanto analizzate di seguito le principali caratteristiche legate a questi processi.

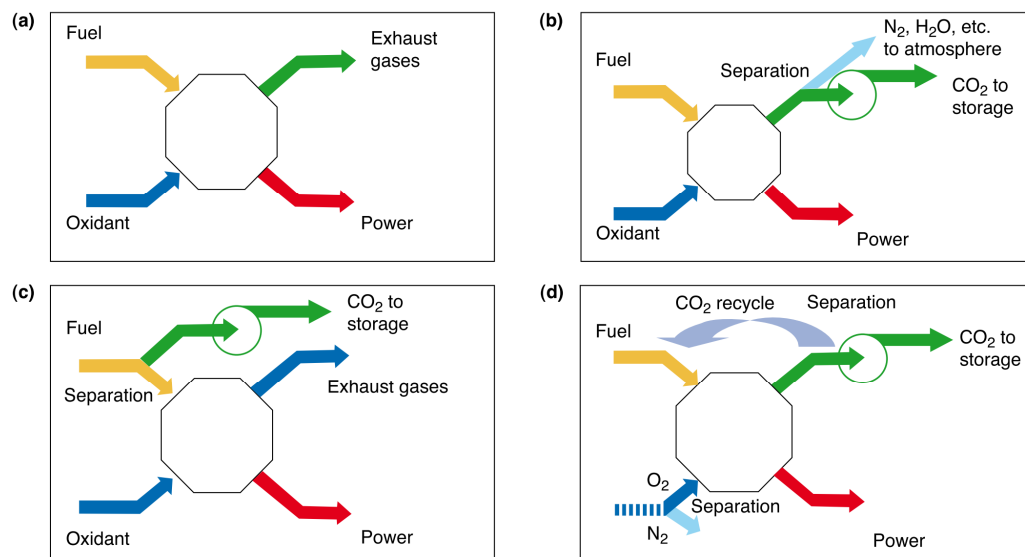
## **1.4 La filiera CCS**

La cattura della CO<sub>2</sub> tipicamente si riferisce a processi che si basano sulla sua separazione da una corrente gassosa. Le tecnologie CCS, che sta per *Carbon Capture and Storage*, prevedono la cattura e lo stoccaggio dell'anidride carbonica e la produzione di vettori energetici (energia elettrica e/o idrogeno)

tali da non comportare emissioni durante il loro impiego. La CO<sub>2</sub> viene catturata e poi compressa in modo da renderla disponibile per lo stoccaggio permanente.

Le tecniche di separazione della CO<sub>2</sub> sono già note all'industria energetica da almeno 60 anni, ad esempio per la produzione di quello che veniva chiamato "gas di città", per l'addolcimento del gas naturale o per l'estrazione di petrolio con tecniche EOR (*Enhanced Oil Recovery*). Alla fine degli anni '80 questi processi vennero proposti per la prima volta come opzioni possibili per la mitigazione climatica, in quanto permettevano di ottenere correnti di anidride carbonica sostanzialmente pura, quindi pronta per essere stoccata.

Ultimamente le tecnologie di separazione sono state studiate e sperimentate a fondo, e si è convenuto che l'applicazione principale per la cattura e il sequestro della CO<sub>2</sub> è la generazione elettrica. Tuttavia, anche attività industriali fortemente energivore (come la produzione di cemento, dell'acciaio, del ferro e dell'ammoniaca) emettono grandi quantità di CO<sub>2</sub> e potrebbero quindi applicare queste tecnologie ai loro impianti. Le maggiori applicazioni previste saranno dunque in grandi strutture centralizzate. Anche se circa il 38% delle emissioni derivano da sorgenti disperse come ad esempio edifici e soprattutto veicoli, queste non sono considerate particolarmente adatte per l'applicazione diretta della cattura di CO<sub>2</sub> a causa delle forti economie di scala associate ai processi richiesti e al trasporto per lo stoccaggio.



**Figura 1.10 a) Diagramma schematico di una centrale tradizionale; b) Processo di cattura post-combustione; c) Processo di cattura pre-combustione; d) Processo di ossicombustione, [5].**

La Figura 1.10 mostra come può essere configurata la cattura e stoccaggio della CO<sub>2</sub> per una centrale elettrica. La Figura 1.10a mostra schematicamente come funziona una centrale tradizionale a combustibile fossile: il combustibile e l'ossidante reagiscono in un combustore, il calore generato viene usato per muovere un gruppo turbina-alternatore che produce energia elettrica, infine i gas combusti vengono rilasciati in atmosfera. Le Figure 1.10b, c, d mostrano le diverse filosofie possibili per attuare la cattura della CO<sub>2</sub>, che sono rispettivamente metodi post-combustione, pre-combustione e ossicombustione. Di seguito viene riportata una breve descrizione delle principali caratteristiche di questi processi.

### **1.4.1 Sistemi post-combustione**

I sistemi di cattura post-combustione prevedono la rimozione dell'anidride carbonica dai gas combusti a valle della combustione del combustibile fossile. Il flusso di CO<sub>2</sub> così ottenuto viene compresso e inviato allo stoccaggio.

I sistemi tradizionali di produzione dell'energia elettrica producono un flusso di gas combusti che generalmente si trova a pressione atmosferica in cui la frazione molare di anidride carbonica è limitata. Questo si traduce in una ridotta pressione parziale della CO<sub>2</sub> nel flusso, di conseguenza sono necessari sistemi ad assorbimento chimico, basati sull'impiego di solventi chimici (tipicamente ammine). Le soluzioni acquose di ammine sono in grado di assorbire selettivamente la CO<sub>2</sub>. Questa forma legami chimici reversibili con il solvente che dovrà poi essere rigenerato, tipicamente attraverso uno stripping fatto con vapore. Alla fine dello stadio di rigenerazione si ottiene un flusso puro di anidride carbonica e un flusso di soluzione rigenerata che viene inviata nuovamente alla colonna di assorbimento.

Sistemi di questo tipo permettono di ottenere efficienze di cattura pari al 90%, però hanno una serie di problematiche legate all'esercizio del processo. Ad esempio le ammine sono corrosive, quindi bisogna limitarne la concentrazione, in soluzione, a livelli non superiori a 30% con l'inconveniente di dover ricircolare ingenti portate e aumentare la spesa energetica di rigenerazione. Le ammine tendono poi a degradarsi nel tempo a causa della presenza di ossigeno nei gas combusti, serve quindi prevederne il reintegro periodico per garantire un'efficienza costante nel tempo. L'utilizzo di vapore per la rigenerazione risulta essere una grande penalizzazione per le prestazioni del ciclo in quanto la portata richiesta allo stripper è notevole. Infine, rispetto ai cicli USC (ciclo a carbone Ultra Super Critico), nei cicli IGCC (*Integrated Gassification Combined Cycle*) e NGCC (*Natural Gas Combined Cycle*) i gas combusti hanno una portata maggiore, con minor pressione parziale di CO<sub>2</sub> e

con più ossigeno: questo si traduce in un'amplificazione dei problemi prima visti, maggior portata ricircolata, maggior spesa energetica per la rigenerazione e maggior portata di reintegro.

### 1.4.2 Sistemi pre-combustione

I sistemi di cattura pre-combustione hanno l'obiettivo di rimuovere il carbonio, presente nel combustibile fossile, prima che questo venga inviato al ciclo di potenza. Il combustibile di partenza è perciò trasformato in una miscela, il syngas, contenente idrogeno e monossido di carbonio, che successivamente può essere trasformato in anidride carbonica.

La materia prima per produrre il syngas può essere assai eterogenea: si possono effettuare processi di gassificazione a partire da carbone o biomassa oppure processi di reforming a partire da gas naturale. Il potere calorifico della miscela ottenuta dipende sostanzialmente dall' $H_2$  e dal CO presenti in essa.

Dato che lo scopo dell'impianto è quello di produrre una corrente di idrogeno il più puro possibile, a valle dei processi appena elencati è possibile far avvenire la reazione di water gas shift (WGS) e riallocare il potere calorifico incrementando la quantità di  $H_2$  a scapito di quella di CO. Successivamente il flusso andrà incontro ad un processo di rimozione della  $CO_2$  che genera una corrente di syngas quasi completamente formato da idrogeno. Il flusso in uscita dallo stadio di WGS è caratterizzato da una elevata pressione parziale di anidride carbonica (circa 10 bar), quindi è possibile ricorrere a processi di assorbimento fisico per la separazione.

Un esempio di processo ad assorbimento fisico è il processo Selexol<sup>®</sup>, che impiega come solvente fisico una soluzione di esteri dimetilici di glicole polietilenico. Il processo si basa sulla solubilizzazione fisica di grandi quantità di  $CO_2$  all'interno del solvente, che viene poi rigenerato in una serie di camere di flash a pressione decrescente. In questa configurazione non si hanno consumi energetici legati alla rigenerazione, piuttosto sono legati alla compressione della corrente di anidride carbonica che esce ad una pressione inferiore rispetto al caso ad assorbimento chimico.

In un processo di questo tipo l'efficienza di rimozione è condizionata principalmente da due fattori: il grado di conversione del CO raggiunto nei reattori di WGS e la capacità di rimuovere selettivamente la  $CO_2$  dalla corrente di syngas. Con le tecnologie commerciali ad oggi disponibili, l'efficienza di cattura si attesta attorno a valori del 90%.



### 1.4.3 Sistemi ad ossicombustione

Uno dei problemi della separazione della CO<sub>2</sub> dai fumi di combustione è la presenza di grandi quantità di azoto. Nei sistemi ad ossicombustione, l'intento è quello di produrre una portata di ossigeno ad elevata purezza usato come comburente. L'onere energetico dell'impianto viene perciò spostato all'ASU (*Air Separation Unit*), che è appunto la parte del processo che genera la corrente di ossigeno.

La ridottissima presenza di azoto nei fumi di combustione, permette di avere, a valle dei trattamenti convenzionali come SCR (*Selective Catalytic Reduction*), ESP (*ElectroStatic Precipitator*) e FGD (*Flue-Gas Desulfurization*), una corrente di gas quasi esclusivamente composta da anidride carbonica e vapore acqueo. Dopo aver separato la frazione di acqua per semplice condensazione, il flusso di CO<sub>2</sub> può essere compresso ed inviato allo stoccaggio. Le efficienze di rimozione ottenibili sono teoricamente molto elevate, anche superiori al 98%; inoltre la centrale risulterebbe priva di altre emissioni inquinanti in quanto esse rimangono in soluzione nella fase liquida di CO<sub>2</sub> compressa. Tuttavia esistono anche qui problematiche impiantistiche molto rilevanti: l'ASU è un componente che ha pochi margini di miglioramento tecnologico e inoltre soffre moltissimo dell'effetto scala. Gli impianti devono avere taglie elevatissime, ma anche in questo caso si hanno consumi energetici elevati (circa 0.21 kWh per kg di ossigeno puro reso disponibile). Inoltre sia le caldaie nei cicli USC e le turbomacchine nei cicli NGCC devono essere riprogettate perché bisogna predisporre elevate portate di ricircolo per la diluizione per contenere le elevate temperature di fiamma raggiungibili in ossigeno puro.

Il presente lavoro si inserisce nell'ambito delle tecnologie pre-combustione, in quanto verrà analizzato un impianto innovativo che ha come obiettivo la produzione di energia elettrica a partire da gas naturale, passando attraverso la generazione di idrogeno e attuando la cattura della CO<sub>2</sub>.

### 1.4.4 Lo stoccaggio

La seconda fase cruciale della filiera CCS, dopo la cattura, la compressione e la liquefazione della CO<sub>2</sub>, è l'individuazione di opportune e valide soluzioni per lo stoccaggio.

Le principali caratteristiche che i sistemi di stoccaggio dovrebbero presentare sono:

- Costi di ricerca, accesso, controllo e manutenzione contenuti.

- Stabilità del sito di stoccaggio per tempi geologici in modo da evitare ri-emissioni in atmosfera.
- Possibilità di avere una redditività del sistema.

Di seguito verranno analizzate brevemente le soluzioni più promettenti per lo stoccaggio, su cui si sta concentrando la ricerca.

#### 1.4.4.1 Stoccaggio geologico

L'accumulo di CO<sub>2</sub> negli strati sotterranei più profondi della crosta terrestre è un processo che avviene già di per sé in natura. Il sottosuolo è la più grande riserva di carbonio sulla Terra, dove si trova in forma di carbone, petrolio, gas naturale, scisti e carbonati, una classe di rocce. Lo stoccaggio geologico della CO<sub>2</sub> è avvenuto per centinaia di milioni di anni come processo naturale sulla Terra. Questo ha permesso di accumulare l'anidride carbonica proveniente dall'attività biologica, vulcanica, chimica tra le rocce e i fluidi presenti sulla superficie terrestre.

Si può quindi pensare di creare dei depositi artificiali di CO<sub>2</sub> iniettando il flusso liquefatto, proveniente dalle operazioni di cattura, in siti geologicamente simili a quelli dove avviene l'assorbimento e la sedimentazione naturale.

Le opzioni disponibili per questo tipo di stoccaggio sono diverse (Figura 1.11).

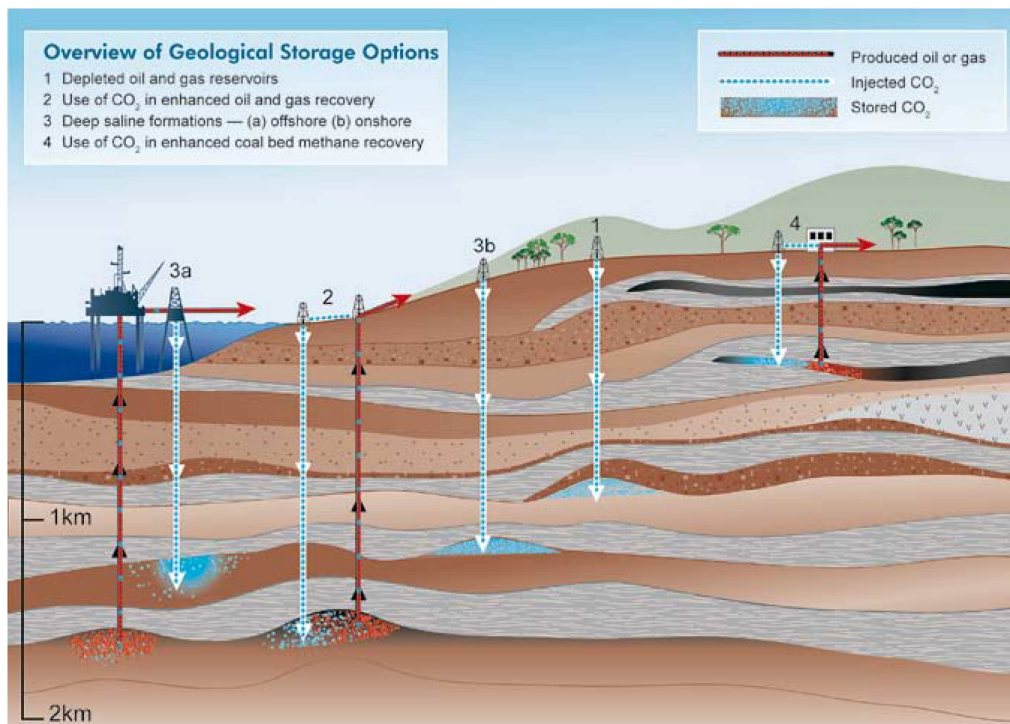


Figura 1.11 Opzioni di stoccaggio geologico per la CO<sub>2</sub>, [5].

La soluzione più redditizia in questo ambito è quella definita EOR (*Enhanced Oil Recovery*): l'iniezione di un flusso di CO<sub>2</sub> in giacimenti petroliferi da una parte porta ad una pressurizzazione ulteriore del pozzo, dall'altra una parte della stessa si discioglie nel petrolio rendendolo più fluido e favorendone l'estrazione. Solo negli USA ci sono più di 70 progetti EOR che iniettano più di 30 milioni di tonnellate all'anno di CO<sub>2</sub> in giacimenti attivi di petrolio. L'anidride carbonica è poi separata dal petrolio, ricompresa e re-iniettata nel pozzo.

Il giacimento, una volta esaurito, ha inoltre ottime caratteristiche geologiche per consentire lo stoccaggio permanente di grandi quantità di CO<sub>2</sub>. Questa rappresenta un'altra valida soluzione al problema dell'individuazioni di siti adatti. In totale la capacità di stoccaggio è stimata tra 675 e 900 miliardi di tonnellate, sufficiente per contenere la totalità della CO<sub>2</sub> prodotta dall'uomo per oltre 30 anni.

Un'altra soluzione può essere quella di sfruttare gli acquiferi salini: sono formazioni rocciose, in genere a profondità comprese tra 800 e 1000 metri, sature d'acqua in cui risultano disciolte grandi quantità di sali. Al di sopra di queste formazioni, generalmente si trova uno strato di roccia impermeabile, denominata *caprock*, e sono caratterizzati da una elevata stabilità geologica. Hanno però una buona permeabilità alla CO<sub>2</sub> che può quindi essere immessa nel bacino. La capacità di stoccaggio degli acquiferi è stata stimata intorno ai 1000 miliardi di tonnellate.

Altre valide soluzioni sono i sistemi ECBM (*Enhanced Coal Bed Methane*) che sfruttano le ottime caratteristiche di affinità tra la CO<sub>2</sub> e il carbone, e il sequestro minerale. Nel primo caso si ipotizza che iniettando un flusso di CO<sub>2</sub> in vene carbonifere non sfruttabili economicamente, essa possa muoversi tra le fessure e venire assorbita dal carbone favorendo il rilascio di sostanze gassose come il metano. Nel secondo caso invece l'anidride carbonica viene fatta reagire con un materiale contenente un ossido minerale in modo da formare il corrispondente carbonato. Tipicamente questi ossidi sono silicati naturali.

#### **1.4.4.2 Stoccaggio oceanico**

I mari e gli oceani sono degli assorbitori naturali di anidride carbonica: l'equilibrio tra gli strati marini superficiali e l'atmosfera determina, ogni anno, l'assorbimento di circa 7 miliardi di tonnellate di CO<sub>2</sub> generata da attività antropiche. Questo ha causato un progressivo aumento della concentrazione di anidride carbonica disciolta ed una conseguente diminuzione del pH: l'acqua marina tende perciò ad acidificarsi.

Sono state prese in considerazione varie tecnologie per incrementare la capacità di stoccaggio degli oceani (Figura 1.12).

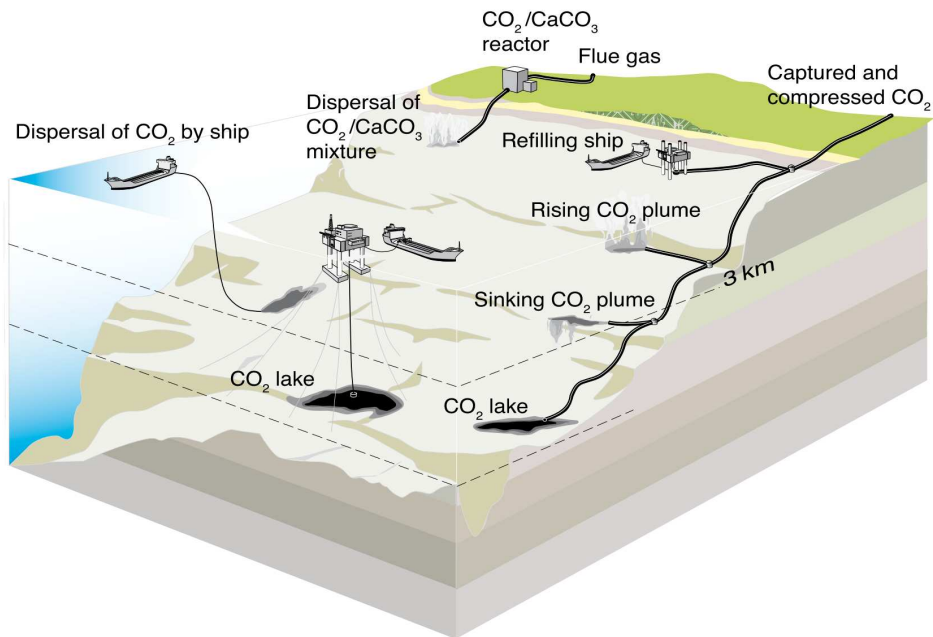


Figura 1.12 Illustrazione di alcune tecniche di stoccaggio oceanico, [5].

Una classe di opzioni riguarda lo stoccaggio di flussi di anidride carbonica, relativamente pura, che proviene da processi di cattura e compressione. Questa  $\text{CO}_2$  può essere trasportata a bordo di apposite navi e iniettata direttamente nell'oceano oppure depositata sul fondale marino. Questi laghi di  $\text{CO}_2$  devono essere posti a profondità superiori ai 3000 metri, dove le elevate pressioni fanno sì che la  $\text{CO}_2$  sia più densa dell'acqua marina.

Sebbene gli oceani risultano avere capacità di stoccaggio pressoché illimitate, hanno una problematica non trascurabile: la soluzione di confinamento sarebbe temporanea. Col passare dei secoli i moti diffusivi dovuti ad una situazione di non equilibrio tra le zone dei laghi e quelle circostanti, farebbero risalire la  $\text{CO}_2$  in superficie. Secondo alcuni modelli nell'arco di alcuni millenni le concentrazioni di anidride carbonica in atmosfera non verrebbero influenzate da questo tipo di stoccaggio che non è perciò visto come una soluzione a lungo termine.

## 2 Tecnologie di processo

### 2.1 Sorption Enhanced Steam Methane Reforming

Usando l'espressione *Sorption Enhanced* ci si riferisce a tutti quei processi chimici in cui si sfrutta l'assorbimento o adsorbimento, di uno o più prodotti di reazione, in modo che la loro rimozione dalla fase gassosa possa favorire l'avanzamento di reazione così da ottenere una conversione più spinta dei reagenti.

Nel caso particolare del processo di reforming, l'anidride carbonica che viene a formarsi con la reazione di shift può essere rimossa selettivamente attraverso opportuni tipi di solidi: in questo modo le reazioni di reforming e shift non sono più soggette ai normali vincoli posti dall'equilibrio termodinamico e risultano favorite anche a temperature altrimenti non adeguate a una buona conversione. Nello stesso reattore è possibile far avvenire anche le reazioni di shift e ottenere in un unico stadio, operante alle solite condizioni operative, una corrente di idrogeno contenente una minima frazione di impurità (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>). La reazione di cattura che avviene tra un appropriato sorbente solido (rappresentato per comodità dalla lettera S) e l'anidride carbonica risulta:



Dato che il sorbente viene effettivamente consumato nella reazione di cattura, l'intero processo risulta essere un'operazione dinamica. Per questo motivo è richiesto uno stadio di rigenerazione del sorbente.

Il processo SE-SMR consente di approntare una notevole semplificazione impiantistica al processo classico di reforming per la produzione di idrogeno con purezza superiore a 95%. Non risultano più necessari i reattori di shift e le sezioni di purificazione; inoltre, durante la fase di rigenerazione del sorbente, è possibile ottenere un flusso di anidride carbonica ad elevata purezza che può essere compresso, liquefatto e inviato ai depositi di stoccaggio. In questo senso il processo SE-SMR si inserisce alla perfezione nel contesto della generazione elettrica senza emissioni di CO<sub>2</sub> con tecniche di cattura pre-combustione.

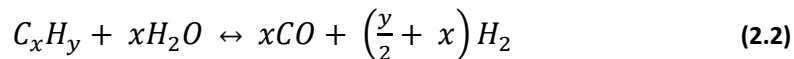
Prima di entrare nel merito dell'analisi di questo processo è bene fare una breve introduzione sul processo standard di reforming in modo da capirne le

modalità operative e le principali limitazioni che possono essere superate passando alla modalità SE-SMR.

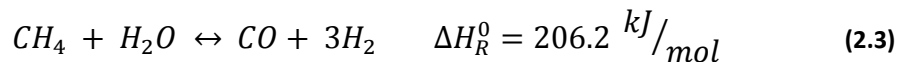
### 2.1.1 Il processo standard di reforming

La produzione di idrogeno attraverso il processo di reforming ha raggiunto la maturità tecnologica e la sua precisa e completa descrizione può essere trovata ampiamente e facilmente in letteratura. Viene di seguito discusso brevemente il processo standard in modo da poter identificare le principali limitazioni che il processo con aggiunta di sorbente permette di eliminare o almeno mitigare.

Prendendo come combustibile di partenza il gas naturale, la reazione generale di reforming, che porta alla decomposizione degli idrocarburi tramite l'impiego di vapor d'acqua, risulta essere:

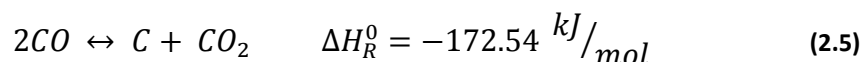
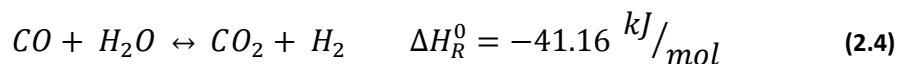


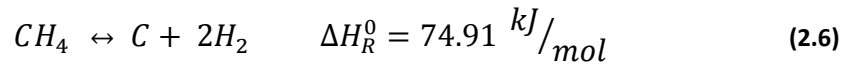
In particolare la reazione di reforming per il metano è descritta dall'equazione:



Come si può notare guardando l'entalpia di formazione standard, la reazione risulta essere fortemente endotermica; il calore richiesto può essere fornito, ad esempio, attraverso un apporto esterno oppure attraverso l'ossidazione di una parte del metano alimentato. Questa distinzione, come vedremo brevemente in seguito, porta alla concezione di due differenti tecnologie per la realizzazione del processo.

Altre reazioni importanti che avvengono all'interno del processo di reforming sono la reazione detta di water gas shift (2.4) e la reazione di Boudouard (2.5) che, insieme alla reazione di decomposizione del metano (2.6), è la principale responsabile della formazione di nero fumo:





Le reazioni coinvolte nel processo di reforming non sono mai del tutto complete, cioè non risultano mai spostate verso una delle due possibili direzioni; piuttosto tendono a raggiungere una condizione di equilibrio tra prodotti e reagenti in base alla temperatura a cui avviene il processo.

Dato che le reazioni avvengono tutte in fase gassosa omogenea, l'equilibrio può essere espresso attraverso la costante di equilibrio  $K_{eq}$ , funzione del  $\Delta G_R^0$ , a sua volta funzione della temperatura, e che assume la seguente forma analitica:

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^0}{RT}\right) \quad (2.7)$$

Il valore di  $K_{eq}$  indica il limite termodinamico a cui la reazione può arrivare ad una data condizione di temperatura. Essendo dipendente da una funzione di stato, questo valore è svincolato dalle condizioni di esercizio del processo, dipende solo dalla temperatura. Fissato questo valore esiste un solo valore di  $K_{eq}$  per la reazione in esame.

Il grado di avanzamento della reazione è invece determinato dal valore della costante di equilibrio dei prodotti  $K_p$ . Questo valore invece non dipende da nessuna funzione di stato ed è il risultato delle altre condizioni operative del sistema quali il numero di moli alimentate per ciascun componente, le moli totali e la pressione. Per le reazioni di reforming (2.3) e di shift (2.4), le  $K_p$  hanno la seguente espressione analitica:

$$K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} = \frac{x_{CO} \cdot x_{H_2}^3}{x_{CH_4} \cdot x_{H_2O}} \cdot P_{TOT}^2 = \frac{n_{CO} \cdot n_{H_2}^3}{n_{CH_4} \cdot n_{H_2O}} \cdot \left(\frac{P_{TOT}}{n_{TOT}}\right)^2 \quad (2.8)$$

$$K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} = \frac{x_{CO_2} \cdot x_{H_2}}{x_{CO} \cdot x_{H_2O}} = \frac{n_{CO_2} \cdot n_{H_2}}{n_{CO} \cdot n_{H_2O}} \quad (2.9)$$

Per essere rigorosi, dato che nella realtà non si ha a che fare con gas ideali, per il calcolo della  $K_p$  andrebbero usate le fugacità al posto delle pressioni parziali, soprattutto quando le pressioni totali superano i 10 bar. L'utilizzo delle pressioni parziali porta comunque a calcoli sufficientemente accurati. Inoltre, l'impiego dell'ipotesi di gas ideale permette di scrivere la  $K_p$  nell'ultima forma, in cui sono esplicitate le moli alimentate al reattore.

Il confronto tra il valore di  $K_{eq}$  e  $K_p$  permette di capire di quanto la reazione sia distante dall'equilibrio termodinamico, e in che direzione si evolverà la stessa in base alla sua esotermicità o endotermicità.

La dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura può essere espressa attraverso la generica equazione (2.10), derivata dall'integrazione dell'equazione di Van't Hoff:

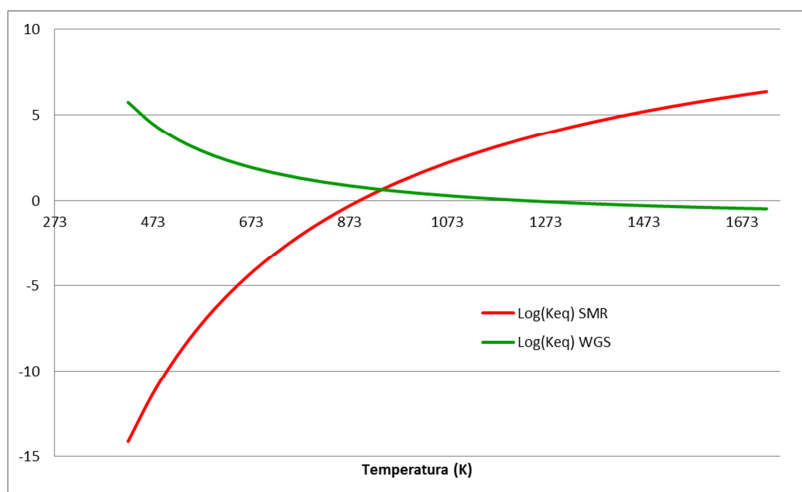
$$\log K_{eq} = A + \frac{B}{T} + C \cdot \log T + D \cdot T + E \cdot T^2 \quad (2.10)$$

T indica la temperatura espressa in Kelvin, mentre le costanti variano a seconda della reazione. Nella Tabella 2.1 vengono riportate quelle relative alle principali reazioni che avvengono nel processo di reforming.

**Tabella 2.1** Valori dei coefficienti necessari per il calcolo delle costanti di equilibrio per alcune reazioni coinvolte nei processi di reforming. Per la reazione di Boudouard i valori sono tabulati considerando la reazione inversa, [6].

	SMR	WGS	CH <sub>4</sub> decomp.	Boudouard
<b>A</b>	-18.982	-8.001	-21.617	2.220
<b>B</b>	-9520.569	2456.620	-2875.500	-8709.775
<b>C</b>	10.910	1.984	9.506	2.495
<b>D</b>	-3.196E-03	-3.329E-04	-3.694E-03	-6.399E-04
<b>E</b>	3.632E-07	5.633E-08	5.234E-07	5.280E-08

Utilizzando i valori riportati nella precedente tabella è possibile calcolare l'andamento delle costanti di equilibrio per le reazioni di reforming e di shift.



**Figura 2.1** Andamento delle costanti di equilibrio per le reazioni di reforming e di shift in funzione della temperatura, [6].



Osservando il grafico di Figura 2.1 si può notare come la reazione di reforming, a causa della sua natura fortemente endotermica, sia favorita alle elevate temperature; viceversa la reazione di shift, debolmente esotermica, risulta inibita con l'aumentare della temperatura. Il valore della temperatura è perciò un parametro fondamentale per regolare sia la termodinamica che la cinetica del processo.

L'altro parametro che può influenzare il processo è la pressione. Facendo riferimento alle equazioni (2.8) e (2.9) si può osservare come la pressione condizioni solo l'andamento della reazione di reforming. Questo avviene perché la reazione di reforming porta ad un aumento del numero di moli, mentre la reazione di shift è equimolare.

### 2.1.1.1 Il processo FTR

Nel processo FTR (*Fired Tubular Reforming*) il calore necessario per far avvenire la reazione endotermica di reforming è fornito attraverso una fornace, all'interno della quale passano dei tubi in cui viene alimentata la corrente di gas naturale miscelata con vapore d'acqua.

La Figura 2.2 riporta un possibile schema di impianto FTR con reattore WGS ad alta temperatura e successiva sezione di purificazione della corrente di idrogeno.

Il gas naturale alimentato (1) serve sia per il processo di reforming (2), sia per alimentare in parte la fornace (3). La portata principale viene pre-riscaldata e depurata dallo zolfo (4), miscelata con vapore d'acqua ad alta temperatura per raggiungere il valore ottimale del rapporto S/C (Steam to carbon), inviata ad un reattore di pre-reforming adiabatico e infine al reattore di reforming vero e proprio.

A seconda della zona di estrazione ci possono essere frazioni più o meno significative di paraffine più pesanti e olefine nel gas naturale. Siccome queste componenti mostrano una spiccata tendenza a formare nero fumo è utile predisporre un reattore di pre-reforming adiabatico in cui far avvenire la reazione di reforming generica, quella di shift e quella di metanazione in modo da rompere le catene di idrocarburi più complesse.

Come accennato, il calore per vincere l'endotermicità della reazione viene fornito in parte dall'ossidazione gas naturale, per il resto dall'ossidazione della portata di *off-gas* (15) provenienti dal reattore PSA (*Pressure Swing Adsorption*).

Il processo di reforming avviene ad una temperatura di circa 900°C, successivamente avviene un raffreddamento del syngas fino a 330°C (10) con produzione associata di vapore di media pressione.

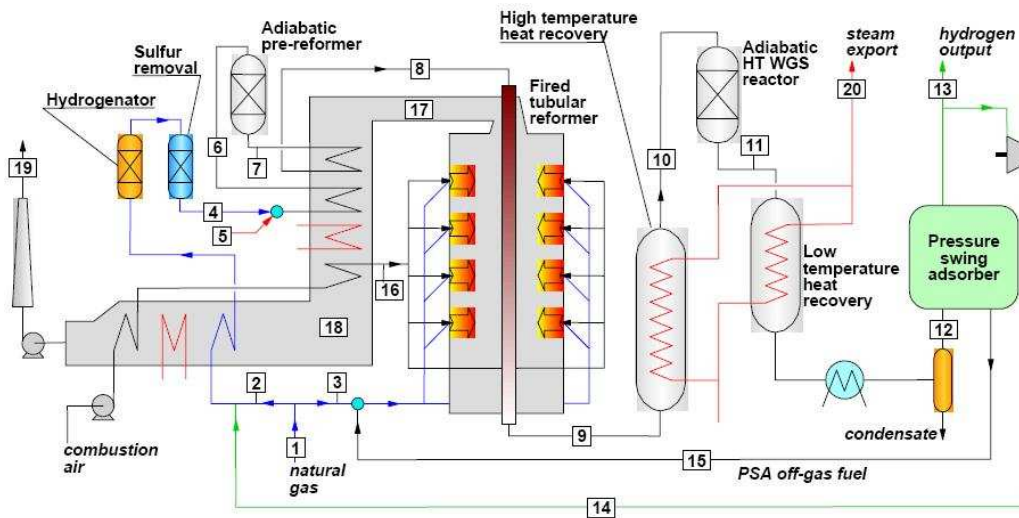


Figura 2.2 Schema di impianto per la produzione di idrogeno basato sul processo FTR, [7].

Dato che in uscita dal reforming la corrente contiene ancora una significativa quantità di CO, a valle del raffreddamento è prevista una sezione di WGS ad alta temperatura in un reattore adiabatico per spingerne la conversione.

L'esotermicità della reazione di shift porta ad un riscaldamento della corrente di syngas, per questo motivo all'uscita del reattore è previsto un ulteriore recupero termico con produzione di vapore di media pressione. La possibilità di recuperare calore per produrre vapore è molto importante ai fine dell'integrazione e autosostentamento del processo.

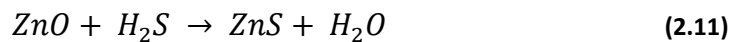
Siccome a valle dei processi appena descritti, e dopo aver condensato e separato l'acqua, il syngas contiene solo il 75% di idrogeno è necessario far seguire una sezione di purificazione a letti fissi adsorbenti con rigenerazione di tipo PSA. Questo permette di ottenere una corrente di idrogeno ad elevata purezza, infatti mediamente la corrente ha un contenuto di H<sub>2</sub> pari a 99.95% con solo lo 0.05% di metano non convertito.

Sebbene la reazione di reforming avvenga ad elevate temperature, per favorire le cinetiche chimiche, nel processo FTR vengono impiegati dei catalizzatori a base di nickel. Tipicamente il catalizzatore è disperso su un supporto che può essere costituito da ossido di alluminio, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in fase α, oppure da ossidi misti di magnesio e alluminio caratterizzati da una struttura cristallina cubica.

L'attività del catalizzatore è fortemente limitata dalla eventuale presenza, nella corrente di gas naturale alimentata, di composti solforati e di metalli pesanti quali arsenico, rame, vanadio e piombo. Questi elementi si comportano come

dei veleni nei confronti della fase attiva del catalizzatore, anche se presenti solo in piccole quantità.

Il gas naturale contiene al suo interno dei composti dello zolfo quali l' $H_2S$ , il COS, i tiofeni e i mercaptani. Siccome i valori soglia accettati nel reattore di reforming sono di circa 10 ppb, è necessario operare una opportuna rimozione dei composti solforati. Il processo si svolge in due fasi: per prima cosa il COS, i mercaptani e i tiofeni sono idrogenati e trasformati in acido solfidrico; successivamente questo viene adsorbito in letti fissi con matrice a base di ossido di zinco secondo la reazione:



Lo zolfo viene adsorbito sul letto fisso attraverso un processo chimico, formando quindi legami forti con lo zinco metallico, rendendo la rigenerazione energeticamente dispendiosa. Risulta perciò più economico sostituire il letto una volta che questo è giunto a saturazione. Questo discorso vale solo nel caso in cui i composti solforati siano limitati all'interno del gas naturale alimentato, altrimenti serve predisporre sistemi preventivi, ad assorbimento chimico o fisico, per lavare la corrente gassosa prima del letto a base di ossido di zinco.

Il calore necessario sia per far avvenire la reazione di reforming sia per incrementare la temperatura della corrente gassosa, viene generato mediante combustione all'interno di una apposita fornace in cui sono posizionati i tubi del reattore. Le posizioni dei bruciatori e la disposizione dei tubi possono essere differenti però due caratteristiche vengono riscontrate in ogni tipo di configurazione: il calore dei gas combustibili viene usato anche per far avvenire il pre-reforming, per preriscaldare i reagenti e per generare vapore di media o alta pressione; il layout dell'impianto è fatto in modo da garantire che il flusso di calore trasferito ai reagenti sia il più omogeneo possibile.

Il controllo delle temperature del materiale con cui sono fatti i tubi dipende, oltre che dalla uniformità del flusso termico, da un opportuno sistema di distribuzione che permette di avere la medesima perdita di carico a cavallo di ogni tubo. Se il sistema di distribuzione è progettato correttamente (operazione non banale dato che i tubi nella fornace possono essere anche più di cento) e le perdite di carico sono le stesse, si avrà, per ogni tubo, la medesima portata di reagenti. Ad esempio, se il grado di vuoto risulta minore in un tubo si avranno perdite di carico maggiori e di conseguenza una minor portata elaborata: nell'ipotesi che il calore fornito esternamente non varia, una parte di esso non servirà più a sostenere la reazione (i reagenti nel tubo sono infatti diminuiti) ma porterà ad un riscaldamento del materiale del tubo con il rischio di andare incontro a rotture. Il grado di vuoto viene controllato

prevalentemente in due modi: si pesa il catalizzatore prima di alloggiarlo nel tubo e si misura la perdita di carico a cavallo di ogni singolo tubo prima di avviare l'impianto (tipici valori di perdite di carico sono 0.15-0.5 MPa).

Passiamo ora ad analizzare brevemente le condizioni operative del processo. Come evidenziato precedentemente, elevate pressioni influenzano negativamente l'avanzamento della reazione di reforming, tuttavia gli impianti commerciali operano a elevate pressioni (tipicamente a valori di 30 bar o superiori) fondamentalmente per due ragioni:

- Elevate pressioni permettono di contenere i volumi dei reattori se le portate elaborate sono significative. Di conseguenza i costi impiantistici tendono a diminuire.
- Siccome molti processi che richiedono l'impiego di idrogeno avvengono a pressioni elevate, risulta energeticamente meno dispendioso comprimere il gas naturale, in ingresso all'impianto, a bassa temperatura piuttosto che l'idrogeno in uscita dal processo ad una temperatura maggiore.

Per constatare l'effetto negativo della pressione, si può far riferimento alla Figura 2.3. Ad una pressione di 30 bar e con una quantità stechiometrica di vapore d'acqua, per raggiungere valori accettabili di conversione bisognerebbe lavorare a temperature superiori ai 1400 K, assolutamente non compatibili con la resistenza dei materiali metallici impiegati per i tubi del reattore di reforming.

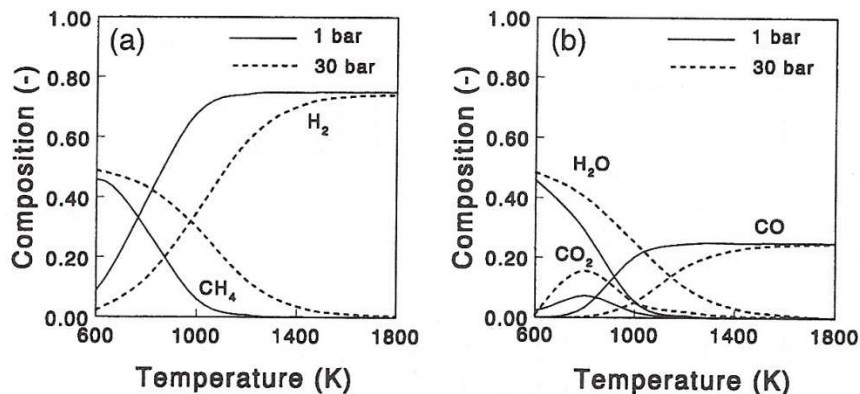


Figura 2.3 Effetto della temperatura e della pressione sulla composizione di equilibrio del syngas in un reattore FTR, [8].

Guardando l'espressione della  $K_p$  per la reazione di reforming (2.8), si osserva come per ridurre al minimo la frazione di metano non convertita si può agire sul rapporto S/C, incrementandolo rispetto al valore stechiometrico così che il metano risulti il reagente in difetto.

La Figura 2.4 evidenzia l'effetto benefico dell'incremento del rapporto S/C: a parità di temperatura operativa, se la quantità di vapore cresce, aumenta di conseguenza la frazione convertita di metano. Tuttavia per ragioni economiche il valore S/C non può crescere indefinitamente, valori tipici si attestano interni all'intervallo 3÷5.

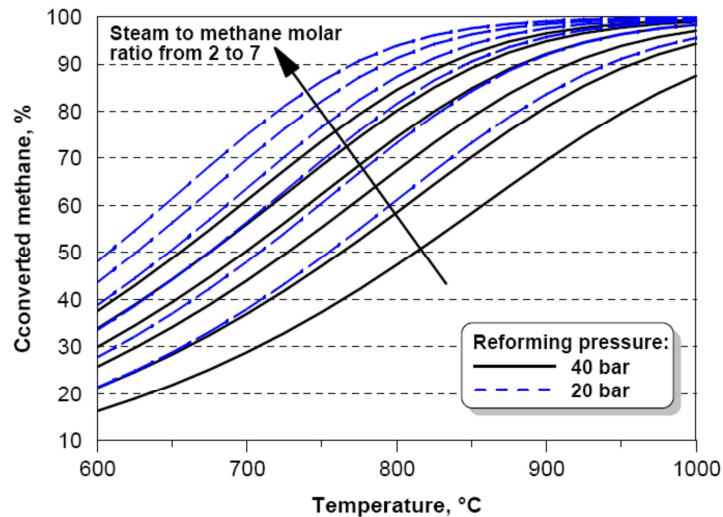
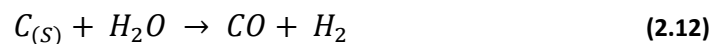


Figura 2.4 Effetto del rapporto S/C sulla conversione di metano in funzione di temperatura e pressione, [7].

Il vapore in eccesso adempie anche ad un compito fondamentale: ridurre la formazione di nero fumo. La reazione che governa il consumo di carbonio solido è:



Le particelle di carbonio che vengono a formarsi, dapprima si depositano sulla superficie del catalizzatore impedendo ai reagenti di raggiungere i siti attivi e, successivamente, possono dar vita ad agglomerati filamentosi che occludono il tubo riducendone drasticamente il grado di vuoto. Gli effetti negativi sono due: le reazioni raggiungono un grado di conversione inferiore perché il catalizzatore perde parte della sua attività e nei tubi passa meno portata. La conseguenza più grave è il progressivo surriscaldamento del tubo. Il fenomeno ha inoltre la sfavorevole caratteristica di autoesaltarsi, in quanto la reazione di decomposizione del metano (2.6) è endotermica, quindi risulta via via favorita dall'incremento di temperatura.

Con riferimento sempre alla reazione (2.6), la costante dei prodotti può essere scritta nel modo seguente, considerando pari a 1 la pressione parziale del carbonio solido:

$$K_p = \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}} \quad (2.13)$$

Questo valore deve essere poi confrontato con il valore della costante di equilibrio, funzione della temperatura:

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^0}{RT}\right) \quad (2.14)$$

In Figura 2.5 è diagrammata la costante di equilibrio: per un determinato valore di temperatura, se  $K_p$  risulta essere inferiore a  $K_{eq}$  il sistema si sposta verso l'equilibrio dando luogo alla formazione di nero fumo.

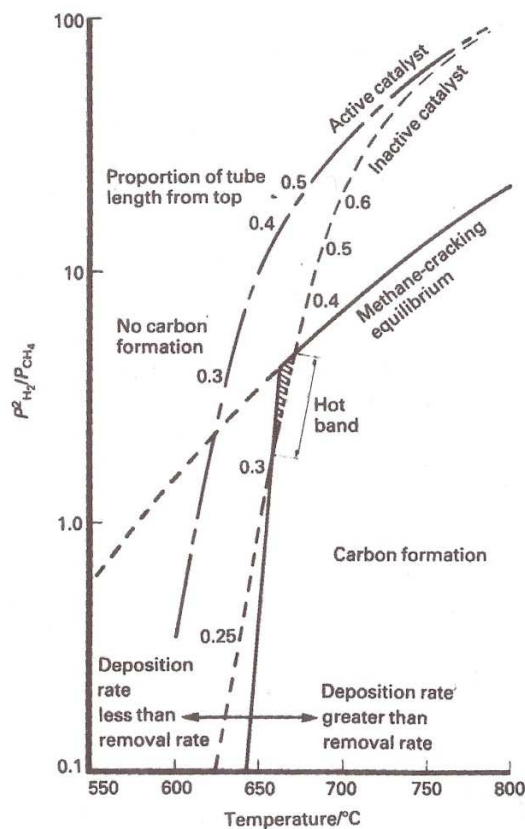


Figura 2.5 Equilibrio della reazione di decomposizione del metano in funzione della temperatura, [9].

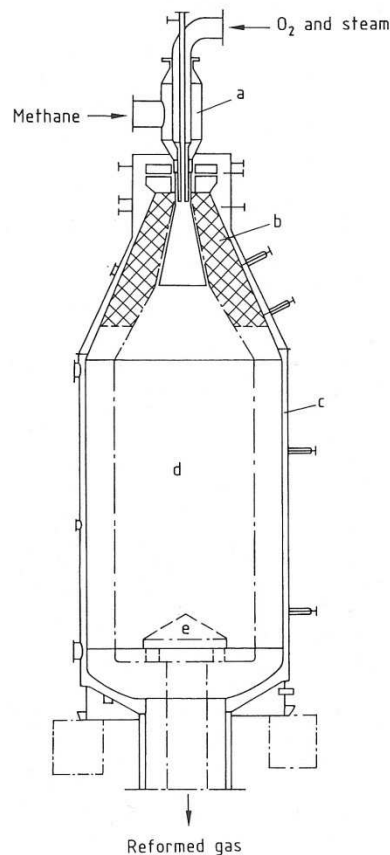
Esiste poi un punto dove la curva di equilibrio della reazione diventa quasi verticale in quanto nel sistema intervengono delle reazioni che, a basse temperature, determinano una velocità di rimozione del nero fumo che viene a formarsi superiore alla velocità di deposizione. In assenza di un catalizzatore le reazioni endotermiche non riuscirebbero ad assorbire opportunamente tutto il calore fornito, portando ad un incremento di temperatura a cui è associato il rischio di entrare nella zona in cui la velocità di deposizione del carbonio è maggiore della velocità di rimozione. I reagenti, per questo motivo, non sono mai alimentati a temperature superiori ai 550°C. Infine il grafico di Figura 2.5 mette in evidenza l'importanza dell'attività del catalizzatore: a seguito dell'avanzamento della reazione e dell'incremento sensibile di temperatura si tende a passare nella zona superiore alla linea di equilibrio che rappresenta la decomposizione del metano. Tuttavia può succedere di attraversare la cosiddetta *hot band* in cui il catalizzatore risulta inibito e la temperatura è sufficientemente elevata per promuovere la formazione di nero fumo. Un dosaggio opportuno di vapore permette quindi di prevenire questo problema favorendo la reazione di consumo del carbonio solido (2.12).

### 2.1.1.2 Il processo ATR

Nel processo ATR (*Auto Thermal Reforming*), il calore necessario per la reazione deriva dalla combustione di una parte del gas naturale con dell'ossigeno ad elevata purezza (in alcuni casi anche aria), contenuto nella carica iniziale di reagenti. In questo modo una parte del gas naturale si ossida generando il calore necessario affinché la restante parte dei reagenti possa essere trasformata in syngas.

L'impiego di ossigeno ad elevata purezza, per la combustione, è giustificabile per due diversi importanti motivi: l'azoto presente nell'aria si comporta da inerte, quindi a parità di temperatura operativa serve incrementare la spesa energetica in quanto si deve riscaldare un componente non direttamente coinvolto nelle reazioni; inoltre, se il fine del processo è quello di produrre idrogeno puro, l'azoto andrebbe rimosso dalla corrente di syngas attraverso processi complessi ed energeticamente dispendiosi. La corrente di ossigeno puro è, per elevate taglie di impianto, ottenuta attraverso l'impiego di un ASU.

La Figura 2.6 mostra una rappresentazione schematica di un reattore ATR. Dato che l'interno del reattore è refrattariato e dotato di un sistema di raffreddamento, le reazioni di reforming possono avvenire a temperature superiori rispetto al caso FTR: questo rappresenta il principale vantaggio dell'impianto. Il limite posto in questo caso è la temperatura alla quale il catalizzatore (uguale a quello del processo FTR) sinterizza, tipicamente tra i 1000°C e i 1200°C.



**Figura 2.6** Schema di impianto di un reattore ATR. a) bruciatore, b) materiale refrattario, c) refrigerante, d) catalizzatore, e) griglia di supporto, [6].

Date le elevate temperature operative, a pari grado di conversione da raggiungere, è possibile utilizzare un minor rapporto S/C, tipicamente variabile nell'intervallo 1÷2. Questo consente di avere un buon risparmio energetico in termini di vapore da fornire al processo. Per quanto riguarda invece il rapporto tra ossigeno e metano si sceglie tipicamente un valore di circa 0.6 in modo da avere il calore opportuno per far avvenire la reazione.

La scelta tra il processo FTR e ATR è puramente legata ad una questione di taglia dell'impianto: siccome serve generare una corrente di ossigeno puro, al processo ATR è associato un impianto ASU. Per sfruttare appieno gli effetti scala di cui beneficia l'ASU è perciò necessario raggiungere taglie impiantistiche molto elevate (sopra i 250000 Nm<sup>3</sup>/giorno), per impianti di taglia inferiore si usa al contrario il processo FTR.



### 2.1.1.3 Il processo di water gas shift

All'interno del reattore di reforming vero e proprio avviene già in parte la reazione di water gas shift (2.4), tuttavia per spingere al massimo la produzione di idrogeno, se richiesto negli usi finali del prodotto, si può predisporre uno stadio dedicato per la reazione di conversione del CO.

La reazione è debolmente esotermica quindi, come si può notare dal grafico di Figura 2.1, la conversione dei reagenti risulta sfavorita ad elevate temperature. Per ovviare a tale problema è necessario ricorrere ad opportuni catalizzatori per garantire cinetiche rapide alle basse temperature. La pressione, invece, non risulta essere influente in quanto la reazione di shift è equimolare.

Le tipologie di catalizzatori impiegati nel processo di WGS sono due, in base alla temperatura operativa del reattore: i primi sono ossidi misti di ferro e cromo e operano a temperature comprese tra 380÷450°C, mentre i secondi sono a base di rame, zinco e allumina e operano a temperature inferiori, 180÷250°C. sebbene dal punto di vista termodinamico sia meglio far avvenire la reazione alla temperatura più bassa possibile, nella pratica il processo è suddiviso in due reattori il primo ad alta temperatura e il secondo a bassa. Il motivo di questo risiede nell'esotermicità della reazione: dato che il syngas in uscita dal reformer contiene un'elevata frazione di CO, la reazione di shift procede velocemente provocando un incremento di temperatura (nell'ipotesi di reattore adiabatico) che danneggerebbe i catalizzatori a base di rame e zinco. Nel reattore adiabatico ad elevata temperatura avviene quindi una prima parte della conversione poi, il syngas va incontro ad un raffreddamento e successivamente entra nel reattore a bassa temperatura, anch'esso adiabatico. Il catalizzatore di alta temperatura svolge anche un'altra funzione importante: trattiene i composti solforati sulla sua superficie senza particolari problemi di disattivazione. In questo modo non si avvelena il catalizzatore di bassa temperatura che, al contrario, è molto sensibile alla presenza di composti contenenti zolfo e andrebbe incontro a disattivazione (devono essere inferiori a 0.1 ppm).

La Figura 2.7 riporta la percentuale di CO presente nel syngas in funzione della temperatura. Quando viene raggiunto l'equilibrio ad elevata temperatura si ha il quench e il passaggio al reattore di bassa temperatura:

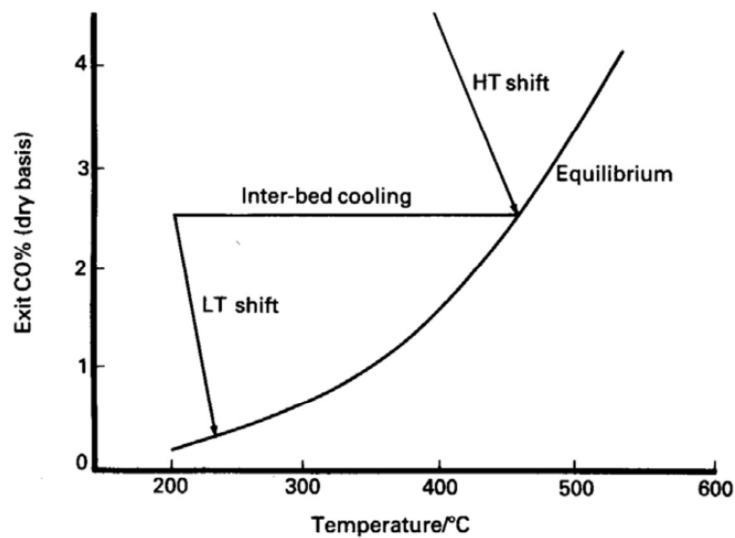


Figura 2.7 Andamento della reazione di shift in funzione della temperatura, [9].

A seguito del processo di shift il syngas è composto prevalentemente da idrogeno e da anidride carbonica. Sia che lo scopo del processo è quello di produrre idrogeno puro, sia che è la produzione di energia elettrica con cattura della CO<sub>2</sub>, la corrente di gas deve andare incontro ad uno stadio di rimozione dell'anidride carbonica. La seconda opzione rientra nelle tecniche di cattura pre-combustione. Per la purificazione esistono diversi metodi in base alle specifiche richieste. Una possibilità è quella di rimuovere la CO<sub>2</sub> ricorrendo ad un processo di assorbimento chimico a base di ammine. Il composto formato tra ammina e CO<sub>2</sub> è poi decomposto in uno stadio di stripping attraverso del vapore. Questo stadio permette di rigenerare il solvente per un nuovo ciclo di purificazione e generare una corrente di CO<sub>2</sub> pronta per la compressione e stoccaggio. Un'altra opzione per ottenere una corrente di H<sub>2</sub> estremamente pura è, come già accennato, il PSA. Il processo consiste in una serie di letti fissi contenenti setacci molecolari, a base di gel di silice, carboni attivi o zeoliti, che permettono di ottenere continuamente una corrente purificata e una di gas esausti caratterizzati da composizione costante. L'adsorbimento avviene ad elevata pressione e ad una temperatura prossima a quella dell'ambiente mentre la rigenerazione avviene per abbassamento significativo della pressione. La concentrazione dell'idrogeno nella corrente pura è superiore al 99.9%, mentre nell'altra corrente si ha la CO<sub>2</sub> e gli incondensabili rimanenti.

L'analisi dei processi di separazione della CO<sub>2</sub> dal syngas per le tecniche di cattura pre-combustione non è oggetto di questo lavoro, si rimanda a testi più specifici per una visione completa.

## 2.1.2 Basi teoriche del processo SE-SMR

In un sistema tradizionale di reforming le principali reazioni coinvolte sono quella di steam reforming (2.3) e quella di water gas shift (2.4), le cui costanti di equilibrio hanno un andamento opposto al variare della temperatura in quanto la prima reazione è endotermica, mentre la seconda è esotermica (Figura 2.1). La reazione di reforming, in particolare, risulta fortemente sfavorita alle basse temperature, quindi la conversione di metano non può essere completa.

Come accennato all'inizio del capitolo, per contenere la spesa energetica riducendo le temperature, si può pensare di rimuovere un prodotto della reazione, in particolare l'anidride carbonica. Una prima analisi riguardante la possibilità di rimuovere la CO<sub>2</sub> dalla fase gassosa per incrementare il grado di conversione del metano, può essere fatta ricavando dall'equazione (2.9) la frazione molare di CO e poi sostituendola nell'equazione (2.8) per ricavare la frazione di idrogeno:

$$x_{CO} = \frac{x_{CO_2} \cdot x_{H_2}}{K_{WGS} \cdot x_{H_2O}} \quad (2.15)$$

$$x_{H_2} = \frac{(K_{SMR} \cdot K_{WGS})^{0,25} \cdot x_{CH_4}^{0,25} \cdot x_{H_2O}^{0,5}}{P_{TOT}^{0,5} \cdot x_{CO_2}^{0,25}} \quad (2.16)$$

Osservando l'equazione (2.16) si nota come, a pari condizioni operative (temperatura e pressione), si possa incrementare la frazione molare di idrogeno prodotto riducendo la frazione molare di CO<sub>2</sub> dalla fase gassosa.

La Figura 2.8 e la Figura 2.9 mostrano alcuni risultati ottenuti da un'analisi sulla conversione di metano in un reattore operante con un rapporto S/C pari a 6 e temperatura e pressione pari a 450°C e 4.46 bar rispettivamente.

La conversione del metano può essere molto elevata anche a temperature significativamente inferiori a quelle usate nel processo standard e operando il reattore in sovra-pressione. Al limite, per una rimozione completa della CO<sub>2</sub>, la conversione del metano risulta 100%, valore assolutamente irraggiungibile, anche solo teoricamente, per un processo classico di reforming poiché limitato dall'equilibrio chimico.

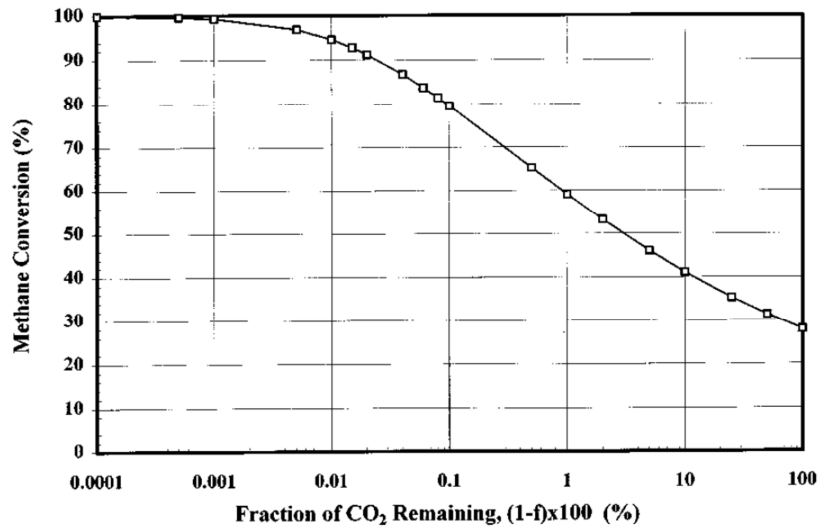


Figura 2.8 Grado di conversione del metano in funzione della frazione di anidride carbonica rimossa, [10].

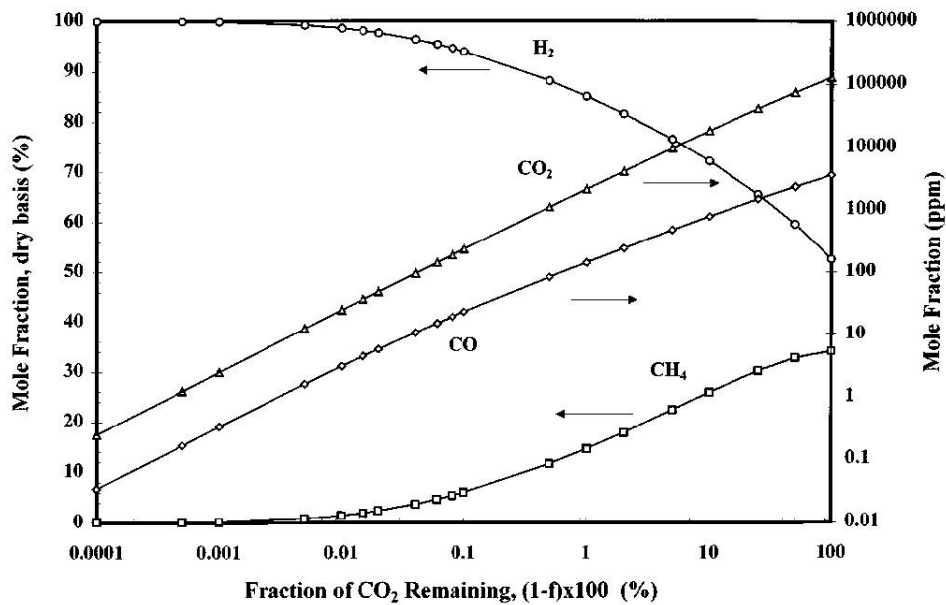


Figura 2.9 Andamento delle composizioni dei prodotti di reazione al variare della frazione di anidride carbonica rimossa, [10].

Rimuovendo il 99.9% di CO<sub>2</sub>, è perciò possibile produrre un gas di sintesi estremamente ricco di idrogeno e con una piccolissima frazione di CO.

Riassumendo, alla luce anche dell'introduzione sul processo classico di reforming, i potenziali vantaggi che il processo SE-SMR può offrire, sono:

- Sostituzione degli acciai alto legati, resistenti alle alte temperature, con materiali meno costosi per la costruzione dei reattori;
- Semplificazione (o in alcuni casi anche eliminazione) della sezione di purificazione dell'H<sub>2</sub> a causa dell'elevata purezza dell'idrogeno prodotto e della bassa concentrazione di CO e CO<sub>2</sub>;
- Eliminazione dei reattori di shift
- Riduzione o possibile eliminazione della deposizione di carbonio nel reattore di reforming;
- Riduzione della taglia degli scambiatori di calore.

### 2.1.3 Sorbenti a base di calcio

Il compito principale dei sorbenti solidi da utilizzare nei processi SE-SMR è l'adsorbimento selettivo della CO<sub>2</sub> presente in fase gassosa.

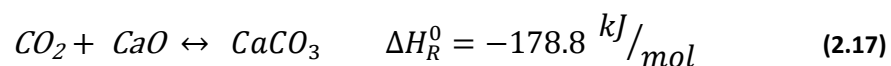
Le dinamiche di processo rendono tuttavia necessario adottare altri criteri per la scelta del sorbente:

- Le cinetiche di adsorbimento devono essere rapide anche per temperature moderate, tipicamente nel range 550÷700°C.
- La differenza tra la temperatura operativa di reforming e quella dello stadio di rigenerazione deve essere il più possibile contenuta per prevenire shock termici e garantire un risparmio energetico.
- Il sorbente deve assicurare una certa stabilità: non deve subire significativi decadimenti di prestazioni in un'ottica di utilizzo ciclica.
- La capacità di adsorbimento deve essere il più elevata possibile in modo da limitare la presenza di solidi da alimentare al reattore.
- La reperibilità del sorbente deve essere il più possibile elevata per contenere i costi.

Ad oggi non esiste un sorbente che soddisfi completamente tutte queste richieste, tuttavia esistono classi di solidi adatte a svolgere il ruolo di sorbente, ad esempio solidi a base di calcio.

Il concetto della produzione di H<sub>2</sub> in presenza di un sorbente a base di calcio non è nuova. Rostrup-Nielsen [11] riporta che la prima descrizione di un processo di conversione di idrocarburi in presenza di vapore e un sorbente a base di calcio, risale al 1868.

La reazione di cattura, nello specifico caso, risulta essere:



Questa reazione è esotermica e la combinazione tra le reazioni di reforming (2.3), di shift (2.4) e di cattura (2.17) risulta essere quasi termicamente neutra per cui non è richiesta nessuna energia supplementare per far avvenire il processo di reforming. Energia supplementare è invece richiesta per rigenerare il carbonato di calcio e permettere al sorbente di essere usato per diversi cicli carbonatazione-calcinazione. Brun-Tsekhovoi et al. [12] e Lopez ed Harrison [13] hanno stimato che il processo con sorbente a base di calcio permette un risparmio di energia compreso tra il 20÷25% rispetto al processo standard di reforming.

L'ossido di calcio può essere ricavato da molti precursori presenti in natura sotto forma di carbonati: i più studiati, in quanto idonei ad operare ad alta temperatura e disponibili a basso costo, sono il carbonato di calcio (calcare o *limestone*),  $\text{CaCO}_3$ , la dolomite,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  e l'huntite  $\text{CaMg}_3(\text{CO}_2)_4$ .

### 2.1.3.1 Analisi termodinamica

Il potenziale vantaggio derivante dall'aggiunta di CaO al processo può essere compreso facendo un'analisi termodinamica combinata delle reazioni (2.3), (2.4) e (2.17). La Figura 2.10 pone a confronto la percentuale molare di  $\text{H}_2$ , presente all'equilibrio nei prodotti, per entrambe le reazioni di reforming e reforming con CaO come sorbente, in funzione della temperatura con pressione e S/C fissati a valori rispettivamente di 15 bar e 4.

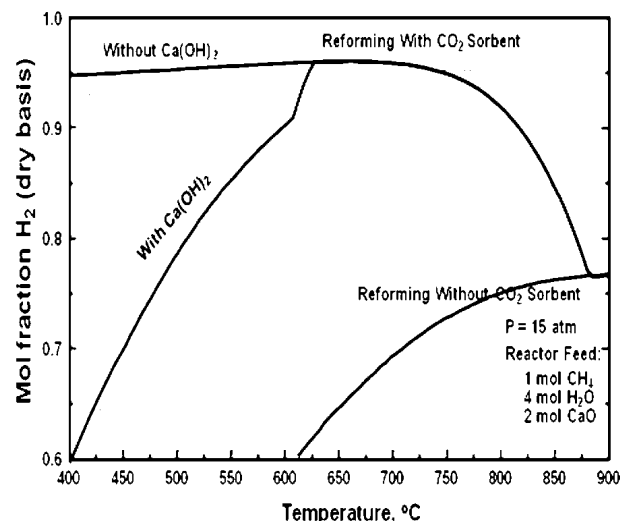


Figura 2.10 Frazione molare di  $\text{H}_2$ , contenuto nei prodotti, in funzione della temperatura con e senza CaO come sorbente, [14].

Nella classica ed endotermica reazione di reforming il contenuto di  $\text{H}_2$  cresce con la temperatura fino ad un massimo di 76% (base secca) a 900°C. Sono

invece mostrati due rami rappresentanti l'equilibrio in presenza di CaO. Il ramo basso tiene conto della formazione di idrossido di calcio  $\text{Ca(OH)}_2$  oltre che al carbonato di calcio, mentre nel ramo alto l'equilibrio considera solo il  $\text{CaCO}_3$ . La reazione secondo cui si forma l'idrossido è simile alla reazione di carbonatazione in quanto il vapore è adsorbito dall'ossido di calcio secondo la reazione:



L'idrossido di calcio inizia a decomporsi a circa  $600^\circ\text{C}$  e i due rami si uniscono alla temperatura di  $630^\circ\text{C}$ . Il contenuto di idrogeno raggiunge un massimo di circa 96% a  $650^\circ\text{C}$  e risulta essere uguale o maggiore di 95% per tutte le temperature fino a  $750^\circ\text{C}$ . La quasi totale indipendenza del processo nei confronti della temperatura risulta dal fatto che l'energia richiesta dalla reazione endotermica di reforming è quasi esattamente bilanciata dalla reazione esotermica di carbonatazione. Sopra  $850^\circ\text{C}$ , il carbonato di calcio non può più essere formato quindi la linea di equilibrio di unisce a quella della reazione standard. Una purezza superiore per l' $\text{H}_2$  può essere ottenuta operando a pressioni inferiori dato che la reazione di reforming porta alla formazione di moli gassose. Tuttavia, la massima temperatura ottenibile con la formazione di  $\text{Ca(OH)}_2$  o di  $\text{CaCO}_3$  decresce con una pressione operativa inferiore. Alle basse temperature riportate in Figura 2.10, la  $\text{CO}_2$  e il CO presente possono essere essenzialmente rimosse e la principale impurezza presente all'equilibrio è il metano non convertito. A temperature più elevate, una maggior quantità di  $\text{CH}_4$  è convertita e la principale impurezza risulta essere il monossido di carbonio.

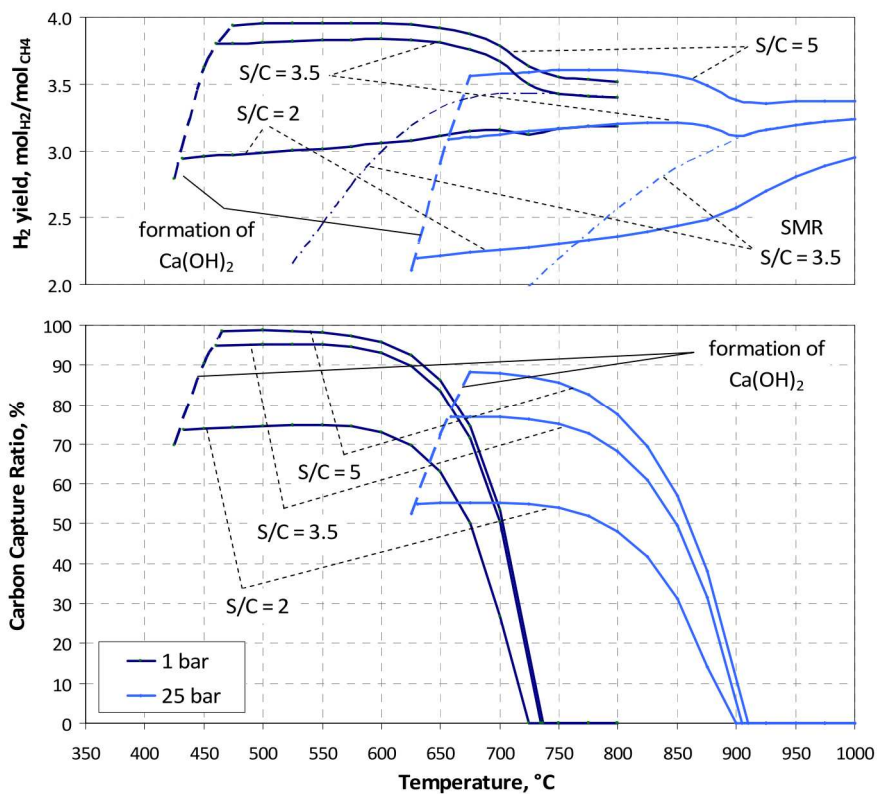
Dalla Figura 2.10 si può vedere che alle condizioni di  $650^\circ\text{C}$ , 15 bar e S/C 4, in presenza di CaO si riesce ad ottenere all'equilibrio il 96% di  $\text{H}_2$ . Senza il sorbente, invece, la produzione di idrogeno è limitata al 64%. Queste concentrazioni all'equilibrio si traducono in una potenziale produzione molare di 3.46 moli di  $\text{H}_2$  per mole di  $\text{CH}_4$  alimentato in presenza di CaO, contro 1.86 moli in assenza di sorbente. La produzione massima di 4.0 moli corrisponderebbe ad una conversione completa di  $\text{CH}_4$  in  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ .

La Figura 2.11 riporta l'andamento della produzione molare di  $\text{H}_2$  e l'efficienza di cattura della  $\text{CO}_2$  in funzione della temperatura, per diversi valori del rapporto S/C e della pressione. Facendo riferimento ad una delle curve sul grafico, fissati i valori di pressione e S/C, si può identificare, anche qui, un intervallo di temperatura dove la produzione di  $\text{H}_2$  e l'efficienza di cattura hanno delle variazioni ridotte. Incrementando la temperatura, la pressione

parziale della  $CO_2$  in equilibrio con l'ossido di calcio cresce perciò si avrà una maggiore frazione di  $CO_2$  nella fase gassosa e una conseguente minor formazione di  $CaCO_3$  ed efficienza di cattura. Un esempio di relazione tra pressione parziale di  $CO_2$  e temperatura per la reazione di carbonatazione, riportata da Garcia-Labiano e Abad [15], è :

$$P_{CO_2,eq}[Pa] = 4.137 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-20474/T) \quad (2.19)$$

Nonostante il minor assorbimento di  $CO_2$ , la conversione di  $CH_4$  cresce, poiché la reazione endotermica di reforming è favorita, mentre la produzione di  $H_2$  varia in base agli equilibri delle reazioni di reforming e shift.



**Figura 2.11** Influenza della temperatura, pressione e rapporto S/C sulla produzione di idrogeno e sulla cattura di  $CO_2$  in un processo SESMR. Le linee a tratto-punto nel diagramma superiore si riferiscono ad un processo standard di reforming con S/C pari a 3.5, [16].

In un processo commerciale il sorbente deve poter essere utilizzato in diversi cicli di carbonatazione-calcinazione, serve quindi prevedere uno stadio di rigenerazione. La Figura 2.12 mostra la pressione parziale di  $CO_2$  all'equilibrio in funzione delle condizioni di temperatura necessarie per la rigenerazione del



carbonato di calcio. Temperature e pressioni al di sopra della linea di equilibrio favoriscono la formazione del carbonato, mentre la decomposizione dello stesso si ottiene al di sotto della linea.

La possibilità di produzione di un flusso puro di CO<sub>2</sub> durante lo stadio di rigenerazione è una questione molto importante da considerare. Se è possibile produrre questo flusso allora l'atmosfera presente nel reattore di rigenerazione consisterà in una miscela di CO<sub>2</sub> e vapore che può essere facilmente separato per condensazione. Alla pressione parziale di 1 bar per la CO<sub>2</sub>, è richiesta almeno una temperatura di 900°C per la decomposizione di CaCO<sub>3</sub>, mentre una temperatura superiore a 1100°C se la pressione sale a 15 bar. Se la cattura della CO<sub>2</sub> non è presa in considerazione, lo stadio di rigenerazione può essere fatto in una atmosfera povera di CO<sub>2</sub>, ad esempio flussando un gas inerte o dell'aria. In questo caso, se la pressione della CO<sub>2</sub> è 0.1 bar allora la decomposizione del carbonato avviene a circa 760°C. L'elevata temperatura necessaria per la rigenerazione è uno dei maggiori problemi associati al processo impostato sull'utilizzo di sorbenti a base di calcio; inoltre il sorbente con l'elevata temperatura tende a sinterizzare perdendo la sua attività con il susseguirsi dei cicli operativi.

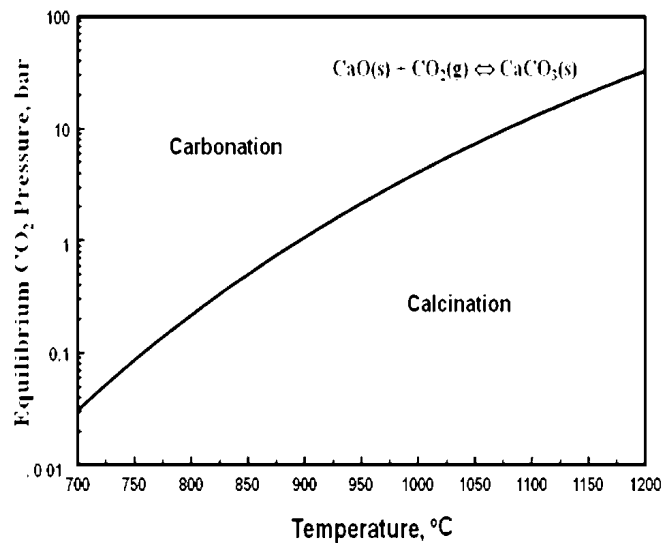


Figura 2.12 Pressione parziale della CO<sub>2</sub> all'equilibrio in funzione della temperatura, [14].

### 2.1.3.2 Studi sperimentali sulla produzione di idrogeno

La capacità delle reazioni combinate tra loro di avvicinarsi notevolmente alle condizioni di equilibrio, è stata provata in diversi esperimenti condotti su un ampio range di condizioni operative. Molti degli esperimenti sono stati fatti su piccoli letti fissi, dove il letto conteneva, in varie proporzioni, il catalizzatore per

il reforming e il sorbente a base di calcio. Risultati tipici per un reattore di prova a letto fisso operante a 650°C, 15 bar e con S/C pari a 4 sono mostrati in Figura 2.13, dove le concentrazioni di H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub> (su base secca) nei prodotti gassosi sono riportate in funzione del tempo.

Dopo un periodo iniziale in regime non stazionario, la concentrazione di tutte le specie sono effettivamente costanti durante il tempo di *prebreakthrough* e risultano essere vicino ai valori di equilibrio per queste condizioni operative. L'inizio del periodo di *breakthrough* corrisponde con l'avvicinarsi del fronte di reazione della carbonatazione verso l'uscita del letto fisso. L'efficienza di cattura della CO<sub>2</sub> decresce, determinando una riduzione di efficacia delle reazioni di reforming e shift. La concentrazione di H<sub>2</sub> decresce, mentre quella di CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub> crescono. Il secondo stato stazionario, detto *postbreakthrough*, inizia quando il sorbente è completamente esausto e la reazione di carbonatazione non avviene più. Da questo punto in avanti la composizione del gas prodotto si avvicina alle condizioni di equilibrio che caratterizzano la reazione standard di reforming in queste condizioni operative.

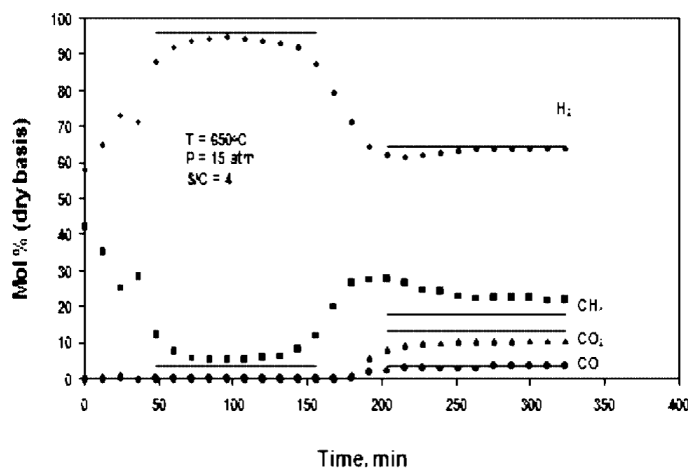


Figura 2.13 Tipica risposta sperimentale di un letto fisso funzionante con CaCO<sub>3</sub> come precursore per il sorbente, [14].

La composizione di equilibrio del gas prodotto, ancora indicata con la linea continua, può essere paragonata alla composizione di equilibrio a 15 bar per un ampio range di temperature. Nella Figura 2.14 viene mostrata la concentrazione per il *prebreakthrough* e il *postbreakthrough* di H<sub>2</sub> (base secca) per un intervallo di temperatura compreso tra 450 e 750°C. La concentrazione nel *prebreakthrough* è significativamente inferiore alla linea di equilibrio solo per temperature inferiori a 550°C mentre nel *postbreakthrough* la composizione sarebbe vicino all'equilibrio solo esternamente all'intervallo di

temperatura considerato. Bisogna sottolineare che in questi esperimenti il gas di alimento è diluito al 70% con azoto per cui la reale concentrazione di  $H_2$  nel tratto *prebreakthrough* è di circa il 24%. Il diluente è stato aggiunto solo per semplicità sperimentale e non intacca le importanti conclusioni che si possono trarre. Il decremento osservato della concentrazione sperimentale di idrogeno, rispetto al valore di equilibrio, per temperature relativamente basse deve essere imputato ad uno o alla combinazione di due fattori: decremento della velocità di reazione (per motivi cinetici) e/o formazione dell'idrossido di calcio.

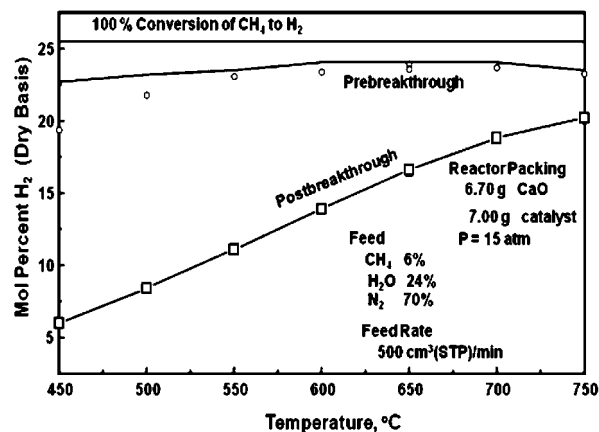


Figura 2.14 Concentrazione di idrogeno in funzione della temperatura usando  $CaCO_3$  come precursore del sorbente, [14].

### 2.1.3.3 Durata del sorbente

L'interesse nell'utilizzo di sorbenti a base di calcio, ha prodotto un numero di studi che coinvolgono solo lo studio di cicli di reazioni di carbonatazione-rigenerazione. L'approccio sperimentale è considerevolmente semplificativo ma i problemi di durata riscontrati sono applicabili a cicli di produzione di idrogeno con cattura della  $CO_2$  dato che la perdita di attività è generalmente attribuita a cambi di proprietà strutturali. Idealmente, le porosità create durante la calcinazione e il rilascio dell'anidride carbonica sono sufficienti a garantire una completa carbonatazione quando la reazione di calcinazione viene invertita; tuttavia le alte temperature a cui occorre effettuare la rigenerazione causano, all'aumentare del numero dei cicli, l'insorgere di processi di sinterizzazione che modificano la struttura morfologica del sorbente.

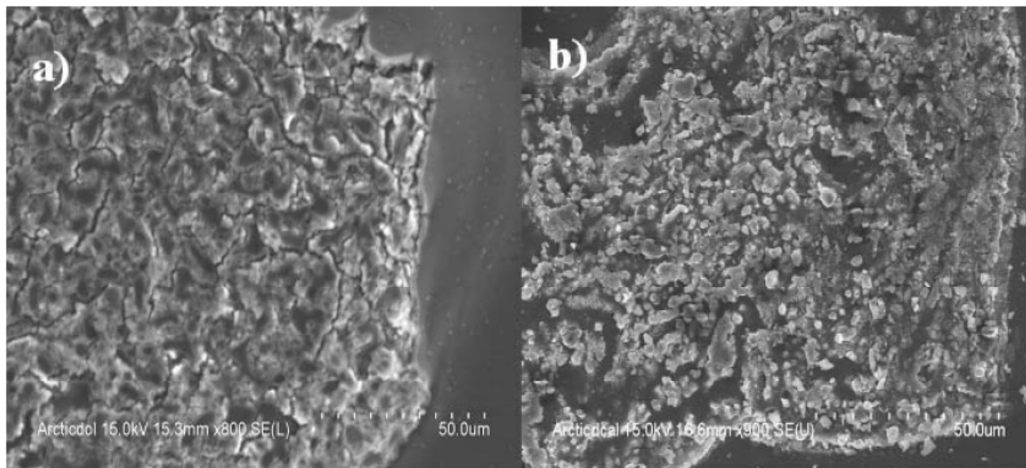
In Figura 2.15 sono riportate due immagini ottenute con un microscopio elettronico a scansione (SEM). Risulta evidente come la sinterizzazione del campione di dolomite, sottoposto a cento cicli di carbonatazione-calcinazione,

abbia ridotto sensibilmente la porosità che invece risulta ancora intatta dopo un solo ciclo.

I vari studi condotti su processi multi-ciclo hanno evidenziato una effettiva e progressiva riduzione dell'attività del sorbente all'aumentare del numero di cicli. Abanades e Alvarez [17] hanno proposto, a tal proposito, una correlazione per esprimere tale perdita:

$$X_{max,N} = f_m^N \cdot (1 - f_w) + f_w \quad (2.20)$$

Dove  $X_{max,N}$  è la massima frazione di CaO convertibile in carbonato di calcio all' $N$ -esimo ciclo mentre  $f_m$  e  $f_w$  sono parametri di regressione, che stimano la perdita percentuale di porosità dei micro-grani ( $\epsilon_m$ ) e dei pori di più grande dimensione ( $\epsilon_w$ ) rispettivamente. Per essi sono stimati valori di 0.77 e 0.17 rispettivamente.



**Figura 2.15** Effetto dello stadio di calcinazione sul medesimo campione di dolomite dopo cento cicli (a) e un solo ciclo (b), [18].

Grasa e Abanades [19] hanno poi riportato recentemente una correlazione più precisa, ricavata dall'analisi di simulazioni multi-ciclo che raggiungono le 500 operazioni di carbonatazione e rigenerazione:

$$X_{max,N} = \frac{1}{\frac{1}{1-X_r} + kN} + X_r \quad (2.21)$$

Dove  $N$  indica il numero di cicli considerati mentre i parametri  $k$  e  $X_r$  sono rispettivamente pari a 0.52 e 0.075. L'andamento della massima frazione di ossido di calcio convertibile è visualizzata in Figura 2.16, in funzione del numero di cicli. Anche a seguito di un numero molto alto di cicli, il 12% del CaO è ancora

convertibile in carbonato; conoscere tale valore è fondamentale nella simulazione degli impianti e deve quindi essere verificato con prove sperimentali che includano un elevato numero di cicli. L'efficienza di conversione dell'ossido di calcio è definita come segue:

$$\varepsilon_{CaO} = \frac{n_{CaCO_3,formate}}{n_{CaO,alimentate}} \quad (2.22)$$

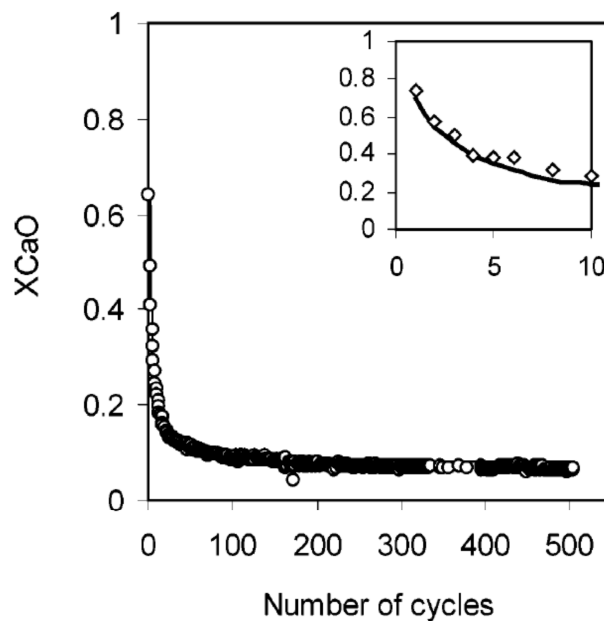


Figura 2.16 Massima conversione del CaO in CaCO<sub>3</sub> in funzione del numero di cicli, [19].

Ci sono forti incentivi economici ad utilizzare, in processi commerciali, dei precursori poco costosi quali il calcare o la dolomite. Il calcare ha il vantaggio di avere una grande disponibilità e una più alta capacità di carico teorica di 0.79 gCO<sub>2</sub>/gCaO da confrontare con la capacità teorica di 0.46 gCO<sub>2</sub>/gCaO·MgO della dolomite. È stato dimostrato, tuttavia, che la dolomite fornisce delle prestazioni migliori all'interno di processi multi ciclo. Questo è rappresentato in Figura 2.17 dove la capacità ottenibile di CaO e CaO·MgO, a partire da calcare e dolomite, è diagrammata in funzione del numero di cicli. Durante i primi tre cicli la capacità del CaO, registrata sperimentalmente, è alquanto elevata ma al quarto ciclo inizia a calare per poi avvicinarsi ad un valore asintotico col passare dei cicli. La maggior frazione convertita di calcio, associata al precursore della dolomite, deve essere attribuita all'eccessivo volume iniziale dei pori creato dalla decomposizione del carbonato di magnesio e alla migliore prestazione strutturale in processi multi-ciclo dovuta alla presenza stabilizzante del MgO. In

assenza di cambi strutturali di proprietà, dovuti a processi di sinterizzazione, il volume dei pori creati durante la decomposizione di  $\text{CaCO}_3$  dovrebbe essere abbastanza per permettere la completa re-carbonatazione. Tuttavia, la carbonatazione tende ad avvenire in prossimità della superficie esterna delle singole particelle perciò la porosità della superficie stessa tende a zero col passare dei cicli lasciando inaccessibili i siti interni del  $\text{CaO}$ .

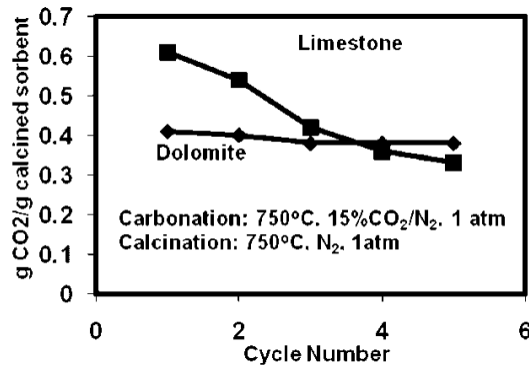


Figura 2.17 Capacità sperimentale della dolomite e del calcare, usati come precursori, in esperimenti a cinque cicli, [14].

Nell'ottica di migliorare il decadimento delle prestazioni del sorbente, Hughes et al. [20] hanno mostrato che la formazione e la successiva decomposizione di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  durante la rigenerazione risulta efficace nel risanare almeno una parte della reattività del sorbente.

A dispetto dei ragionevoli successi ottenuti nel prolungare la vita utile dei sorbenti a base di calcio, è quasi certo che saranno necessari, per mantenere la composizione desiderata nei prodotti, una continua o periodica aggiunta di sorbente nuovo e uno spurgo di sorbente esausto. Sebbene il numero di cicli a cui il sorbente deve essere sostituito per rendere il processo economicamente sostenibile non sia ancora noto, Abanades e al. [21] hanno concluso che, a causa del basso costo e della grande reperibilità del calcare, il costo della sostituzione del sorbente esausto non dovrebbe essere un fattore limitante per l'impiego del calcare nella cattura della  $\text{CO}_2$ . È dunque ragionevole tenere presente la produzione di  $\text{H}_2$  attraverso un processo SE-SMR, assumendo che siano impiegati calcare o dolomiti come precursori del sorbente.

La sensibilità del catalizzatore, usato nel reforming, alla presenza di zolfo deve essere anch'essa presa in considerazione. È assunto che il gas naturale alimentato ai reattori sia stato in precedenza tratto per essere desolfurato. Tuttavia, il calcare e la dolomite naturali contengono piccole quantità di zolfo. A contatto con l'atmosfera riducente del reformer può accadere che una parte dello zolfo passi in fase gassosa e poi avveleni il catalizzatore a base di nickel. È

stato dimostrato che un pretrattamento del sorbente, prima a contatto di una miscela  $H_2-N_2$  e poi in una vapore- $N_2$  ad alta temperatura, è sufficiente per rimuovere lo zolfo e permettere la reazione di reforming, shift e carbonatazione. La Figura 2.18 confronta i tempi di *breakthrough* della dolomite Rockwell (circa 0.01 % in peso di S) con e senza pretrattamento:

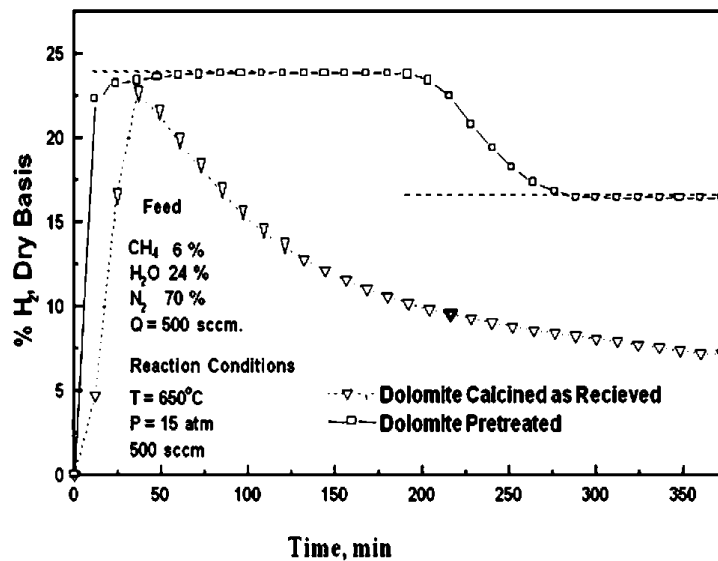
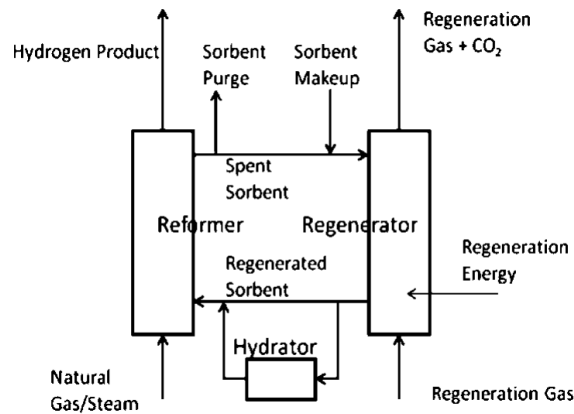


Figura 2.18 Confronto della produttività di  $H_2$  con e senza pretrattamento per la rimozione dello zolfo dalla dolomite, [14].

Senza pretrattamento, la concentrazione di  $H_2$  dopo un primo picco decresce significativamente. Il valore ottenuto alla fine, è addirittura inferiore al valore di equilibrio che caratterizza la reazione senza sorbente; questo dimostra come l'attività del catalizzatore sia stata inibita dalla presenza di zolfo. Utilizzando invece un pretrattamento per il sorbente le concentrazioni di *prebreakthrough* e *postbreakthrough* si attestano ai valori di equilibrio.

#### 2.1.4 Considerazioni sul processo SE-SMR

I reattori a letto fluido circolante forniscono i sistemi ideali per il trasporto del sorbente rigenerato ed esausto tra il reattore di produzione dell'idrogeno e lo stadio di rigenerazione. Inoltre permettono il reintegro e l'estrazione di sorbente, e la derivazione di una parte dello stesso per la riattivazione a vapore. Un processo commerciale dovrebbe quindi assomigliare allo schema riportato in Figura 2.19:



**Figura 2.19** Rappresentazione schematica di un possibile processo SESMR per la produzione di H<sub>2</sub>, realizzato con due letti fluidi circolanti e ri-attivazione del sorbente attraverso vapore, [14].

Sono stati inoltre proposti reattori a letto fisso, con uno *switch* periodico tra lo stadio di produzione di H<sub>2</sub> e lo stadio di rigenerazione. È tuttavia probabile, che alcuni problemi come l'utilizzo di grandi valvole ad elevate temperature, sottoposte ad un periodico scambio, possano limitare l'utilizzo dei letti fissi su taglie ridotte.

La temperatura richiesta per la rigenerazione dipende dalla pressione parziale di CO<sub>2</sub> nel reattore. Se è richiesto il sequestro, è necessario che la corrente gassosa nel reattore sia essenzialmente CO<sub>2</sub> pura, o una miscela vapore-CO<sub>2</sub> dato che il vapore può essere separato per condensazione successivamente. L'energia richiesta per questo stadio può essere fornita sia per contatto diretto con il sorbente esausto sia indirettamente attraverso una superficie di scambio termico. L'effettivo modo di operare dipende dall'uso che si vuol fare dell'idrogeno prodotto e sulla rilevanza della cattura all'interno dell'intero processo. Un esempio può essere quello di produrre energia elettrica utilizzando idrogeno prodotto con una cella combustibile a ossidi solidi (SOFC). I gas esausti provenienti dalla SOFC, essendo ad elevata temperatura, sono utilizzati per la rigenerazione del sorbente. Se viene usata una miscela CO<sub>2</sub>-vapore, la rigenerazione può essere condotta senza ulteriori emissioni di carbonio in quanto il calore necessario può essere fornito dalla combustione di metano in ossigeno puro. Se la rigenerazione è fatta in una corrente pura di CO<sub>2</sub>, in modo da evitare emissioni di carbonio, sarà necessario fornire calore, tramite la combustione di una parte dell'idrogeno prodotto, attraverso una superficie di scambio. La rigenerazione si presenta perciò come un'operazione tutt'altro che banale. Sia perché la richiesta energetica è notevole sia perché, se è richiesta la cattura della CO<sub>2</sub>, è necessario operare una ossicombustione.



L'ossicombustione richiede una corrente di O<sub>2</sub> puro a cui sono associati elevati costi energetici (ASU), inoltre bisogna evitare picchi di temperatura eccessivi sulle superfici di scambio, tipici della combustione in ossigeno.

Recenti pubblicazioni [22] [23] hanno messo in evidenza come il processo di produzione di H<sub>2</sub> sfruttando un sorbente, possa essere confrontato con i processi classici sul piano dell'efficienza. Per quanto riguarda le efficienze termiche del solo processo chimico si parla di 86% per il caso standard senza cattura della CO<sub>2</sub>, da confrontare con l'88% presente in letteratura. L'efficienza netta per il processo con sorbente a base di calcio, in presenza di cattura si attesta intorno al 79%, 8 punti in più rispetto ai processi tradizionali. Per il processo accoppiato alla produzione di energia elettrica si ha un'efficienza netta di 52.6%, con il 93% di conversione del metano e l'88% di efficienza di cattura. Questo va confrontato con l'efficienza standard del 57% per un ciclo combinato a gas naturale, che però si riduce a 48% in presenza di cattura usando una tecnologia postcombustione a base di MEA.

Riassumendo, questo processo combina il reforming degli idrocarburi, la reazione di shift e la separazione della CO<sub>2</sub> per produrre idrogeno in un processo a stadio singolo. Le reazioni combinate, avvengono in presenza di una miscela di catalizzatore per il reforming e di sorbente per la CO<sub>2</sub>. Questo processo racchiude diversi potenziali vantaggi rispetto al processo tradizione come una migliore efficienza energetica e una riduzione dei costi grazie alla semplificazione impiantistica. Sono necessari solo due reattori: uno per la produzione di idrogeno e un altro per la rigenerazione del sorbente. Il reattore per lo shift non è necessario. In relazione alle condizioni operative, la percentuale di H<sub>2</sub> nei prodotti varia tra 95-98%, con una presenza solo in tracce di CO. Gli acciai alto-legati richiesti per resistere alle elevate temperature che caratterizzano il processo classico di reforming, possono essere sostituiti con materiali meno costosi. Infine, in alcune configurazioni di processo, è possibile ottenere una corrente di CO<sub>2</sub> pure all'uscita dello stadio di rigenerazione.

Sono stati studiati diversi sorbenti per l'anidride carbonica quali gli ossidi a base di calcio, K-HTC, e ossidi misti di litio e sodio. Gli ossidi di calcio, derivanti da precursori come il calcare o la dolomite, hanno il vantaggio di essere ampiamente disponibili e poco costosi. Posseggono una elevata capacità di assorbimento e reagiscono rapidamente in un intervallo ampio di temperatura e pressione. Il principale svantaggio è però legato all'elevata temperatura richiesta per lo stadio di rigenerazione. La notevole differenza tra la temperatura di produzione dell'idrogeno e quella di rigenerazione incrementano notevolmente la richiesta di energia e, inoltre, l'elevata temperatura favorisce la sinterizzazione del sorbente con conseguente perdita di attività.

Sono stati condotti anche degli studi sugli HTC (Hydrotalciti), membri della famiglia degli idrossidi che, quando sono drogati con il carbonato di potassio, possono servire come sorbenti per la CO<sub>2</sub> ad elevate temperature. Reagiscono rapidamente però hanno una capacità di assorbimento inferiore rispetto agli ossidi di calcio, inoltre sono più costosi. Il loro vantaggio risiede nel fatto che richiedono meno energia per la rigenerazione a temperatura inferiore, questo si dovrebbe tradurre in una migliore durata del sorbente.

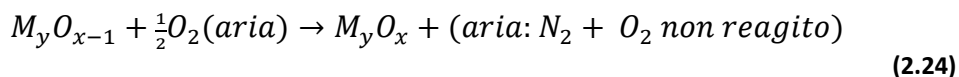
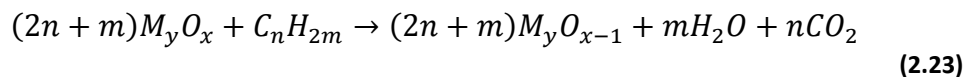
Recentemente si è poi generato un nuovo interesse per sorbenti basati su miscele di ossidi metallici di litio e sodio ( Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> e Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>), da una parte per il desiderio di trovare dei sorbenti che si rigenerino a più bassa temperatura, dall'altra per cercare di ottenere una maggior capacità di assorbire la CO<sub>2</sub>. A causa delle più sfavorevoli proprietà termodinamiche di questi sorbenti, la pressione parziale di equilibrio della CO<sub>2</sub> è maggiore e la concentrazione dell'H<sub>2</sub> nei prodotti risulta inferiore rispetto a quella ottenibile con sorbenti a base di calcio alle medesime condizioni operative.

## 2.2 Chemical Looping Combustion

Il processo CLC o *Chemical Looping Combustion* è una tecnologia che sembra avere le potenzialità per effettuare una rimozione della CO<sub>2</sub> mediante ossicombustione con alta efficienza e bassi costi. Questa tecnologia prevede l'uso di un ossido metallico come portatore dell'ossigeno necessario alla combustione. La configurazione del processo presenta due reattori a letto fluido interconnessi, uno alimentato ad aria (*air reactor*) e uno alimentato con il combustibile fossile (*fuel reactor*).

Il combustibile in forma gassosa reagisce nel reattore utilizzando l'ossigeno dell'ossido metallico producendo CO<sub>2</sub> e vapore. In questo flusso la CO<sub>2</sub> può essere facilmente separata condensando il vapore. Dopo essere stato ridotto il metallo entra nell'*air reactor* dove viene riossidato. Il gas in uscita da questo reattore contiene N<sub>2</sub> e l'ossigeno non reagito.

Le reazioni generali del processo sono di questo tipo, ossidazione (2.23) e riduzione (2.24):



Mentre la reazione di riduzione spesso è endotermica, quella di ossidazione è esotermica. Il calore di reazione dipende dal combustibile e dal metallo utilizzato.

Il calore risultante dalle due reazioni risulta uguale a quello di combustione diretta in aria. La CLC dunque non porta vantaggi per quanto riguarda l'entalpia disponibile ma il suo vantaggio riguarda la contemporanea rimozione della CO<sub>2</sub> dai gas combusti. Inoltre la CLC riduce le emissioni di NO<sub>x</sub> in quanto la combustione avviene in un ambiente privo di N<sub>2</sub>.

L'applicazione della CLC su grande scala dipende dalla reperibilità dei metalli utilizzati. Un metallo per essere un buon portatore di ossigeno deve avere le seguenti caratteristiche:

- Alta attività di ossidazione e riduzione.
- Stabilità a cicli ripetuti di ossidazione e riduzione.
- Resistenza meccanica elevata per funzionare in un letto fluido e tendenza a non agglomerare.

I metalli di transizione come nichel, rame, cobalto, ferro e manganese sono buoni candidati per questa funzione.

### 2.2.1 Impianto di potenza integrato con CLC

Oltre alle necessità di miglioramento tecnologico della CLC ci sono altre importanti questioni da affrontare per lo sviluppo di impianti di potenza integrati con CLC: (i) la configurazione dell'impianto; (ii) la possibilità di integrare la CLC con un impianto esistente; (iii) i parametri operativi; (iv) l'efficienza energetica; (v) l'analisi economica.

In letteratura esistono diverse simulazioni di processi di impianti integrati con CLC che affrontano queste questioni, la maggior parte dei quali utilizzano metano o syngas e ossidi di nickel o di ferro per il loro basso costo e la loro stabilità.

Uno schema semplificato di impianto è riportato in Figura 2.20. In questa configurazione il gas uscente dall'*air reactor* espande in una turbina a gas (turbina ad aria) mentre il gas ricco di CO<sub>2</sub> uscente dal *fuel reactor* espande in un'altra turbina. I gas uscenti dalla turbina ad aria vengono alimentati ad un HRSG per produrre vapore a bassa pressione. La CO<sub>2</sub> uscente dalla turbina viene raffreddata fino quasi alla temperatura ambiente per condensare l'acqua, ottenendo un flusso di CO<sub>2</sub> con purezza di oltre il 90%. La CO<sub>2</sub> concentrata è poi compressa per il trasporto e lo stoccaggio. Secondo Ishida e al. [24] è possibile raggiungere un'efficienza elettrica del 50-60% utilizzando un sistema integrato CLC. In questo processo l'emissione di CO<sub>2</sub> è virtualmente nulla.

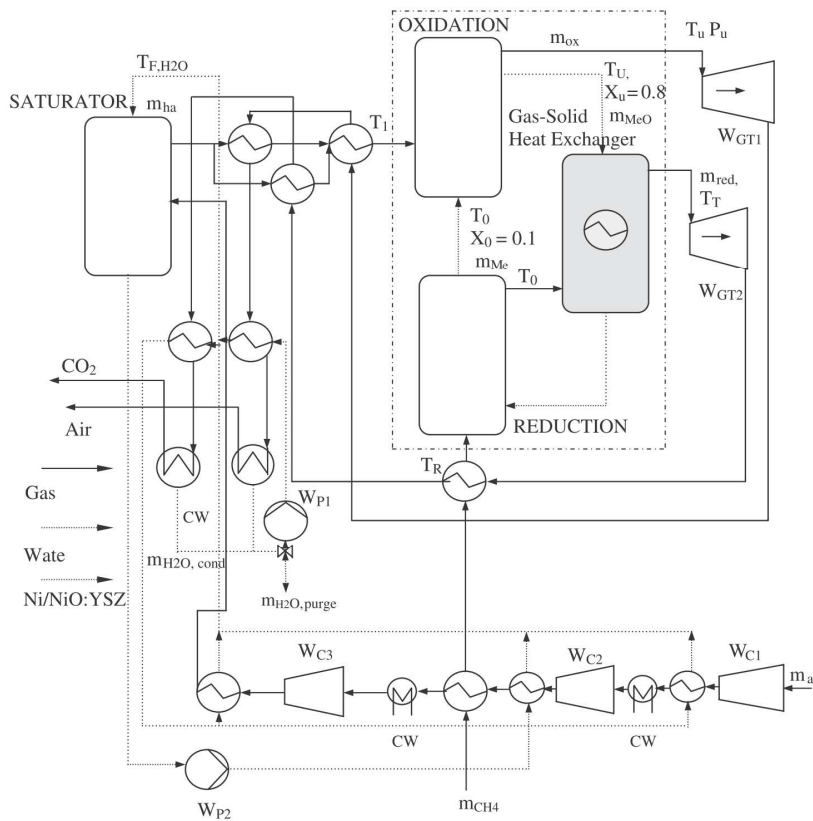


Figura 2.20 Schema di impianto semplificato per produzione di energia elettrica mediante CLC, [25].

In conclusione, la CLC offre delle efficienze globali elevate rispetto ai metodi di cattura della  $\text{CO}_2$  utilizzando solventi. Questi risultati però sono ottenuti supponendo che le reazioni nei due reattori avvengano istantaneamente e che non vi sia disattivazione degli ossidi metallici. Per conoscere i rendimenti reali sono necessari ulteriori studi che evidenzino gli effetti della cinetica di queste reazioni. Il successo su scala commerciale di questo tipo di impianto dipenderà dallo sviluppo di specifiche configurazioni di processo e di reattori dal design innovativo.

### 2.2.2 Reattori per CLC

Per avere elevate prestazioni in un impianto CLC è necessario che ci sia un contatto elevato tra l'ossido metallico e i gas e ciò è fortemente correlato con la configurazione del reattore. Wolf [26] ha elencato una serie di caratteristiche essenziali per un reattore CLC:

- Sufficiente circolazione delle particelle tra i due reattori, per raggiungere la combustione completa.
- Tempo di contatto adeguato tra gas e ossidi metallici per raggiungere la massima efficienza di conversione.
- Alta temperatura per massimizzare l'efficienza della turbina.
- Alta pressione per garantire una efficienza globale del ciclo e per favorire lo stoccaggio della CO<sub>2</sub>.
- Basse perdite di CO<sub>2</sub> tra il reattore di riduzione e quello di ossidazione.

Negli anni sono state testate diverse configurazioni per reattori CLC sia con modelli a freddo, sia con prototipi ad alta temperatura. Da questi studi emerge come la CLC possa essere effettuata con una varietà di reattori a letto fluido interconnessi tra di loro. In Figura 2.21 è riportato uno schema di reattori a letto fluido per CLC.

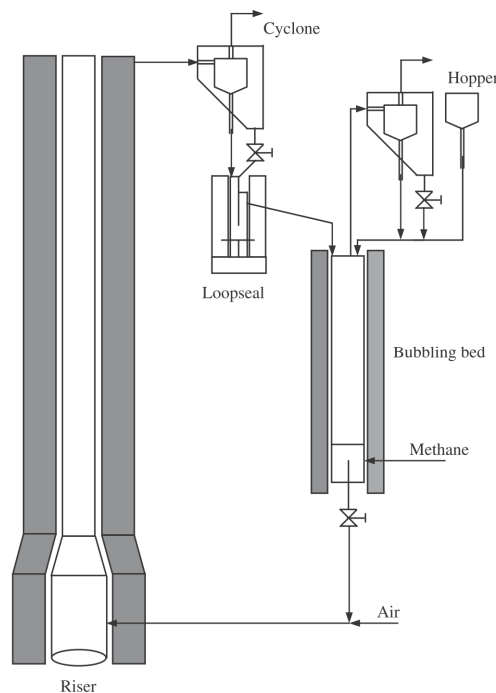


Figura 2.21 Schema di reattori a letto fluido per CLC, [25].

In questo schema sono utilizzati un *riser reactor* ad alta velocità e un reattore a letto bollente rispettivamente come reattore di ossidazione e reattore di riduzione. Le particelle di solido che escono dal *riser* vengono separate tramite un ciclone e reimmesse nel reattore di ossidazione. In questo reattore l'ossigeno è trasferito dal metallo al combustibile. La circolazione è effettuata principalmente per gravità e per questa ragione il reattore deve essere posto

ad una certa altezza. Nel *riser* la portata volumetrica è circa 10 volte più grande di quella del reattore di riduzione, e di conseguenza per mantenere le dimensioni dei reattori dello stesso ordine di grandezza, viene utilizzato un reattore ad alta velocità. Inoltre l'alta velocità dei flussi in questo reattore fornisce l'energia necessaria per movimentare le particelle tra i due reattori.

### 2.2.3 Ossidi metallici

La scelta dell'ossido metallico, trasportatore di ossigeno, è considerata uno dei parametri fondamentali per un buon funzionamento della CLC. Infatti la quantità di solidi nel letto e il tasso di circolazione attraverso i diversi reattori dipende dalla capacità del solido stesso di trasportare ossigeno. Inoltre il solido deve avere alta reattività sia per quanto riguarda l'ossidazione, sia per quanto riguarda la riduzione e deve essere in grado di bruciare completamente il combustibile.

In aggiunta a queste qualità fondamentali per il processo, i solidi devono avere un serie di altre caratteristiche. Devono cioè:

- Essere stabili sotto ripetuti cicli ossidazione-riduzione ad alte temperature.
- Essere fluidizzabili.
- Avere bassa tendenza ad agglomerare.
- Avere una resistenza meccanica sufficiente per sopportare gli stress dovuti alla circolazione ad alta velocità.
- Essere sicuro per l'ambiente.
- Essere economicamente sostenibili.

In Tabella 2.2 è riportata una lista di possibili candidati come metalli portatori di ossigeno. La capacità di trasporto  $R_O$  è definita come:

$$R_O = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}} \quad (2.25)$$

dove  $m_{ox}$  e  $m_{red}$  sono la massa di solido che si è ossidata e la massa che è rimasta ridotta.

La capacità di trasporto dipende molto dalla percentuale del portatore rispetto all'inerte. Tra questi, il nickel e il rame sono quelli con un  $R_O$  potenzialmente più elevato e quindi più promettenti come portatori di ossigeno.

Tabella 2.2 Capacità di trasporto di ossigeno per alcuni coppie di ossido/supporto [25].

ossido/supporto	% dell'ossido	Capacità di trasporto $R_0$	Fonti
NiO/SiO <sub>2</sub>	35	0.074	Zafar et al. (2006)
NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20–60	0.043–0.16	Sedor et al. (2008a,b), Hossain et al. (2007), Mattisson et al. (2003)
NiO/NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	40–60	0.09–0.13	Mattisson et al. (2006)
NiO/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	37–60	0.09–0.13	Zafar et al. (2006) and Mattisson et al. (2006)
NiO/TiO <sub>2</sub>	40–60	0.09–0.13	Mattisson et al. (2006)
CuO/SiO <sub>2</sub>	41	0.083	Zafar et al. (2006)
CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14–35	0.027–0.08	de Diego et al. (2007) and Mattisson et al. (2003)
CuO/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	43	0.087	Zafar et al. (2006)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	39	0.012	Zafar et al. (2006)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	0.027	de Diego et al. (2007) and Cho et al. (2005, 2006)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	32	0.0096	Zafar et al. (2006)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	47	0.048	Zafar et al. (2006)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	46	0.047	Zafar et al. (2006)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28–60	0.02–0.07	Abad et al. (2007a,b) and Mattisson et al. (2003)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgZrO <sub>2</sub>	40	0.028	Abad et al. (2006)
CoO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28–35	0.07	Mattisson et al. (2003)

In Figura 2.22 è riportato un grafico che evidenzia la costante di equilibrio al variare della temperatura, dove un elevato valore di K indica un'alta capacità di reagire con il metano. Questo permette di valutare la termodinamica delle reazioni a cui vengono sottoposti i vari metalli.

Dal grafico, riportato per intervalli di temperatura tipici per un CLC (tra i 600° e i 1200°C), si evince che MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CuO hanno più elevata tendenza a reagire con metano rispetto agli altri ossidi considerati.

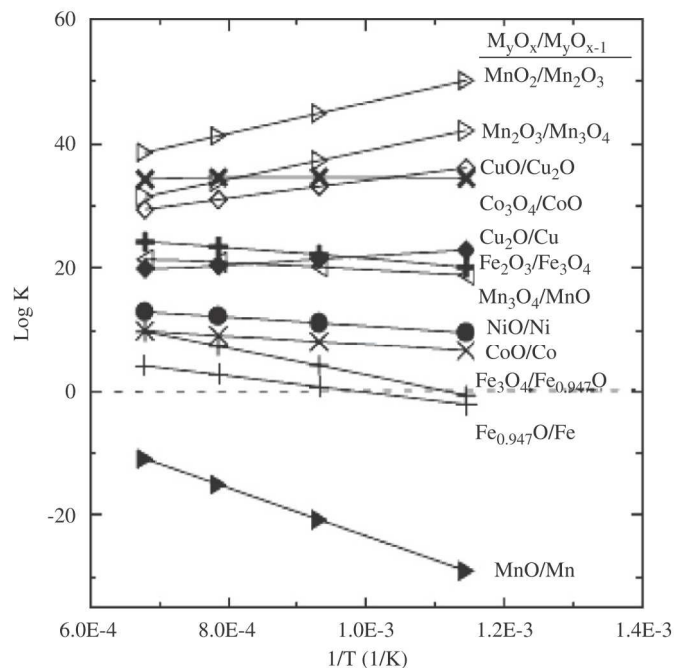


Figura 2.22 Logaritmo della costante di equilibrio al variare di  $1/T$  nell'intervallo di temperature 600-1200°C per diversi ossidi metallici, [25].

Essi però si decompongono rispettivamente in  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $CoO$  e  $Cu_2O$  alle basse temperature. Pertanto, ad eccezione del  $CuO$  che inizia a decomporre a  $1030^\circ C$ , gli altri ossidi non sono adatti alla CLC.

La conversione completa del combustibile è un'altra importante caratteristica che deve avere un ossido per CLC. Per verificare questa caratteristica è stato calcolato il grado di conversione di  $CH_4$  a  $CO_2$  utilizzando il metodo della minimizzazione dell'energia libera di Gibbs. In questo calcolo sono stati tenuti in considerazione come possibili prodotti  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$  e  $O_2$ . L'analisi mostra che  $Mn_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $Fe_2O_3$  e  $NiO$  siano in grado di convertire il metano quasi in maniera completa.

Un altro fattore da tenere in considerazione è la temperatura di fusione del solido, dalla quale è necessario mantenersi sufficientemente distanti. Solidi come il cadmio (Cd), lo zinco (Zn) e il cerio (Ce) hanno temperature di fusione troppo basse per poter essere utilizzati in una CLC e anche il Cu (fusione a  $1085^\circ C$ ) non potrà essere fatto lavorare al di sopra dei  $900^\circ C$ .

Oltre a quelle termodinamiche, ci sono una serie di proprietà fisiche come densità, superficie attiva, volume dei pori, dimensione delle particelle e resistenza a compressione che sono importanti per avere un portatore di ossigeno efficace. La densità e la dimensione delle particelle, non solo giocano un ruolo fondamentale per la realizzazione del letto fluido, ma influenzano anche l'avanzamento della reazione globale a causa della trasmissione di massa e calore verso il loro interno. Secondo la letteratura, le dimensioni delle particelle adatte alla CLC dovrebbero andare da 0.08 mm a 2 mm. La resistenza alla compressione è necessaria per resistere agli sforzi dovuti al letto fluido.

La maggior parte degli studi considera Fe, Cu e Ni come i metalli più adatti per realizzare portatori d'ossigeno, ma il nickel ha ricevuto delle attenzioni aggiuntive dovute alla maggiore reattività, stabilità termica e all'assenza di volatilità che lo rendono ottimale per l'utilizzo di CLC ad alte temperature da utilizzare con turbine a gas.

Per aumentare la reattività, la durata e per migliorare la realizzabilità del letto fluido, spesso le particelle sono realizzate depositando gli ossidi metallici attivi su un supporto di materiale inerte come  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  e YSZ (*Yttria-stabilized zirconia*). Nel caso sia abbia la presenza del supporto, la capacità di portare ossigeno è fortemente influenzata dal rapporto tra quantità di supporto e quantità di portatore e dalla stabilità dei metalli a continui cicli di ossidazione e riduzione.

### **2.2.3.1 Portatori a base di nickel**

I portatori a base di nickel sono stati studiati sia utilizzati puri, sia su un supporto inerte. Il nickel puro generalmente presenta una bassa capacità di



ossidare dopo alcuni cicli, dovuta al fatto che esso tende ad agglomerare in particelle più grandi, e per questo non è adatto alla CLC.

Tra i supporti utilizzati con il nickel, l'allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) è quello che ha avuto più attenzioni, grazie alla sua stabilità termica e facilità ad essere fluidizzata. Le particelle si presentano come ossido di nickel disperso su un supporto in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La fase dispersa è meno incline ad agglomerare anche sotto cicli di ossidazione e riduzione ad alta temperatura e per questo è preferita alla fase pura. Ad alte temperature il Ni tende però a reagire con l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  formando  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . La quantità di Ni disponibile a reagire tende quindi a diminuire nel tempo. Per questo motivo è stato proposto di utilizzare direttamente  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  come supporto che possiede anche altre qualità: (i) ha una struttura molto stabile anche a temperature elevate (fino a  $1200^\circ\text{C}$ ); (ii) ha una elevata reattività con  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}$ ; (iii) si previene in questo modo l'agglomerazione dei cristalli; (iv) il deposito di particelle carboniose è minore rispetto a quello dell' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 2.2.3.2 Portatori a base di rame

Il rame ha diverse caratteristiche che lo favoriscono rispetto agli altri metalli tra cui:

- I portatori a base di Cu hanno elevata reattività sia in riduzione sia in ossidazione.
- La riduzione del  $\text{CuO}$  è favorita termodinamicamente e permette di raggiungere la conversione completa di idrocarburi gassosi.
- Entrambe le reazioni di ossidazione e riduzione del rame sono esotermiche ed eliminano la necessità di calore aggiuntivo.
- Il rame è uno dei metalli più economici utilizzabile in una CLC.

Nonostante questi vantaggi il rame non è stato molto considerato a causa della sua tendenza a decomporsi a temperature relativamente basse. Inoltre tende facilmente ad agglomerare a causa della sua bassa temperatura di fusione. Lavorando a  $950^\circ\text{C}$  il rame ha un'elevata reattività in entrambi le direzioni ma dopo pochi cicli la reattività è drasticamente ridotta a causa dell'agglomerazione.

Cao et al. [27] hanno considerato i benefici che apporta l'operare a basse temperature in una CLC con rame: lavorando a  $600^\circ\text{C}$  non si sono notati fenomeni di aggregazione anche se è stata verificata la presenza di  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Questa però è dovuta alla decomposizione del  $\text{CuO}$  che avviene in ambienti con bassa concentrazione di  $\text{O}_2$ . Per evitare questo fenomeno è necessario quindi prevedere di lavorare con un eccesso di aria nel reattore di ossidazione.

Come per gli altri ossidi metallici, anche per il rame è più vantaggioso lavorare con un supporto inerte piuttosto che con il rame puro. L' $\text{Al}_2\text{O}_3$  è il supporto maggiormente considerato in letteratura.

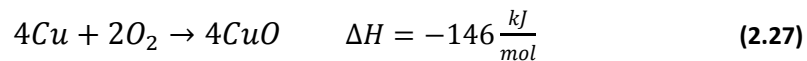
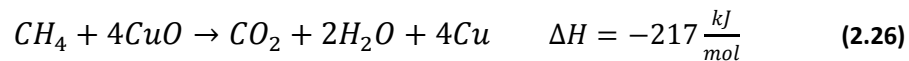
La formazione di  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  è stata riscontrata in tutti i reattori anche dopo pochi cicli e pertanto essa è una specie la cui formazione è favorita durante i cicli di ossidazione-riduzione ed è responsabile della disattivazione del Cu. L'utilizzo di  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  come supporto però ha dato scarsi risultati in via sperimentale a causa della difficoltà di realizzare un supporto stabile e resistente.

## 2.2.4 Termodinamica delle reazioni di CLC

Le reazioni di ossidazione e riduzione degli ossidi metallici sono molto differenti tra di loro, sia per le temperature alle quali sono favorite, sia per la loro esotermicità o endotermicità.

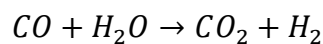
Riportiamo nella trattazione le sole reazioni che riguardano il rame, che sarà il metallo utilizzato nelle simulazioni di questo lavoro.

Le reazioni che riguardano il rame sono le seguenti (considerate a  $800^\circ\text{C}$ ) [25]:



Oltre a queste reazioni che coinvolgono il metallo, ne avvengono altre in cui il metallo agisce da catalizzatore.

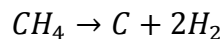
Reazione di shift (2.4):



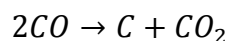
Reazione di metanazione, inversa a quella di reforming:



Decomposizione del metano (2.6):



Boudouard (2.5):



Le ultime due reazioni sono le principali responsabili della formazione dei depositi carboniosi (coke) nel reattore.

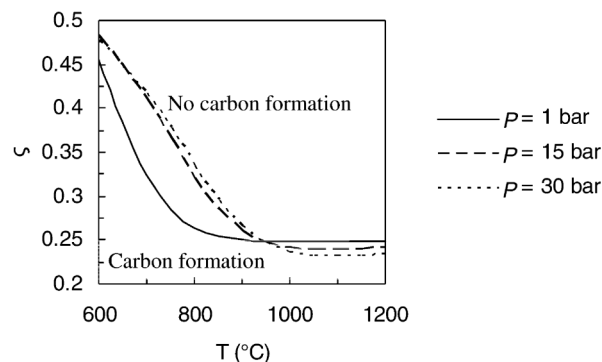
La reazione di decomposizione del metano è endotermica ed avviene alle alte temperature mentre quella di Boudouard è esotermica ed è quindi favorita alle basse temperature.

Entrambe le reazioni hanno una cinetica troppo lenta in assenza di catalizzatore per essere rilevanti nel processo. Il problema è che alcuni dei metalli utilizzati in CLC si comportano da catalizzatori portando alla realizzazione di coke. Solitamente questo avviene con metalli di transizione come nickel e ferro.

In Figura 2.23 è riportata la  $\zeta$  necessaria per evitare la formazione di coke al variare della temperatura, dove  $\zeta$  è definita come:

$$\zeta = \frac{n_{O}}{n_{O,stech}} \quad (2.29)$$

Normalmente quindi la formazione di coke è favorita a basse temperature e in assenza di ossigeno. Oltre gli 850°C basta un eccesso di 0.25 per evitare depositi carboniosi. Dato che la temperatura è vincolata per problemi tecnologici sui metalli, è necessario porre attenzione alle moli di O alimentate.



**Figura 2.23 Rapporto  $\zeta$  di  $O_2$  da alimentare per evitare la formazione di coke utilizzando  $CH_4$  come combustibile, [28].**

Le moli di ossigeno in eccesso possono essere anche fornite mediante vapore. La Figura 2.24 mostra l'eccesso di O da avere quando esso è fornito mediante vapore. Oltre i 900°C la  $\zeta$  da fornire rimane invariata (circa 0.25). Ciò significa che con un S/C di circa 1 si evita la formazione di coke.

A temperature più basse l'ossigeno necessario da fornire tramite  $H_2O$  diminuisce rispetto a quello che sarebbe da fornire tramite ossido metallico.

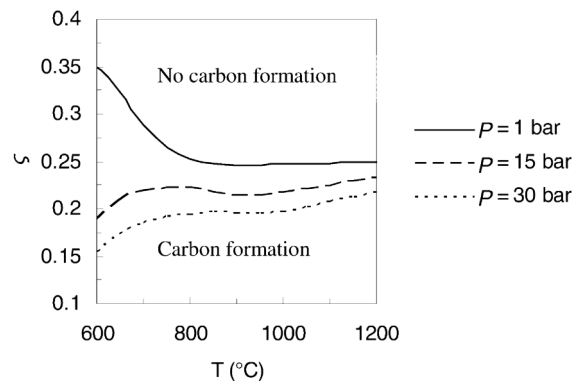


Figura 2.24 Eccesso di ossigeno da alimentare per evitare la formazione di coke utilizzando  $\text{CH}_4$  come combustibile e fornendo l'ossigeno tramite  $\text{H}_2\text{O}$ . [28].

Questo effetto inoltre è molto più marcato lavorando alle alte pressioni dove, in presenza di vapore, la deposizione del carbonio è completamente inibita.

## 2.3 Cenni sull'impiego di idrogeno come combustibile per turbine a gas

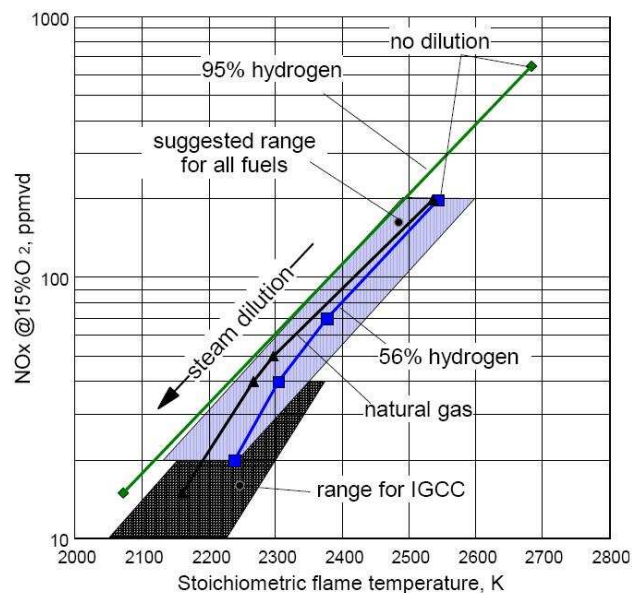
All'inizio di questo capitolo si sono descritte le metodologie per la produzione di idrogeno. L'idrogeno è principalmente impiegato in processi industriali, tuttavia, come detto precedentemente, può essere usato come combustibile decarbonizzato in centrali per la produzione di potenza elettrica. Di seguito vengono brevemente analizzate le condizioni di funzionamento e le problematiche legate all'esercizio di turbine a gas quando il combustibile è un syngas ricco di  $\text{H}_2$  (Chiesa, Lozza e al. [29]).

### 2.3.1 Controllo degli $\text{NO}_x$

Il problema principale, legato alle emissioni di una turbina a gas, è quello della formazione di  $\text{NO}_x$ . Parlando in termini generali, vengono utilizzati principalmente tre metodi per il contenimento di emissioni di  $\text{NO}_x$ : (i) combustori premiscelati, inclusi quelli catalitici, (ii) diluizione del combustibile con vapore, acqua o azoto a seconda della disponibilità e (iii) rimozione dai fumi di scarico. Per le applicazioni con gas naturale, la prima soluzione è quella preferita: i combustori DLN (*Dry Low  $\text{NO}_x$* ) sono attualmente disponibili per ogni tipo di turbina. Il principio base di funzionamento è quello di contenere la temperatura di fiamma forzando nella zona primaria di combustione una

frazione di aria superiore a quella stechiometrica; questo è ottenuto premiscelando aria e combustibile prima della combustione.

Quando si passa ad alimentare idrogeno (o un syngas ricco di idrogeno come quello derivante da processi di gassificazione come negli IGCC) la premiscelazione diventa un processo tecnologicamente molto impegnativo, a causa dei più ampi limiti di infiammabilità (in aria dal 4% al 75% di  $H_2$ ) e della minor temperatura di ignizione dell'idrogeno rispetto al gas naturale [30]. Perciò i combustori DLN non possono essere utilizzati in maniera sicura per applicazioni industriali, semplicemente perché l' $H_2$  reagisce prontamente quando è miscelato con l'aria nelle condizioni standard di funzionamento per una turbina a gas. Ad esempio, i combustori negli IGCC sono di tipo diffusivo e non più premiscelato.



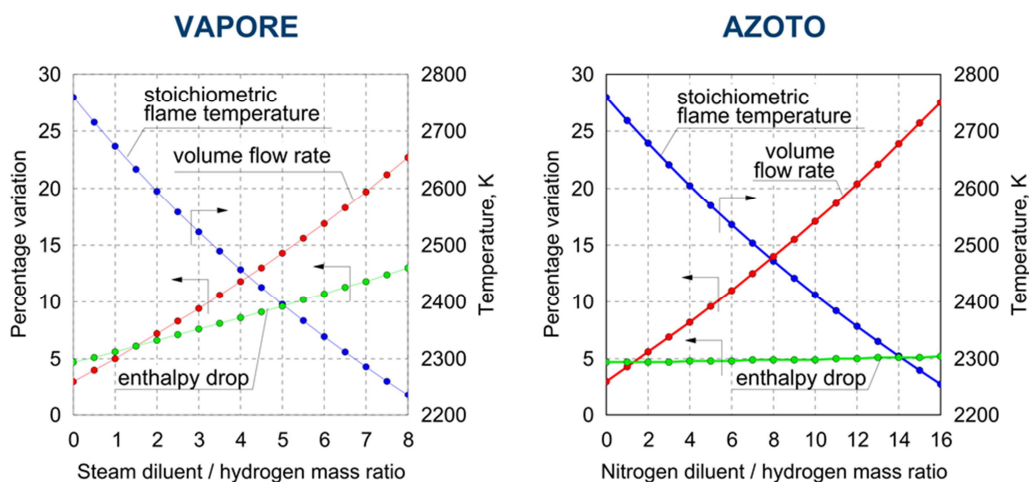
**Figura 2.25 Andamento della temperatura di fiamma stechiometrica e della produzione di  $NO_x$  all'aumentare della diluizione del combustibile con vapore, [29].**

La fiamma diffusiva determina il raggiungimento di una temperatura relativa ad una combustione stechiometrica nonostante globalmente il comburente risulti essere in eccesso. Ciò determina, in concomitanza alle alte temperature adiabatiche di fiamma, tipiche della combustione dell'idrogeno, una formazione di ossidi di azoto in quantità inaccettabile. In questo tipo di bruciatori è pertanto necessario effettuare una massiccia diluizione a base di vapore o di azoto per contenere la formazione di  $NO_x$ . La Figura 2.25 mostra una raccolta di dati di letteratura [31], che mostrano il legame tra la temperatura adiabatica di fiamma e le emissioni di  $NO_x$  per diversi combustibili

alle condizioni tipiche di una turbina a gas. Si vede chiaramente come l'H<sub>2</sub> non diluito porta ad avere delle emissioni non accettabili e che la temperatura adiabatica di fiamma debba essere fortemente ridotta per avere emissioni compatibili con le applicazioni standard (25-45 ppmvd). Un valore ragionevole di questa temperatura può essere fissato a 2300 K.

### 2.3.2 Effetto dell'impiego di idrogeno sulle turbomacchine

La necessità di dover effettuare una diluizione del combustibile a seconda della quantità e del tipo di diluente, oltre ad influenzare la temperatura adiabatica di fiamma, modifica anche la portata volumetrica elaborata e il salto entalpico ottenibile nell'espansione in turbina (Figura 2.26).



**Figura 2.26** Variazione della temperatura adiabatica di fiamma, della portata e del salto entalpico isoentropico per una turbina alimentata ad idrogeno rispetto ad una alimentata a gas naturale. Le curve sono disegnate in funzione del diluente aggiunto al combustibile, [29].

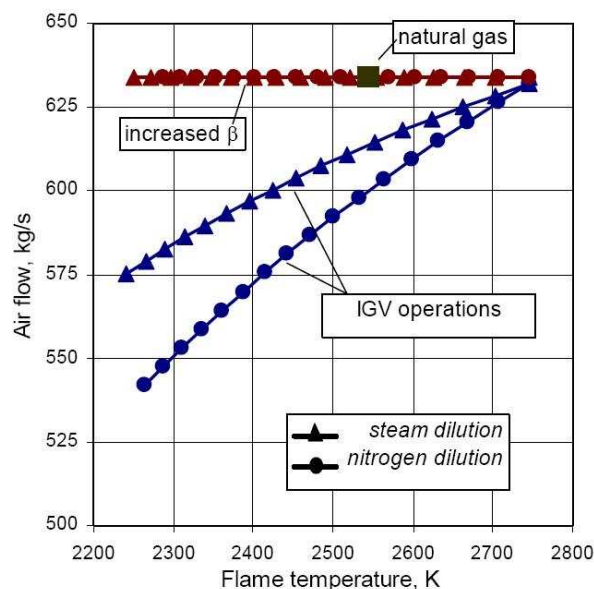
Per il caso della diluizione con vapore si riscontra un incremento del salto entalpico in turbina a casa della maggior presenza di molecole triatomiche (acqua in particolare). Per ridurre la temperatura ad un valore di circa 2300 K serve un rapporto massico di diluizione di circa 7, in queste condizioni la portata aumenta del 20% mentre il salto entalpico del 13%. Utilizzando invece azoto il rapporto di diluizione massico sale fino a 14, in questo caso la portata aumenta di circa il 25%, mentre il salto entalpico rimane invariato poiché l'azoto è una molecola biatomica come l'aria.

L'incremento di portata del combustibile (a causa del minore PCI del syngas rispetto al gas naturale) e l'aggiunta di diluente determinano l'insorgere di

problemi relativi al *matching* fluidodinamico tra turbina e compressore che non si troveranno a funzionare nel medesimo punto di equilibrio. Per ristabilire il *matching* si può agire in due diverse direzioni:

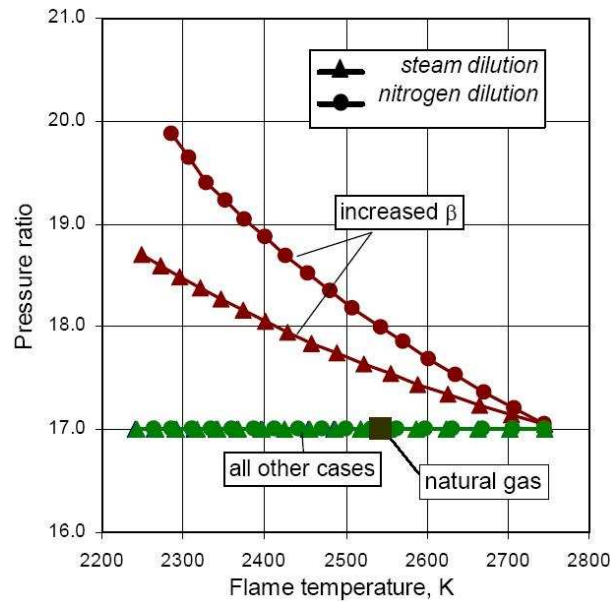
- Se i margini di sicurezza sul pompaggio del compressore lo consentono, la macchina incrementa il proprio rapporto di compressione. Se il compressore non è in grado di fornire il nuovo  $\beta$ , servirà aggiungere uno o più stadi ad alta pressione al compressore.
- Disponendo di un sistema di regolazione VGV (*Variable Guide Vane*) è possibile ridurre la portata d'aria aspirata dal compressore in modo da compensare l'incremento di portata del flusso di combustibile e diluente.

In Figura 2.27 si vede come l'utilizzo di vapore, rispetto ad azoto, per la diluizione comporti una minor regolazione delle VGV a causa del minor incremento di portata per contenere la temperatura adiabatica. L'incremento di  $\beta$  non comporta invece una riduzione della portata aspirata dal compressore.



**Figura 2.27** Effetti sulla portata d'aria aspirata dal compressore di una turbina a gas alimentata ad idrogeno con differenti diluenti (azoto e vapore) e regolazione IGV, [29].

Se invece non si interviene con la chiusura delle VGV si ottiene un incremento del rapporto di compressione, che nel caso di diluizione con azoto può raggiungere valori vicini a 20 (Figura 2.28). Un incremento troppo marcato di  $\beta$  potrebbe però creare delle condizioni favorevoli all'instaurarsi di situazioni di pompaggio. Per questo motivo il solo incremento di  $\beta$  è una soluzione per bilanciare il *matching* molto delicata da conseguire.

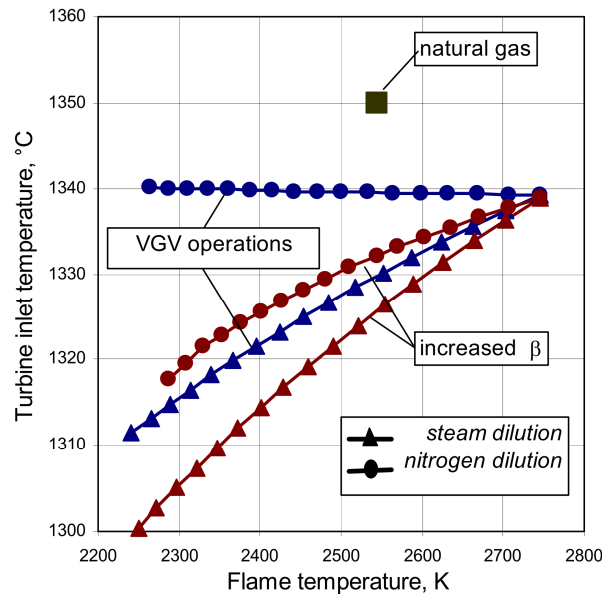


**Figura 2.28 Effetti sul rapporto di compressione di una turbina a gas alimentata ad idrogeno con differenti diluenti (azoto e vapore) priva di regolazione VGV, [29].**

Un altro problema legato all'utilizzo di idrogeno come combustibile è legato al raffreddamento delle palette dei primi stati di espansione. A pari temperatura massima sopportata dai materiali con cui sono costruite le palette, si incontrano tre problematiche: un aumento delle molecole triatomiche nel flusso elaborato durante l'espansione fa aumentare i coefficienti di scambio termico, una maggior pressione dei fluidi (conseguenza dell'incremento di  $\beta$ ) dà origine a coefficienti di scambio termico più elevati e, se  $\beta$  aumenta, i flussi di raffreddamento delle prime schiere di turbina risultano a temperatura maggiore. La combinazione di queste tre problematiche porta ad avere delle palette sottoposte a flussi termici maggiori, per questo motivo la temperatura di equilibrio del materiale sarà superiore andando incontro a problemi di resistenza. Per evitare i problemi legati alla resistenza dei materiali è dunque necessario contenere i valori della TIT.

La Figura 2.29 mostra i risultati ottenibili quando viene operata una modifica della TIT. Sfruttando la regolazione offerta dalle VGV, è possibile mantenere una TIT costante solo nel caso in cui la diluizione sia effettuata con azoto; se la diluizione è invece operata con vapore (incremento di molecole triatomiche) occorre ridurre la TIT di circa 30°C, ottenendo una piccola penalizzazione sul rendimento. L'incremento del rapporto di compressione comporta una riduzione maggiore della TIT in entrambi i casi.





**Figura 2.29** Regolazione della TIT in base alla modalità di diluizione (azoto e vapore) e al tipo di regolazione per ripristinare l'equilibrio fluidodinamico, [29].

Infine anche la potenza erogata dalla turbina a gas risulta influenzata dalla diluizione del combustibile, in quanto l'operazione va a modificare sia la portata espansa sia il salto entalpico. La situazione è riportata in Figura 2.30: quando la regolazione è effettuata attraverso le VGV, l'incremento di potenza meccanica si attesta intorno al 15% (sia quando la diluizione è fatta con azoto sia quando è fatta con vapore), poiché il compressore elabora, a pari  $\beta$ , una portata minore di aria. Se invece il sistema di porta ad un punto di equilibrio caratterizzato da un maggior  $\beta$ , l'incremento di potenza all'albero supererebbe il 30% a causa sia della maggior portata elaborata sia del maggior rapporto di compressione.

In genere i sistemi albero-generatore sono in grado di sopportare incrementi di potenza molto limitati rispetto alle condizioni on-design, per turbomacchine di grande taglia un valore tipico è circa 20 MW, valore non compatibile con incrementi superiori al 30%.

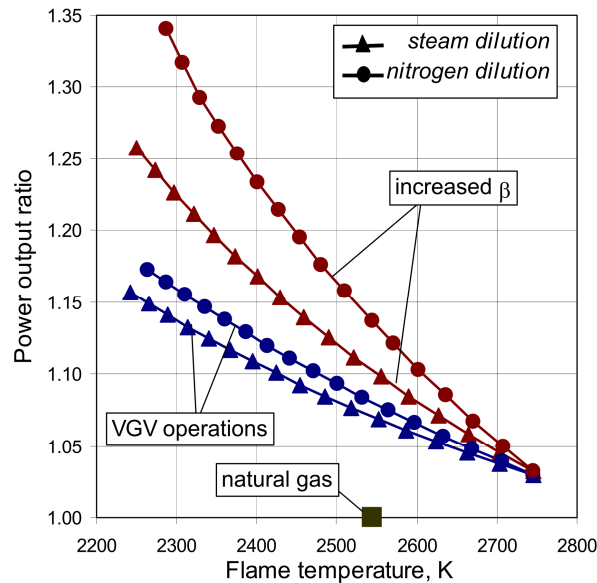


Figura 2.30 Incremento della potenza meccanica all'albero di una turbina a gas alimentata ad idrogeno con differenti diluenti e modalità di regolazione, [29].

## 2.4 Parametri di merito per valutare le prestazioni di un impianto

Per valutare le prestazioni di un impianto è importante evidenziare diversi aspetti del processo tra cui l'efficienza con cui si produce energia elettrica, l'efficienza dell'isola chimica, la capacità di catturare la  $CO_2$  e la spesa energetica sostenuta per raggiungere tale obiettivo. Di seguito vengono riportati i parametri utilizzati in questo lavoro, definiti quando l'alimentazione dell'impianto è una miscela di gas naturale (forma dell'idrocarburo generico  $C_xH_y$ ).

Il rendimento elettrico netto  $\eta_{el}$ , indica l'efficienza con cui l'impianto è in grado di produrre elettricità, al netto dei consumi interni, dato un input energetico, ed è definito come:

$$\eta_{el} = \frac{P_{el}}{\dot{m}_{GN} \cdot PCI_{GN}} \quad (2.30)$$

Per quanto riguarda le prestazioni dell'impianto chimico si possono definire due diversi parametri, uno è la *Cold Gas Efficiency* (CGE) ed è definita come rapporto tra l'energia chimica del prodotto rispetto all'energia chimica del combustibile entrante nell'impianto:

$$CGE = \frac{\dot{n}_{H_2, out} PCI_{H_2}}{\dot{n}_{GN} PCI_{GN}} \quad (2.31)$$

L'altro parametro è l'efficienza di conversione molare, intesa come le moli di H<sub>2</sub> prodotte rispetto alle moli di H<sub>2</sub> massime ottenibili dalla miscela di idrocarburi:

$$\eta_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2, prodotte}}{\sum_i \dot{n}_i \left( \frac{y}{2} + 2x \right)_{i_{alimentate}}} \quad (2.32)$$

L'efficienza di cattura della CO<sub>2</sub> è definita come le moli catturate rispetto alle moli di CO<sub>2</sub> che ogni generico idrocarburo forma durante una combustione completa:

$$\varepsilon = \frac{\dot{n}_{CO_2, catt}}{\sum_i \dot{n}_i x_{i_{alimentate}}} \quad (2.33)$$

Una misura della spesa energetica effettuata per la cattura della CO<sub>2</sub> è fornita dallo *Specific Primary Energy Consumption for CO<sub>2</sub> Avoided* (SPECCA), definito come:

$$SPECCA = \frac{HR - HR_{ref}}{E_{ref} - E} \quad (2.34)$$

Dove HR è l'*heat rate* dell'impianto, espresso in kJ<sub>PCI</sub>/kWh<sub>el</sub>, mentre E sono le emissioni specifiche di CO<sub>2</sub> espresse in gCO<sub>2</sub>/kWh<sub>el</sub>. La formula per valutare HR può essere espressa come:

$$HR = \frac{3600}{\eta_{el}} \quad (2.35)$$

Combinando le due formule precedenti, (2.34) e (2.35), si ricava la relazione che permette di calcolare lo SPECCA:

$$SPECCA = \frac{3600 \cdot \left( \frac{1}{\eta} - \frac{1}{\eta_{rif}} \right)}{E_{rif} - E} \quad (2.36)$$

Lo SPECCA ha il notevole vantaggio di valutare congiuntamente gli effetti legati alle variazioni di rendimento e di emissioni di CO<sub>2</sub>. Per comprendere a fondo le indicazioni fornite dallo SPECCA, è necessario però affiancargli anche i parametri con cui è calcolato.



## **3 Il codice di calcolo GS e le proprietà termodinamiche del rame e dell'ossido di rame**

### **3.1 Codici di calcolo utilizzati**

Per la simulazione delle prestazioni dell'impianto chimico descritto da Abanades [32] e per la sua integrazione in un impianto di potenza in ciclo combinato, è stato utilizzato il software GS, acronimo di *Gas-Steam Cycle Simulation Code*, sviluppato dal Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano a partire dalla fine degli anni '80.

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

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

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

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

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

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

Alcuni componenti, come il miscelatore e lo scambiatore di calore, sono in grado di variare la composizione chimica dei flussi uscenti in base ad un calcolo di equilibrio chimico (valutato con una procedura di minimizzazione dell'energia libera di Gibbs). Il combustore opera invece nell'ipotesi di completa ossidazione del combustibile.

### 3.1.1.2 Caratteristiche distintive del codice

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

Tra le caratteristiche più significative ricordiamo in particolare le seguenti:

- I rendimenti delle turbomacchine (compressore ed espansore della turbina a gas, turbina del ciclo a vapore) sono calcolati con correlazioni che incorporano l'effetto scala (variazione delle prestazioni con la dimensione della macchina) e quello dei principali parametri operativi (portate volumetriche elaborate, salto entalpico, numero di giri, etc.), calibrate caso per caso con numerosi confronti con macchine reali. Non è quindi necessario che l'utente faccia ipotesi relative a tali rendimenti.
- Il calcolo dell'espansore della turbina a gas tiene conto degli effetti del raffreddamento necessario per mantenere temperature accettabili delle pale esposte ai gas caldi.
- La sequenza delle sezioni del generatore di vapore a recupero è automaticamente definita in modo da massimizzare la generazione di vapore ad alta pressione e la potenza generabile dal ciclo a vapore.
- Il codice opera con miscele di gas ideali e solidi ideali, con l'eccezione di acqua e vapore che, laddove presente come unica specie chimica, viene trattato con le equazioni di stato delle "*Steam Properties in S.I. Units*". Le proprietà termodinamiche dei gas sono calcolate con i coefficienti delle classiche tabelle JANAF. Questa schematizzazione è perfettamente adeguata a trattare i processi che avvengono nei cicli combinati, ma per alcuni processi presenti negli impianti con cattura della CO<sub>2</sub> è necessario ricorrere ad altri metodi di calcolo per taluni processi che coinvolgono fluidi differenti dai gas ideali. Casi tipici sono la compressione e la liquefazione della CO<sub>2</sub>, che avviene in campo supercritico o comunque ad elevate pressioni ridotte, e i sistemi di assorbimento chimico o fisico della CO<sub>2</sub> con soluzioni organiche o ammine. Per questi processi si ricorre a codici commerciali, come Aspen Plus®.

### **3.1.2 Limiti e campo di applicazione**

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

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

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

- Il codice non include alcun modello di cinetica chimica né di fenomeni di trasporto (di calore, di quantità di moto, di massa), per cui esso non può fornire alcuna informazione circa l'evoluzione nel tempo delle condizioni di funzionamento del sistema in esame, che si assume essere sempre in regime stazionario.
- Il codice non è in grado di trattare gas reali, come già anticipato, con l'eccezione dell'acqua in tutte le zone del diagramma di stato.
- I calcoli effettuati sono di tipo *on-design*, ossia si suppone che tutti i componenti siano stati specificatamente progettati per funzionare alle condizioni calcolate.
- Le correlazioni che esprimono l'effetto della scala e dei più importanti parametri di progetto sulle prestazioni delle turbomacchine sono state calibrate in modo di riprodurre le prestazioni delle turbine a gas e dei cicli combinati di media-grande taglia di ultima generazione. L'estensione a macchine non convenzionali e/o non commerciali è lecita ma soggetta ovviamente a maggiore incertezza.

### 3.1.3 Il codice di calcolo Aspen Plus®

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

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

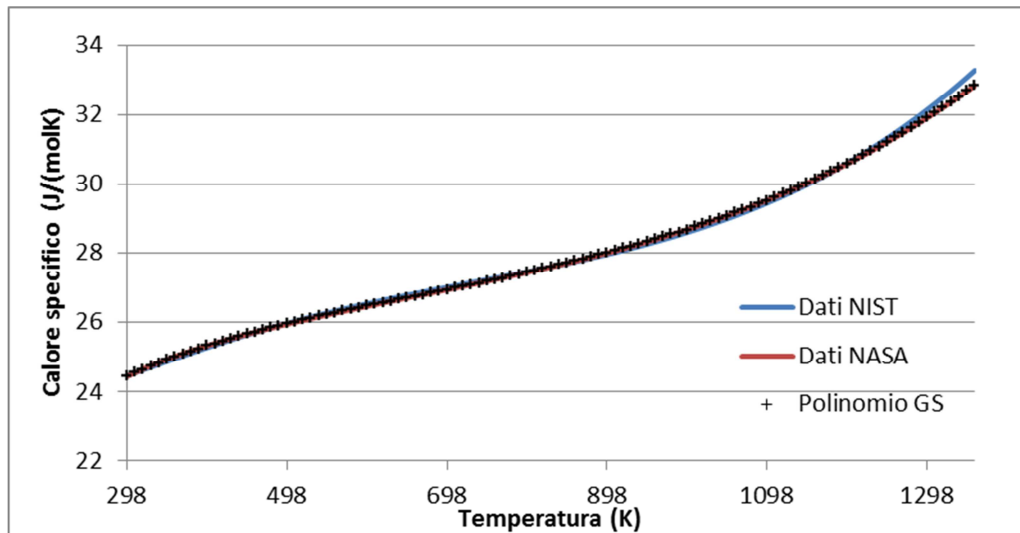
Grazie ai modelli di compressione e liquefazione costruiti con Aspen è possibile ricavare i valori di potenza elettrica richiesta per questa fase e dunque la penalizzazione del rendimento dell'impianto.

## 3.2 Implementazione delle proprietà termodinamiche

Il programma GS necessita di un file di dati contenente le informazioni riguardo alle proprietà termodinamiche di tutti i composti chimici coinvolti nella simulazione. Pertanto ad ogni utilizzo di nuove specie chimiche è necessario provvedere all'inserimento dei dati secondo lo standard di GS. Per il nostro impianto è stato necessario aggiungere le proprietà delle sostanze Cu e CuO. Inoltre per effettuare delle verifiche sulla decomposizione, sono state introdotte le proprietà del Cu<sub>2</sub>O.

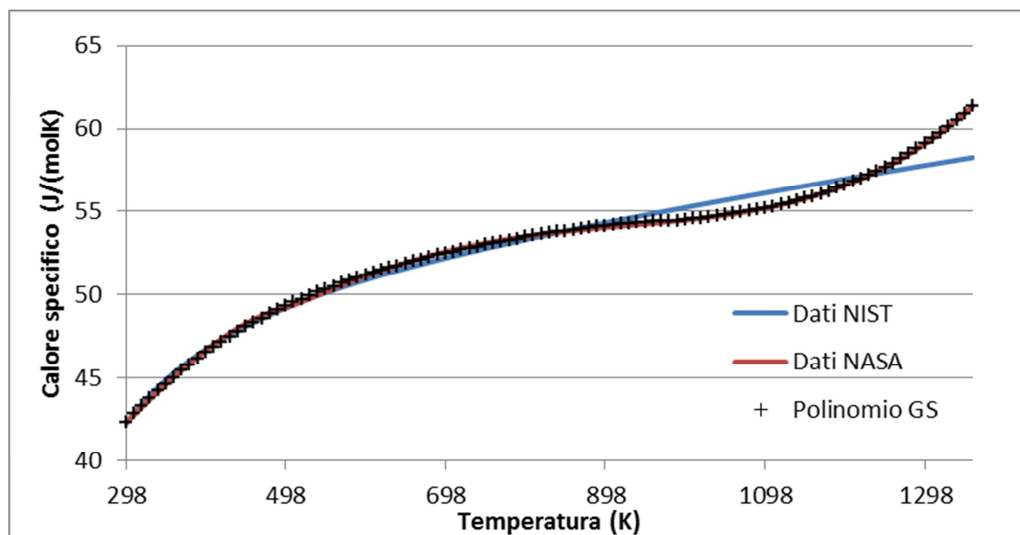
Le informazioni di cui GS ha bisogno sono il peso molecolare, la densità, l'entalpia di formazione  $\Delta H_f^0$ , l'entropia standard  $s^0$  e la densità a 25°C. I calori specifici  $C_p$  sono calcolati utilizzando delle formule polinomiali di quarto grado, in funzione della temperatura. Lo spettro di temperatura è diviso in due intervalli, 300-1000 K e 1000-1500 K, in modo da poter avere un'interpolazione più efficace, e pertanto vanno forniti i cinque coefficienti delle polinomiali validi per i questi due intervalli (a(1)÷a(5)). I valori di entalpia e entropia sono calcolati a partire dal  $C_p$  integrando i polinomi. Servono quindi altri due coefficienti a(6) e a(7) che rappresentano le costanti di integrazione rispettivamente dell'entalpia e dell'entropia, in modo da aver corrispondenza con i valori di entalpia di formazione standard ed entropia standard.





**Figura 3.1** Andamento del calore specifico del Cu in funzione della temperatura, secondo le fonti NASA e NIST.

Sono state confrontate più fonti bibliografiche, in particolare i dati di NASA [33] e NIST [34]. Per quanto riguarda il Cu le discordanze sono minime e l'utilizzo dei dati dell'una o dell'altra fonte porta a poche differenze nei coefficienti (Figura 3.1).



**Figura 3.2** Andamento del calore specifico del CuO in funzione della temperatura, secondo le fonti NASA e NIST.

Per il CuO invece le differenze sono un po' più marcate, soprattutto per valori di temperatura elevati. Gli scostamenti relativi però sono contenuti e non

superano i 2 punti percentuali per tutto il campo di temperature fino ai 1290 K. Oltre questo valore la differenza cresce significativamente (Figura 3.2).

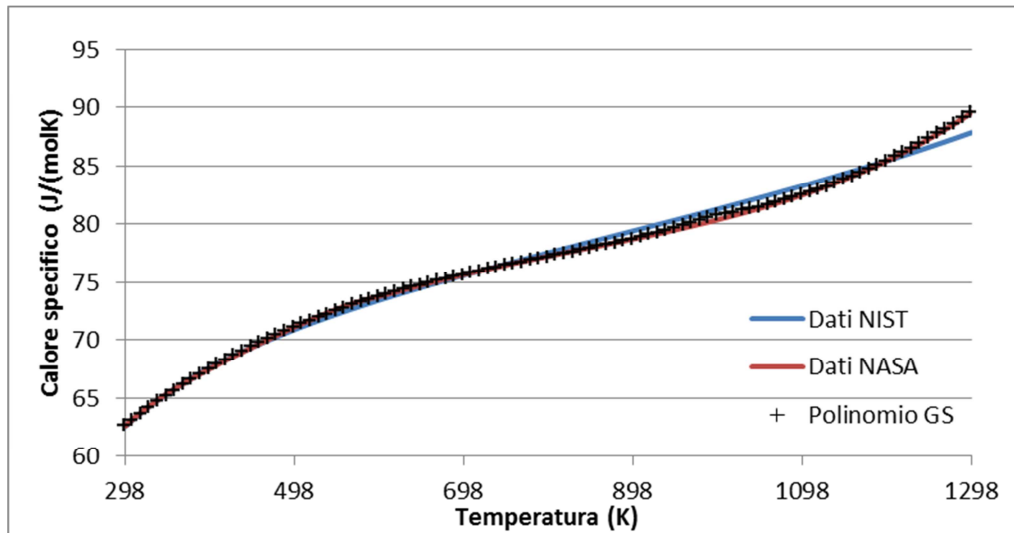


Figura 3.3 Andamento del calore specifico del  $\text{Cu}_2\text{O}$  in funzione della temperatura, secondo le fonti NASA e NIST.

Dato che in questo processo la temperatura massima raggiunta dai solidi è 1123 K, non si sono ritenute necessarie ulteriori verifiche. Inoltre le differenze su entalpia ed entropia risultano molto più contenute, rimanendo sempre al di sotto del 0.5% (Figura 3.4).

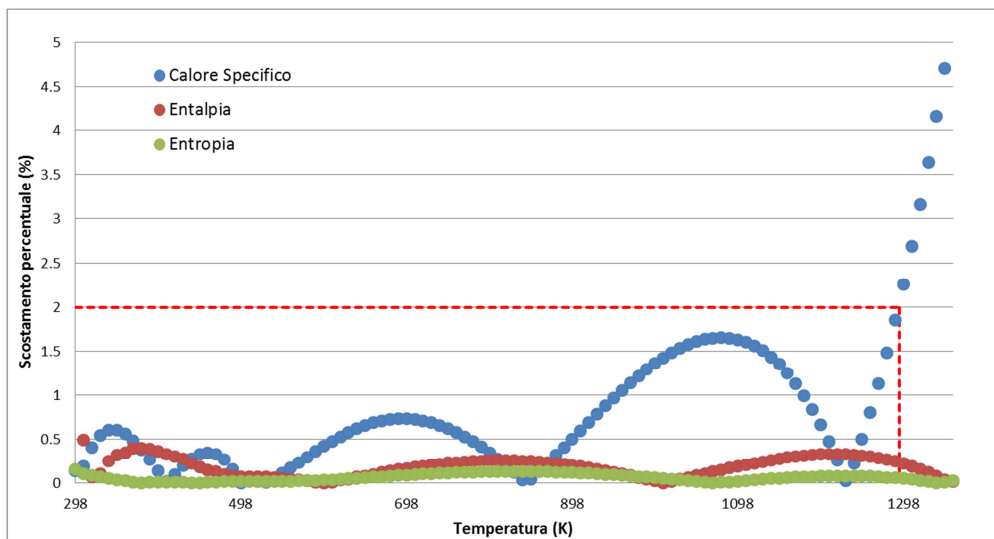


Figura 3.4 Scostamento percentuale di calore specifico, entalpia ed entropia del  $\text{CuO}$  tra dati NASA e NIST in funzione della temperatura. Si evidenzia la temperatura per la quale lo scostamento supera il 2% (1290 K).

Lo stesso discorso Cu può essere ripetuto per il Cu<sub>2</sub>O poiché le differenze tra le due fonti sono minime.

Per tutti e tre i solidi i dati utilizzati sono quelli delle fonti NASA, così come suggerito nell'introduzione alla libreria delle proprietà di GS.

Si riportano i valori delle proprietà termodinamiche e dei coefficienti dei polinomi inseriti in GS.

**Tabella 3.1 Valori delle proprietà termodinamiche di Cu, CuO e Cu<sub>2</sub>O forniti a GS.**

	Cu	CuO	Cu <sub>2</sub> O	
Peso Molecolare	63.546	79.545	143.091	kg/kmol
Densità	8960	6315	6043	kg/m <sup>3</sup>
Entalpia di formazione standard $\Delta H_f^0$	0.00000E+00	-1.55645E+08	-1.70710E+08	J/kmol
Entropia standard $s^0$	3.3150E+04	4.2435E+04	9.2370E+04	J/(kmol*K)

**Tabella 3.2 Valori dei coefficienti a(1)-a(7) per il calcolo delle proprietà termodinamiche di Cu, CuO e Cu<sub>2</sub>O forniti a GS.**

Cu		CuO		Cu <sub>2</sub> O	
300-1000K	1000-1500K	300-1000K	1000-1500K	300-1000K	1000-1500K
a(1) 2.2850885E+00	2.6455376E+00	a(1) 1.6910855E+00	-1.9819581E+00	a(1) 4.7703820E+00	1.7194130E+01
a(2) 3.4525907E-03	1.6003127E-03	a(2) 1.8343350E-02	2.5657125E-02	a(2) 1.1941190E-02	-1.7323390E-02
a(3) -5.3451052E-06	-1.6959346E-06	a(3) -2.9649867E-05	-2.6341111E-05	a(3) -8.9438406E-06	1.0915324E-05
a(4) 4.1184943E-09	9.0209286E-10	a(4) 2.3635360E-08	9.2213936E-09	a(4) -1.0521379E-09	-1.0624650E-09
a(5) -1.0592757E-12	0.0000000E+00	a(5) -7.4684630E-12	0.0000000E+00	a(5) 3.0069762E-12	0.0000000E+00
a(6) -7.9517455E+02	-8.5362963E+02	a(6) -1.9821564E+04	-1.8798528E+04	a(6) -2.2406199E+04	-2.6213402E+04
a(7) -9.8614570E+00	-1.1516344E+01	a(7) -8.8763657E+00	1.0465507E+01	a(7) -1.9228924E+01	-8.4958954E+01

Per verificare il corretto inserimento dei dati in GS sono state effettuate diverse prove facendo stampare a GS i valori di entalpia ed entropia delle sostanze, per alcuni valori di temperatura e confrontandoli con i risultati forniti dalla NASA.

Un'altra verifica è stata effettuata sulla pressione parziale dell'O<sub>2</sub> dovuta alla decomposizione del CuO in Cu<sub>2</sub>O e successivamente in Cu. Jerndal et al [28], forniscono il grafico della pressione parziale di O<sub>2</sub> in funzione della temperatura. Utilizzando l'implementazione *grabit.m* di Matlab è stato riprodotto il grafico di Jerndal e confrontato con i risultati forniti da GS. I valori ottenuti sono paragonabili a quelli forniti da Jerndal come mostrato in Figura 3.5 e pertanto i coefficienti utilizzati modellizzano in modo sufficientemente preciso il comportamento di CuO e Cu.

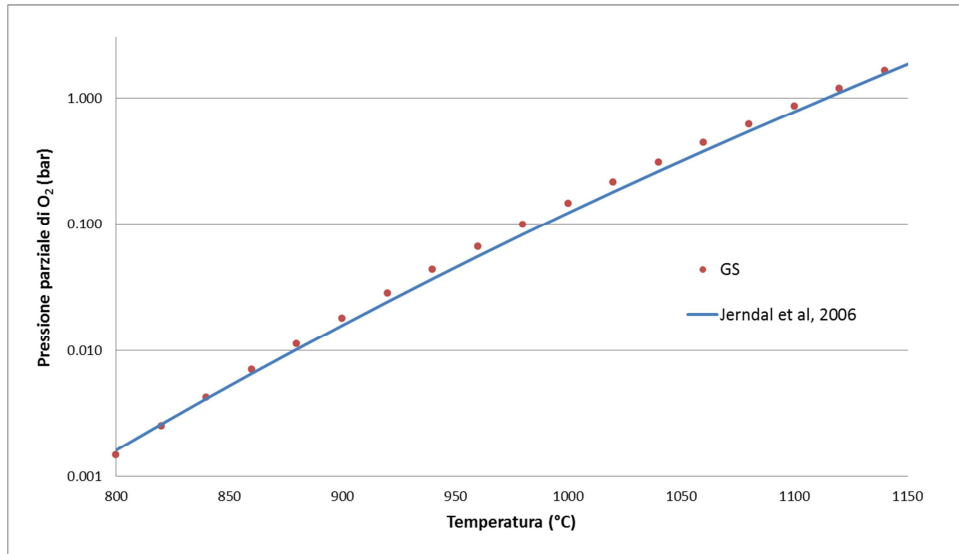


Figura 3.5 Pressione parziale dell'O<sub>2</sub> dovuta a decomposizione di CuO al variare della temperatura.

Dallo stesso grafico si evince inoltre che la decomposizione del CuO, alle temperature a cui lavora il nostro impianto, è un fenomeno trascurabile. Pertanto nelle simulazioni in GS è stato escluso il Cu<sub>2</sub>O dalla lista dei possibili prodotti di reazione.

L'impianto trattato prevede l'uso di CaO come sorbente per la CO<sub>2</sub>. GS quindi necessita delle proprietà termodinamiche del CaO e del CaCO<sub>3</sub> che sono state precedentemente elaborate in altre pubblicazioni [35].

Si riportano i coefficienti di GS utilizzati (Tabella 3.3) e il diagramma di decomposizione del CaCO<sub>3</sub> (Figura 3.6) che conferma la bontà dei dati.

Tabella 3.3 Valori dei coefficienti a(1)÷a(7) per il calcolo delle proprietà termodinamiche di CaO e il CaCO<sub>3</sub> forniti a GS.

CaO		CaCO <sub>3</sub>	
300-1000K	1000-1500K	300-1000K	1000-1500K
a(1) -7.8644240E-01	5.7857401E+00	a(1) -2.1246807E+00	9.4715368E+00
a(2) 3.5503574E-02	9.6789313E-04	a(2) 6.9600162E-02	8.5794567E-03
a(3) -6.9636682E-05	-1.2997655E-06	a(3) -1.2557205E-04	-4.7392450E-06
a(4) 6.0760586E-08	8.7369364E-10	a(4) 1.0792311E-07	1.9929570E-09
a(5) -1.9692277E-11	-1.7540694E-13	a(5) -3.4853588E-11	-3.2575575E-13
a(6) -7.7206662E+04	-7.8221627E+04	a(6) -1.4667613E+05	-1.4846263E+05
a(7) 1.0779690E+00	-2.8870757E+01	a(7) 7.0847725E+00	-4.5736664E+01

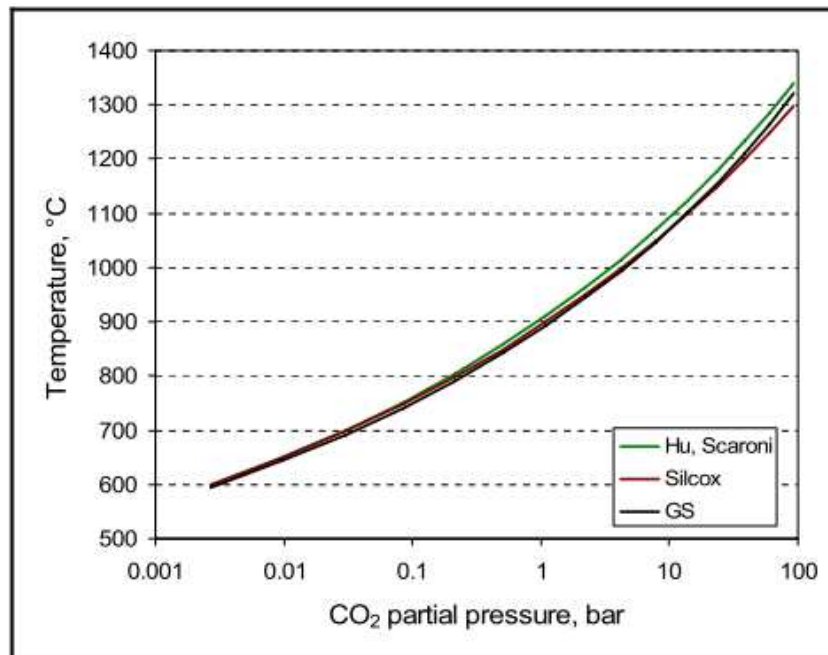


Figura 3.6 Pressione parziale della CO<sub>2</sub> dovuta alla decomposizione di CaCO<sub>3</sub> al variare della temperatura, [35].



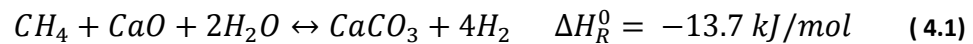
## 4 Processo per la produzione di idrogeno con cattura di CO<sub>2</sub> a doppio ciclo solido Cu-Ca

### 4.1 Descrizione concettuale del processo

Il processo è stato proposto da Abanades e Murillo [32] e si basa su due famiglie di processi per la separazione di gas che usano reazioni reversibili gas-solido ad alta temperatura per trasportare CO<sub>2</sub> (2.17) e O<sub>2</sub> (2.27).



Questo processo prevede l'applicazione della prima reazione in un reattore di steam reforming di gas naturale in presenza di CaO, dando luogo alla reazione:



L'entalpia di reazione globale è quasi bilanciata e l'equilibrio del passaggio intermedio, la reazione di water gas shift, è spostato verso destra a causa dell'assorbimento della CO<sub>2</sub> da parte del CaO.

Un problema rilevante per i sistemi di cattura della CO<sub>2</sub> è che la successiva calcinazione del CaCO<sub>3</sub> per formare CO<sub>2</sub> e CaO viene effettuato in una atmosfera ricca di CO<sub>2</sub> e in queste condizioni sono necessarie temperature molto elevate (circa 900°C per un atmosfera di CO<sub>2</sub> pura a pressione atmosferica). Il calore necessario in questa parte del sistema è così elevato che risulta problematico in tutti i processi proposti. Per questo motivo si utilizza un secondo *chemical loop* in cui entra in gioco la seconda reazione.

Questo processo propone una soluzione per il problema della calcinazione della CaCO<sub>3</sub>. Il punto centrale del processo è la rigenerazione del CaCO<sub>3</sub> utilizzando il calore di riduzione del CuO con del gas combustibile (assunto metano in questa parte delle simulazioni). Entrambe le reazioni avvengono nello stesso momento, alimentando il metano in un reattore contenente CuO e CaCO<sub>3</sub> in un opportuno rapporto.

Lo schema generale include i seguenti passi:

- a) La produzione di un flusso ricco di idrogeno mediante *sorption enhanced steam reforming* e la simultanea carbonatazione del CaO con la CO<sub>2</sub>. Questa reazione necessita di un catalizzatore adatto (per esempio metalli nobili di transizione o Ni) in quanto il Cu non garantisce una sufficiente attività.
- b) L'ossidazione del Cu a CuO con aria in condizioni tali da limitare la decomposizione del CaCO<sub>3</sub> e quindi utilizzando alte pressioni e basse temperature attraverso il ricircolo di N<sub>2</sub>.
- c) La calcinazione del CaCO<sub>3</sub> e la contemporanea riduzione del CuO con un gas combustibile per ottenere il calore necessario per la calcinazione.

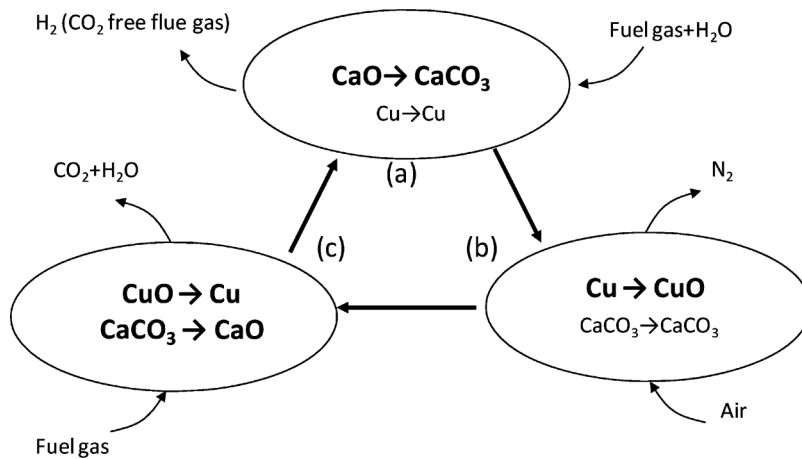


Figura 4.1 Schema generale del processo a doppio ciclo solido Cu-Ca, [32].

Paragonato agli altri metodi in cui il CaCO<sub>3</sub> è decomposto in atmosfere ricche di CO<sub>2</sub>, il vantaggio della riduzione e calcinazione simultanea è dovuto alla semplificazione tecnologica poiché permette di mantenere temperature operative contenute ed evitare elevati dispendi di energia, utilizzo di materiali speciali e grossi scambiatori di calore infatti, l'accoppiamento di una reazione esotermica e una endotermica sullo stesso letto solido, permette di trasferire direttamente il calore dall'ossido metallico al carbonato. La rigenerazione risulta analoga ad una ossicombustione, ma non si hanno i consumi legati all'ASU e i picchi di temperatura tipici di una combustione in ossigeno puro.

#### 4.1.1 Configurazione dell'impianto

Per combinare quanto espresso prima possono essere usati diversi schemi di processo in relazione alle caratteristiche del combustibile utilizzato e a quelle del prodotto da ottenere; in Figura 4.2 è riportato un caso particolare di



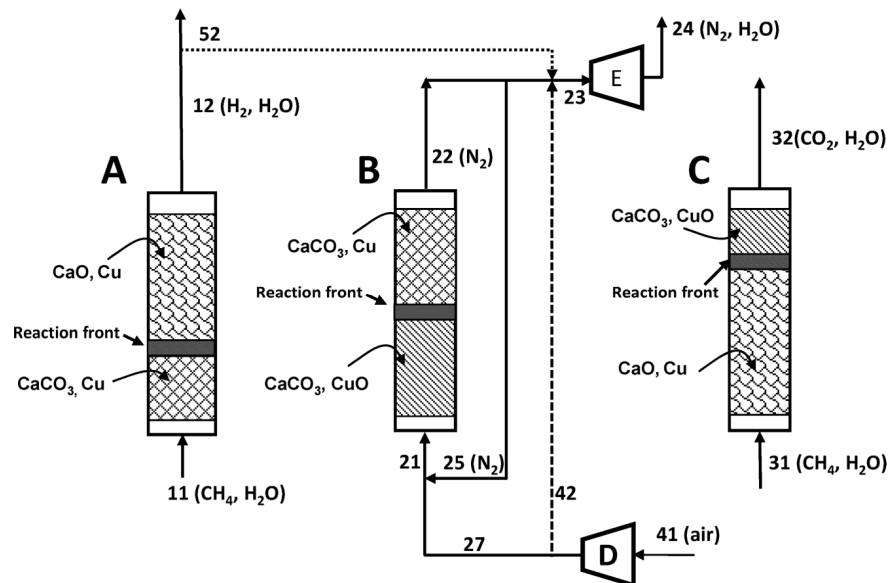
sorption enhanced reforming a partire da gas naturale per la produzione di H<sub>2</sub> e di energia elettrica.

Per mettere in risalto la potenziale elevata efficienza del processo in questione, la Tabella 4.1 riassume le condizioni operative e le composizioni dei flussi interfacciati all'impianto quando sono raggiunte le condizioni di equilibrio chimico per i flussi che contengono i prodotti utili.

**Tabella 4.1 Temperatura, pressione e composizione dei flussi che compongono l'impianto, [32].**

gas streams	reforming reactor			oxidation reactor			air compressor			gas turbine		regenerator reactor	
	11	12	52	21	25	22	41	27	42	23	24	31	32
temperature (K)	821	973	973	515	618	1121	293	515	515	1848	1022	933	1123
pressure (kPa)	1961	1961	1961	1961	1961	1961	981	1961	1961	1961	981	981	981
molar flow (mol/s)	1.39	1.63	1.42	5.09	3.06	4.70	5.25	2.04	3.21	5.86	5.86	0.77	1.39
composition (% v)													
H <sub>2</sub> O	80.00	39.10	39.10	-	-	-	-	-	-	24.72	24.72	72.17	70.63
O <sub>2</sub>	-	-	-	8.41	-	-	21.00	21.00	21.00	3.28	3.28	-	-
CO <sub>2</sub>	-	0.18	0.18	1.21	2.10	2.10	-	-	-	1.23	1.23	-	29.37
N <sub>2</sub>	-	-	-	90.38	97.90	97.90	79.00	79.00	79.00	70.73	70.73	-	-
CH <sub>4</sub>	20.00	2.45	2.45	-	-	-	-	-	-	-	-	27.83	-
H <sub>2</sub>	-	58.10	58.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO	-	0.17	0.17	-	-	-	-	-	-	0.04	0.04	-	-

Come si può vedere dalla Figura 4.2, l'impianto è suddiviso in tre reattori:



**Figura 4.2 Schema di una possibile integrazione dell'impianto per produzione di H<sub>2</sub> e energia elettrica proposta da Abanades, [32].**

Entrando più nello specifico, i singoli reattori sono:

- Un reattore di reforming A, alimentato con un flusso di gas naturale e vapore che reagisce a cavallo di un ridotto fronte di reazione all'interno

del letto fisso. Il letto inizialmente contiene una certa quantità di CaO e di Cu così da favorire la reazione di *sorption enhanced* reforming. All'interno di questo stesso reattore viene generato il carbonato di calcio a seguito dell'assorbimento della CO<sub>2</sub> e il fronte di reazione avanza verso la sommità. Dato che la reazione risultante completa è debolmente esotermica, il flusso di alimento deve essere ad una temperatura tale da mantenere costante la temperatura operativa del reattore. In particolare bisogna però notare che le temperature di uscita del reattore potrebbero cambiare all'avanzare del fronte verso l'uscita del letto; per questo motivo le temperature riportate in tabella vanno intese come rappresentative dell'intero processo lungo il reattore A. Un discorso analogo può essere fatto anche per gli altri due reattori.

- Un reattore B dove avviene l'ossidazione del rame per mezzo di una corrente di aria. Quando la maggior parte dell'ossido di calcio è reagito a formare CaCO<sub>3</sub>, il letto fisso è passato alla modalità di funzionamento tipica del reattore B. Dato che l'aria calda (dovuta all'esotermicità della reazione di ossidazione) derivante da questo reattore si configura come un importante output di energia del sistema, la reazione di ossidazione dovrebbe avvenire alla massima temperatura possibile. Allo stesso tempo però, la decomposizione del carbonato di calcio (reazione endotermica) deve essere ridotta al minimo in modo da contenere il più possibile la CO<sub>2</sub> rilasciata in atmosfera con i gas combusti provenienti dalla turbina a gas. Un buon compromesso è quello di far avvenire la reazione di ossidazione ad una pressione compresa tra 20-30 bar e ad una temperatura di circa 850°C, miscelando poi la corrente di ricircolo, ricca di N<sub>2</sub>, con l'aria primaria prima di entrare nel reattore B [36], [37]. La riduzione di zone troppo calde all'interno di questo reattore può essere conseguita soprattutto controllando la temperatura del ricircolo e variando l'O<sub>2</sub> presente nell'aria di alimento. Potrebbe essere inoltre incluso tra le due fasi di reazione A e B uno stadio intermedio di raffreddamento del letto ad opera di un gas inerte così da abbassare ulteriormente la temperatura dei solidi. Sebbene questa configurazione complichino lo schema di processo, ci sono parecchie esperienze in ambito industriale in cui questa pratica di raffreddamento del letto viene usata per fare degli scambiatori solidi ad accumulo per riscaldare dei flussi gassosi. Questo tipo di scambiatori potrebbe essere anche impiegato per rimuovere calore dalla corrente di ricircolo prima che questa venga miscelata all'aria. Ad ogni modo, la corrente risultante in uscita dal reattore B viene espansa nella turbina a gas. Per massimizzare l'efficienza elettrica dell'impianto, può essere utile bruciare una parte del gas generato durante il reforming così

da incrementare sia la temperatura che la massa del flusso da espandere. Questa operazione viene fatta inviando un flusso secondario di aria, proveniente dal compressore, per ossidare il combustibile supplementare. Una opzione alternativa potrebbe essere quella di bruciare una piccola quantità di metano, tuttavia questa situazione non verrà considerata perché il carbonio supplementare verrebbe emesso in atmosfera senza possibilità di essere rimosso, riducendo così l'efficienza di cattura.

- Un reattore C di calcinazione dove avviene la rigenerazione del carbonato di calcio, che viene a formarsi nel reattore A, attraverso la riduzione dell'ossido di rame formato nel reattore B. Nello schema d'impianto preso in considerazione, il reattore C viene alimentato con una corrente di metano miscelato a del vapore così da ridurre il più possibile la pressione parziale della CO<sub>2</sub> nell'ambiente di reazione e favorire al massimo la decomposizione di CaCO<sub>3</sub>. Come indicato in Figura 4.1, i solidi provenienti dal reattore B sono progressivamente convertiti in una miscela di CaO e Cu con cui poi cominciare un nuovo ciclo nel reattore A. La temperatura operativa del reattore C deve essere elevata, preferibilmente superiore a 800°C per favorire una rapida decomposizione del carbonato di calcio ma contemporaneamente inferiore a 900°C per ridurre problemi di disattivazione dell'ossido di calcio e reazioni indesiderate che coinvolgono l'ossido di rame (dissociazione a Cu<sub>2</sub>O e reazioni indesiderate con il supporto). La pressione operativa del reattore in esame deve essere atmosferica o addirittura inferiore proprio per favorire la decomposizione del carbonato.

Impostando un bilancio sul carbonio in base ai risultati riportati nella Tabella 4.1, si ottiene un'efficienza di cattura della CO<sub>2</sub> pari all'84%, valutata secondo la formula (2.33), valida quando l'alimentazione è metano puro:

$$\varepsilon = \frac{\dot{n}_{CO_2,catt}}{(\dot{n}_{CH_4,ref} + \dot{n}_{CH_4,calc})}$$

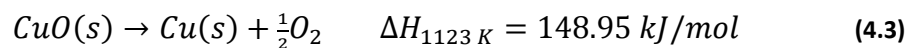
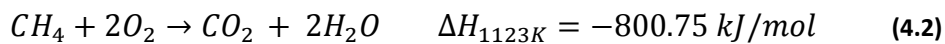
L'efficienza energetica del sistema, intesa come CGE (*Cold Gas Efficiency*), risulta essere 58%, ed è calcolata secondo la formula (2.31):

$$CGE = \frac{\dot{m}_{H_2,out} \cdot PCI_{H_2}}{\dot{m}_{CH_4,in} \cdot PCI_{CH_4}}$$

L'energia supplementare viene poi rilasciata sotto forma di una corrente di gas ad elevata temperatura, ottima per essere integrata con un ciclo di potenza, ad

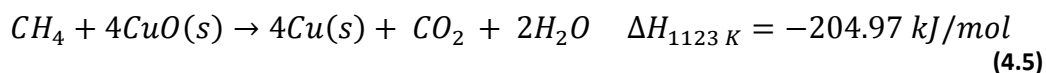
esempio un ciclo combinato. Così come per gli impianti basati sulla CLC, l'assenza di uno stadio caratterizzato da una sostanziale penalizzazione energetica (legato soprattutto alla separazione della CO<sub>2</sub> o alla produzione di O<sub>2</sub>), è un'indicazione che in questo tipo di processo, integrato con un ciclo di potenza, potrà essere ottenuta una elevata efficienza.

Le proporzioni ideali per i solidi impiegati nei reattori sono state calcolate tenendo conto delle entalpie di reazione alle condizioni operative in modo da ottenere un bilanciamento termico (neutralità) per il reattore di calcinazione-riduzione. Alimentando metano puro al reattore di calcinazione bisogna avere un rapporto molare Cu/Ca reagito pari a 3.1. La dimostrazione di questo valore può essere fatta considerando le entalpie di reazione delle reazioni che avvengono nello stadio di calcinazione:



I valori delle entalpie di reazione a 1123 K sono stati valutati con GS. Considerando di alimentare una mole di CH<sub>4</sub> servono 4 moli di CuO affinché questa venga ossidata, provocando la liberazione di una quantità di calore pari a 204.95 kJ/mol. Per ottenere la neutralità termica è necessario perciò alimentare 1.23 moli di CaCO<sub>3</sub>. Il rapporto tra le moli di CuO alimentate e quelle di CaCO<sub>3</sub> risulta pari a 3.2. La piccola differenza tra il valore riportato dall'articolo e il valore calcolato, può essere dovuta a piccole differenze nelle proprietà termodinamiche delle sostanze considerate.

Grazie all'elevata entalpia di riduzione del CuO quando reagisce con il CO, il rapporto molare teorico si abbassa fino a 1.3, portando ad una riduzione dell'input energetico perché la capacità termica dei solidi si riduce. Se invece reagisse con una corrente di syngas il rapporto sarebbe compreso nell'intervallo 1.3-1.9 in base al rapporto H<sub>2</sub>/CO del syngas. Questo però significherebbe disporre di una sorgente di CO o di syngas prontamente disponibile per l'alimentazione del reattore. Le reazioni tra i solidi e la corrente di gas risultano:





La giustificazione dell'affermazione precedente si trova nel fatto che le stechiometrie di reazione del CH<sub>4</sub>, CO e H<sub>2</sub> con il CuO sono differenti, in particolare servono 4 moli CuO per ossidare una mole di CH<sub>4</sub> invece di una sola (-204.97/4=-51.24 kJ/mol).

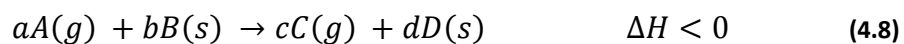
Infine, la presenza di un supporto inerte da accoppiare all'ossido di calcio e al rame oppure di un catalizzatore, deve essere mantenuta al minimo consentito dal mantenimento dell'attività dei solidi coinvolti nel processo così da ridurre l'apporto necessario di calore da fornire per la reazione di calcinazione. Se le condizioni reali non permettessero questo, il calore supplementare sarà ottenuto aumentando il rapporto Cu/Ca. Le temperature operative riportate in Tabella 4.1 sono state scelte tenendo in considerazione le informazioni relative alle cinetiche di reazione e agli equilibri chimici del *sorption enhanced reforming*, dell'ossidazione e riduzione completa del rame e della calcinazione.

#### **4.1.2 Funzionamento di un reattore a letto fisso**

I reattori presi in considerazione nel processo sono dei letti fissi il cui funzionamento può essere approssimativamente stimato impiegando dei modelli base [38]. In tali modelli viene assunto che la velocità delle reazioni, tra fase solida e fase gassosa, sia abbastanza elevata affinché esse si verifichino a cavallo di uno stretto fronte di reazione, il quale avanza verso la fine del letto man mano che viene alimentata la corrente gassosa e il sorbente si consuma (Figura 4.2). Si adotta quindi un modello *plug flow* per la descrizione dei diversi stadi del processo.

Quando le reazioni coinvolte nel letto non sono termicamente neutre, oppure si hanno differenze di temperature tra i gas e i solidi, viene a formarsi anche un fronte di scambio termico, anch'esso in moto verso l'uscita del reattore. Facendo riferimento a diverse correlazioni di scambio termico [39] [40], si può assumere che per elevate velocità superficiali dei gas si instauri un rapido trasferimento di calore tra i solidi e i gas. Questo permette di assumere l'ipotesi che non ci siano marcate differenze tra le temperature dei solidi e quelle dei gas lungo l'intera lunghezza del letto.

Tutte le reazioni gas-solidi che avvengono nei reattori di Figura 4.2, possono essere descritte dalla reazione generale:



In forma grafica si ottiene il seguente diagramma (Figura 4.3):

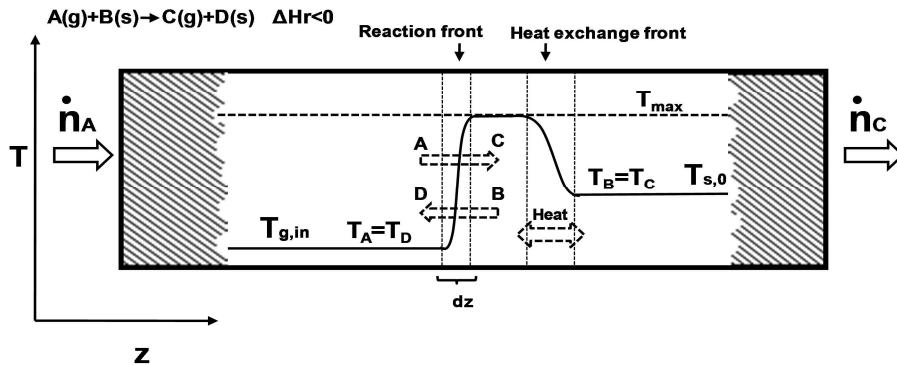


Figura 4.3 Descrizione generale dei profili di temperatura e di reazione/scambio termico in un reattore a letto fisso in cui avviene una reazione esotermica come la (4.12), [38].

Nell'esempio di Figura 4.3 il flusso gassoso A e la concentrazione di B nella matrice solida sono tali per cui il gas entrante nel reattore incontra il letto alla sua stessa temperatura  $T_{g,in}$  (i solidi originariamente erano a  $T_{s,0}$ , ma sono poi stati raffreddati dal passaggio della corrente gassosa fino a  $T_{g,in}$ ).

Quando i gas raggiungono il fronte di reazione, la reazione tra A e B avviene rapidamente in un ridotto spazio, senza generare nessun particolare rallentamento dello scambio di massa. Si forma così il prodotto gassoso C, mentre nel letto i solidi sono convertiti al prodotto D. La velocità, con cui si muove il fronte di reazione, può essere espressa facendo riferimento al bilancio massico:

$$u_r = \frac{b \cdot n_A}{a \cdot A \cdot \rho_B} \quad (4.9)$$

Siccome la densità dei gas è circa tre ordini di grandezza inferiore rispetto a quella dei solidi, e i solidi reattivi hanno una elevata concentrazione nel letto, la velocità del fronte di reazione risulta molto più bassa rispetto a quella della corrente gassosa:

$$u_g = \frac{n_A}{A \cdot \rho_B} \quad (4.10)$$

I gas caldi lasciano il fronte di reazione e si muovono verso l'uscita del reattore scambiando calore con il fronte di scambio termico, fino a raggiungere la temperatura iniziale dei solidi  $T_{s,0}$ . La velocità con cui si muove il fronte di

scambio può essere ottenuta attraverso un bilancio termico, assumendo, come detto in precedenza, elevati coefficienti di scambio termico:

$$u_e = \frac{n_A \cdot M_A \cdot c_{pA}}{A \cdot \rho_B \cdot M_B \cdot c_{pB}} \quad (4.11)$$

Facendo riferimento alle equazioni .13 e .15, si può notare come entrambi i fronti si muovano verso l'uscita del reattore a differenti velocità, le quali dipendono dalla stechiometria di reazione, dalla concentrazione dei reagenti, dalla capacità termica dei gas e solidi e dalle condizioni operative di pressione e temperatura. È possibile, perciò, distinguere due diverse situazioni in base al valore del rapporto:

$$\frac{u_r}{u_e} = \frac{b \cdot M_B \cdot c_{pB}}{a \cdot M_A \cdot c_{pA}} \quad (4.12)$$

Un altro parametro importante da definire per l'analisi, è il massimo incremento adiabatico di temperatura,  $\Delta T_{max}$ . Può essere valutato attraverso un bilancio energetico al fronte, però la sua formulazione dipende della posizione relativa tra il fronte di reazione e quello di scambio termico.

Se il fronte di scambio termico precede quello di reazione ( $u_r/u_e < 1$ ), come in Figura 4.3, i gas arrivano al fronte di reazione alla loro temperatura di ingresso,  $T_{g,in}$ , e si riscaldano, insieme ai solidi, a causa della reazione esotermica che avviene mentre il fronte procede verso l'uscita. In questo caso, l'incremento adiabatico massimo di temperatura può essere calcolato come:

$$\Delta T_{max} = \frac{\Delta H_R}{m_A \cdot c_{pA} - m_B \cdot c_{pB}} \quad (4.13)$$

Associata all'incremento, viene definita anche la massima temperatura adiabatica raggiunta dal letto:

$$T_{max} = T_{g,in} + \Delta T_{max} \quad (4.14)$$

Quest'equazione rappresenta una situazione come quella di Figura 4.3, dove i solidi a valle del fronte di reazione sono già stati scaldati fino alla massima temperatura dal flusso di gas che arrivano dal fronte di reazione. In queste condizioni, la temperatura di alimento dei gas dovrà essere tanto bassa così da bilanciare sia il calore di reazione sia il calore sensibile dei solidi che attraversano il fronte di reazione a passano da  $T_{max}$  a  $T_{g,in}$ . Come conseguenza di ciò, è possibile dunque regolare la massima temperatura del letto

modificando la temperatura di ingresso dei gas in modo da evitare la formazione di zone troppo calde. Questo, come vedremo in seguito, è particolarmente importante nei reattori di ossidazione del Cu e di calcinazione. La Figura 4.4 rappresenta tre differenti stati del letto durante il funzionamento del processo.

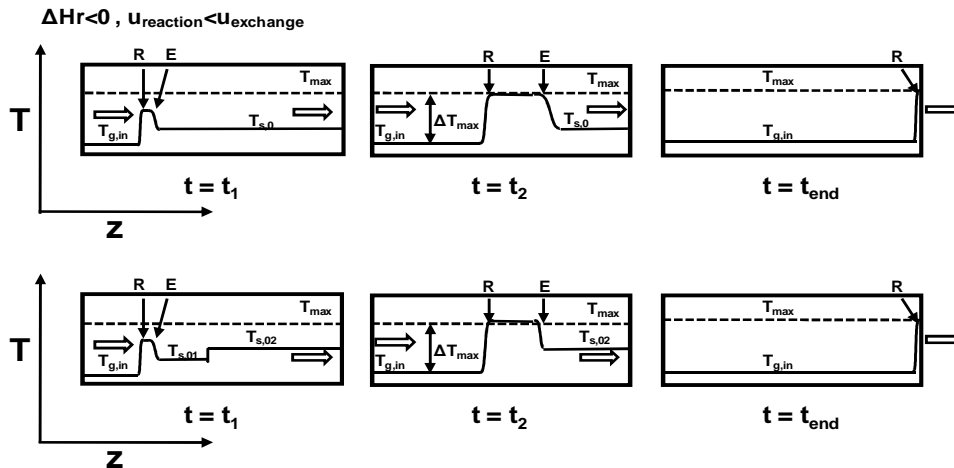


Figura 4.4 Evoluzione dei profili di temperatura e dei fronti di reazione e scambio per una reazione esotermica in un letto fisso con temperatura dei solidi uniforme  $T_{s,0}$  (sopra) e con temperatura disuniforme (sotto), quando  $u_r/u_e < 1$ , [38].

All'inizio dello stadio di reazione,  $t=t_1$ , i solidi che entrano in contatto con il fronte di reazione sono ad una temperatura inferiore a  $T_{max}$  ma superiore a  $T_{s,0}$ . Con il procedere della reazione, il calore liberato è trasportato a valle dai gas. Come risultato i solidi a valle gradualmente incrementano la loro temperatura. Una volta che i solidi hanno raggiunta la massima temperatura ammissibile, secondo l'equazione (4.14), il calore rilasciato durante la reazione sarà trattenuto da una frazione crescente del letto solido a  $T_{max}$  mentre il fronte di scambio avanza verso l'uscita. La porzione a  $T_{max}$ , delimitata dai punti R ed E, cresce secondo il rapporto  $u_r/u_e$  ( $t=t_2$ ). Verso la fine di questo stadio del processo, quando il fronte di reazione si avvicina alla fine del reattore, la maggior parte dei solidi sono lasciati alla temperatura iniziale del gas, mentre i prodotti gassosi escono dal letto alla temperatura massima ( $t=t_{end}$ ).

Durante il periodo di tempo in cui il fronte di scambio termico raggiunge l'uscita, i prodotti gassosi escono dal letto a  $T_{s,0}$ , mentre durante il restante periodo di *prebreakthrough*, i gas escono alla massima temperatura. Si può ora definire la temperatura media dei prodotti gassosi,  $T_{g,out ave}$ , prendendo in considerazione le entalpie di reazione e il calore trasferito tra la fase solida e quella gassosa:



$$T_{g,out\ ave} = T_{g,in} + \frac{\Delta H_R + (m_B \cdot c_{pB})_0 \cdot (T_{s,0} - T_{g,in})}{(m_A \cdot c_{pA})_{out}} \quad (4.15)$$

Nella formula  $(m_B \cdot c_{pB})_0$  si riferisce alle condizioni iniziali del solido B mentre  $(m_A \cdot c_{pA})_{out}$  alle condizioni in uscita del gas A. Infine, quando il solido è completamente esausto, il reattore si trova a  $T_{g,in}$ . È inoltre possibile trovarsi nella condizione operativa in cui il letto non sia ad una temperatura uniforme ( $T_{s,01}$  e  $T_{s,02}$ ).

Se invece il fronte di reazione precede quello di scambio termico ( $u_r/u_e > 1$ ), i gas arrivano nella zona di reazione già pre-riscaldati dai solidi esausti, che invece sono stati riscaldati dalla reazione esotermica. In questo caso, il massimo incremento adiabatico di temperatura risulta definito:

$$\Delta T_{max} = \frac{\Delta H_R}{m_B \cdot c_{pB} - m_A \cdot c_{pA}} \quad (4.16)$$

La temperatura massima, valutata a partire dall'incremento e dalla temperatura iniziale del solido, risulta:

$$T_{max} = T_{s,0} + \Delta T_{max} \quad (4.17)$$

In condizioni adiabatiche, i solidi a valle del fronte di reazione (che sono ad una temperatura inferiore) si riscaldano assorbendo sia il calore di reazione sia quello sensibile dei gas. Per questo motivo, dopo aver attraversato il fronte di reazione, i gas vengono raffreddati fino alla temperatura iniziale del solido. Durante il periodo di *prebreakthrough* ( $t < t_{end}$ ), dunque, i gas lasciano il letto ad una temperatura costante pari alla temperatura iniziale del solido,  $T_{g,out} = T_{s,0}$ . Quando il letto ha quasi raggiunto la conversione totale, la parte dei solidi che è stata attraversata sia dal fronte di reazione che da quello di scambio, si trova alla temperatura di ingresso dei gas,  $T_{g,in}$ , mentre la restante parte rimane a  $T_{max}$ .

Come detto in precedenza, quando il fronte di reazione precede quello di scambio termico, i solidi a bassa temperatura ricevono il calore dalla reazione e quello sensibile dei gas, in modo da raggiungere la temperatura massima, secondo l'equazione (4.17). Facendo riferimento alla Figura 4.5, si vede come potrebbe esserci la situazione in cui nel letto sono presenti due differenti temperature dei solidi all'inizio del processo ( $T_{s,01}$  e  $T_{s,02}$ ). Per evitare valori eccessivi di temperatura massima, questa deve essere calcolata con

l'equazione (4.17) usando però il valore massimo di temperatura iniziale dei solidi.

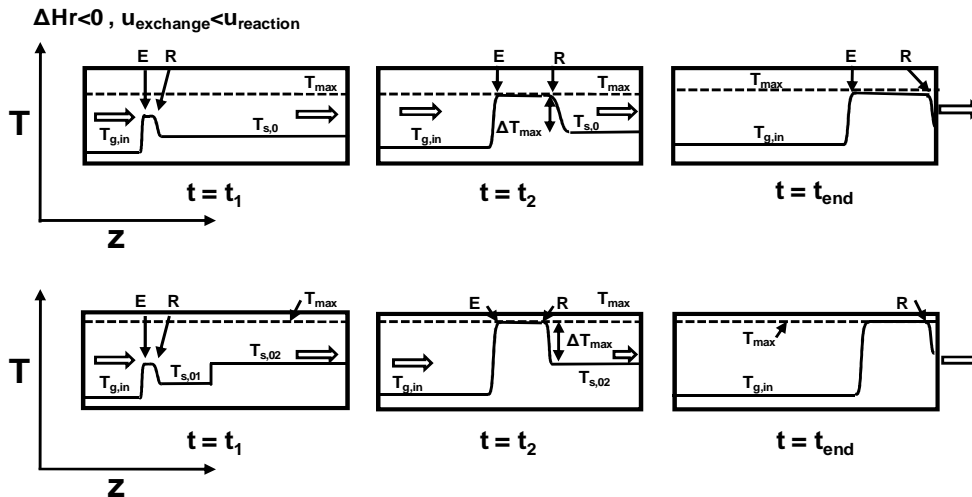


Figura 4.5 Evoluzione dei profili di temperatura e dei fronti di reazione e scambio per una reazione esotermica in un letto fisso con temperatura dei solidi uniforme  $T_{s,0}$  (sopra) e con temperatura disuniforme (sotto), quando  $u_r/u_e > 1$ , [38].

Sia il fronte di reazione che quello di scambio evolvono attraverso il letto fisso e dipendono solamente dalle condizioni iniziali dei solidi e dalle portate, dalle composizioni e dalla temperatura iniziale dei gas.

## 4.2 Schematizzazione dell'impianto

### 4.2.1 Componenti

La schematizzazione dell'impianto, proposto da Abanades e Murillo [32], prevede l'inserimento di alcune ipotesi di partenza affinché si possa usare il programma GS.

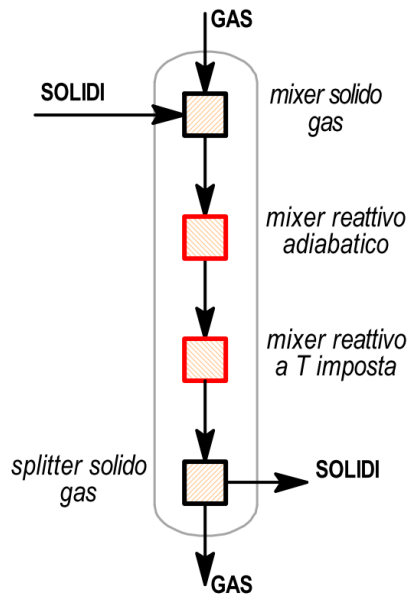
Il processo effettuato tramite reattori a letto fisso prevede un'alimentazione alternata, effettuata cioè in modo tale che, quando i reagenti di un letto sono completamente reagiti, esso passi all'alimentazione successiva. E' necessario che i tre reattori siano identici per forma e struttura in quanto devono assumere ciascuno i tre ruoli differenti del processo. Tramite il software GS non è possibile simulare processi discontinui e pertanto si è passati ad una schematizzazione analoga ai letti trascinati in cui i solidi presenti escono con il

flusso gassoso dal reattore e vengono successivamente separati, oppure analoga a letti fissi di piccolissima estensione verticale (o con cicli brevissimi).

La schematizzazione del singolo reattore chimico è stata effettuata nel seguente modo:

- Un mixer non reattivo che miscela il flusso gassoso in ingresso con quello solido.
- Un mixer reattivo adiabatico in cui a causa della esotermicità o endotermicità delle reazioni, la temperatura in uscita può variare.
- Un mixer reattivo a temperatura imposta che permette alla reazione di procedere rilasciando o assorbendo il calore necessario, utile alla stabilità del calcolo iterativo, ma di fatto adiabatico a convergenza raggiunta.
- Uno splitter che permette di separare il flusso solido da quello gassoso.

La Figura 4.6 mostra la schematizzazione usata.



**Figura 4.6** Schematizzazione usata in GS per il singolo reattore.

Per il reattore di ossidazione si sono utilizzati in più un mixer e uno splitter di N<sub>2</sub> per effettuare il ricircolo dei gas e un mixer non adiabatico per raffreddare la portata di ricircolo fino alla temperatura fissata.

Il reattore di calcinazione lavora circa a pressione atmosferica mentre gli altri due lavorano in pressione (circa 20 bar).

Per la realizzazione di reattori a letto fisso è necessario un supporto inerte per disperdere i solidi reagenti e l'eventuale catalizzatore. Sono quindi presenti degli splitter che permettono di controllare le masse di solidi reagenti e di supporto inerte. Attraverso di essi è dunque possibile regolare i parametri

legati alla composizione e alle caratteristiche reattive della matrice solida su cui avvengono le varie fasi del processo. L'influenza del supporto all'interno del processo si traduce in una diversa capacità termica del sistema che va quindi a modificare le quantità di flussi reagenti da alimentare ai vari reattori per ricalcare le varie specifiche di temperatura imposta.

#### 4.2.1.1 Dati e assunzioni

Per validare i risultati della simulazione sono stati utilizzati i dati della pubblicazione di Abanades e Murillo [32] riportati in Tabella 4.1.

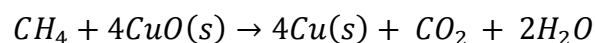
Al reattore di reforming si alimenta metano e vapore a 548 °C con rapporto S/C uguale a 4 ad una pressione di 19.61 bar. La temperatura di uscita della miscela di gas e solidi dal reattore è 700°C. All'ossidatore viene alimentata una miscela a 19.61 bar di aria compressa e gas di ricircolo, rispettivamente a 84°C, temperatura di fine compressione interrefrigerata, e 242°C, temperatura raggiunta dopo aver effettuato un raffreddamento. Al calcinatore vengono alimentati CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O in rapporto S/C 2.59 a 660°C e 0.981 bar.

Le portate in gioco sono modeste trattandosi di 1.39 mol/s di alimentazione al reforming, 2.04 mol/s di aria all'ossidatore e 0.77 mol/s di metano e acqua al calcinatore. Tuttavia anche per le simulazioni successive l'impianto verrà considerato di taglia completamente scalabile su questi dati in base alle necessità modellistiche.

Anche se l'ipotesi risulta poco realistica le perdite di pressione a cavallo dei reattori sono state considerate nulle mentre nelle simulazioni successive legate all'impianto completo di potenza verranno poi incluse per tenere in conto i consumi reali degli ausiliari.

Nella pubblicazione non viene mai fatto riferimento esplicito alla composizione della matrice solida né alla quantità presente di supporto inerte o catalizzatore. Il rapporto molare di Cu/Ca di 3.1 riportato dall'articolo, come già precedentemente spiegato, si riferisce al CaCO<sub>3</sub> che si decompone all'interno del calcinatore e non al calcio totale presente. Si fa riferimento perciò al Ca attivo, escludendo l'eccesso di CaO che non partecipa alla reazione e la quota che si decompone dell'oxidator. Inoltre non tiene conto del calore sensibile necessario per riscaldare i reagenti alla temperatura di reazione.

Per risalire alla composizione della matrice solida è stato fatto un bilancio stechiometrico sull'ossidazione del metano da parte dell'ossido di rame secondo la reazione (4.5):



In questo modo si è ricavata la quantità di rame necessaria per l'ossidazione completa del metano. Successivamente è stato calcolata con GS la quantità di ossigeno per l'ossidazione del rame necessario. Per il carbonato di calcio invece è stato fatto un bilancio a partire dai dati noti sulla CO<sub>2</sub> catturata dal letto: conoscendo tale valore e avendo imposto un valore ragionevole per l'efficienza di conversione è possibile calcolare la quantità di CaO da alimentare.

Si riporta di seguito lo schema dell'intero impianto chimico, utilizzato nella simulazione (Figura 4.7).

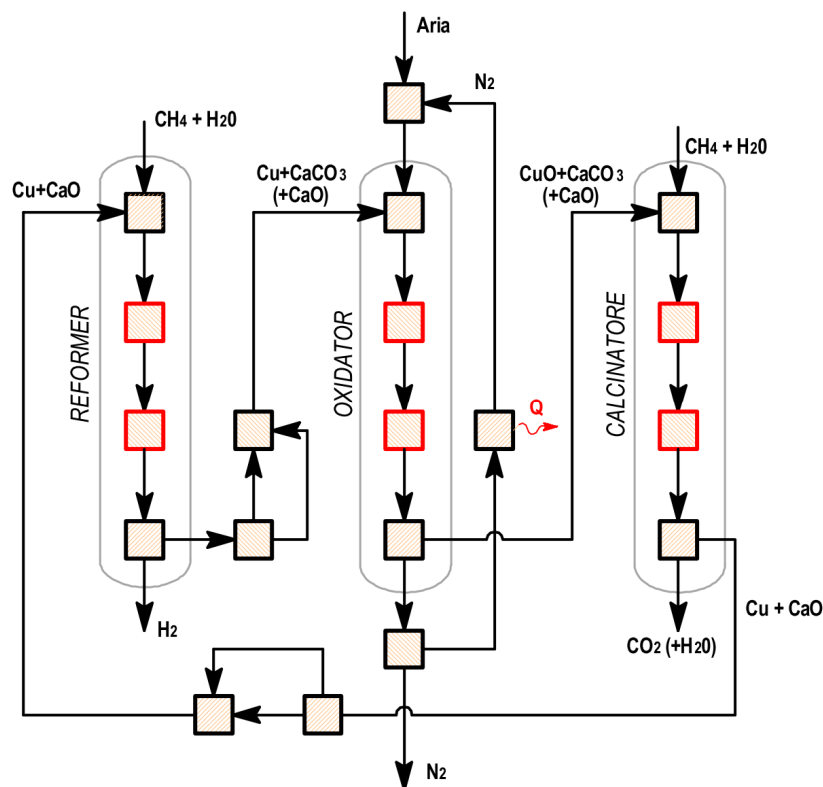


Figura 4.7 Schematizzazione usata in GS dell'intera isola chimica.

## 4.2.2 Validazione del modello

La validazione dei risultati della pubblicazione è stata divisa in due fasi:

- Verifica delle composizioni dei flussi in uscita alle condizioni di temperatura e pressione assegnate.
- Verifica del bilancio termico sull'intera isola chimica attraverso la variazione della quantità di inerte e dell'efficienza di conversione CaCO<sub>3</sub>-CaO.

### 4.2.2.1 Verifica delle composizioni

Per quanto riguarda le composizioni è stato relativamente semplice verificare i dati di partenza dato che, una volta note le condizioni al contorno, il software GS calcola le composizioni di equilibrio risultante dalla minimizzazione dell'energia libera di Gibbs. Questi calcoli vengono effettuati sfruttando le proprietà termodinamiche delle sostanze inserite nel programma, pertanto eventuali differenze tra i risultati sono da imputare a piccole differenze nelle proprietà termodinamiche utilizzate dai diversi software impiegati.

Nella Tabella 4.2 sono riportati i risultati ottenuti con la schematizzazione dell'impianto confrontati con quelli di partenza e i relativi errori.

**Tabella 4.2 Temperatura, pressione e portata dei flussi dell'impianto e relative composizioni. Valori riportati nell'articolo e valori calcolati da GS. Flussi riferiti all'impianto di Figura 4.2.**

Flusso gassoso	Reformer			Oxidator				Calcinatore			
	7		errore %	10		14		errore %	21		errore %
	Articolo	GS		Articolo	GS	Articolo	GS		Articolo	GS	
Temperatura (K)	973	973		618	618	1121	1121		1123	1123	
Pressione (bar)	19.61	19.61		19.61	19.61	19.61	19.61		0.981	0.981	
Massa (mol/s)	1.63	1.63	0.06%	3.06	3.08	4.70	4.74	0.81%	1.39	1.38	0.79%
Composizione (%v)			errore %					errore %			errore %
H <sub>2</sub> O	39.1	39.3	0.63%	-	-	-	-	-	70.6	71.3	0.88%
O <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO <sub>2</sub>	0.180	0.185	2.8%	2.10	2.87	2.10	2.87	36.5%	29.4	28.7	2.1%
N <sub>2</sub>	-	-	-	97.9	97.1	97.9	97.1	0.78%	-	-	-
CH <sub>4</sub>	2.45	2.55	4.1%	-	-	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub>	58.1	57.7	0.61%	-	-	-	-	-	-	-	-
CO	0.170	0.168	1.2%	-	-	-	-	-	-	-	-

Come si può notare gli errori relativi sono molto ridotti quindi si può ritenere validata la parte relativa alle composizioni dei flussi. Il valore di 36.5%, riferito alla concentrazione di CO<sub>2</sub> all'uscita del oxidator, è probabilmente dovuto all'utilizzo di diverse proprietà termodinamiche. Questo non riduce l'attendibilità della simulazione in quanto l'errore è piccolo sia in termini assoluti, sia rispetto ai flussi di CO<sub>2</sub> coinvolti nel processo completo. D'altra parte, nel Capitolo 3 è stata mostrata l'affidabilità delle proprietà inserite nella libreria di GS, in particolare in Figura 3.6 sono riportati i valori relativi al carbonato di calcio e si può osservare la buona concordanza con le fonti.

### 4.2.2.2 Verifica del bilancio termico

Calcolando la differenza di entalpia tra i flussi entranti e quelli uscenti è possibile valutare la presenza di perdite termiche. In questo calcolo quindi, non si devono considerare i solidi in quanto gli input e gli output sono solo flussi gassosi mentre i solidi ricircolano tra i reattori senza mai uscire dal sistema perso in considerazione per il bilancio. Il bilancio entalpico effettuato con i dati

dell'articolo, porta come risultato una perdita termica di 7.93 kW (il 2% circa dell'input termico): il calcolo dell'entalpia è stato fatto utilizzando il software GS e la perdita viene imputata al fatto che il sistema non è perfettamente adiabatico.

La prima parte della verifica termica consiste nell'accertare l'effettiva esistenza di perdite termiche riferite all'intero sistema. Come spiegato nel precedente paragrafo, nella schematizzazione dei reattori sono stati utilizzati anche dei mixer reattivi non adiabatici. Imponendo la temperatura in uscita da questi mixer, questi mixer hanno la possibilità di cedere o ricevere calore dall'esterno. Le perdite termiche del sistema saranno visualizzate nell'impianto come calore ceduto da questi mixer. In tutte le simulazioni effettuate risulta che, per raggiungere le temperature ottenute nell'articolo, i mixer devono cedere del calore e sono quindi soggetti a perdite termiche.

Nel processo sono però presenti altri due gradi di libertà: l'efficienza di conversione dell'ossido di calcio a carbonato di calcio e la presenza di un supporto inerte. Per le simulazioni sono stati scelti i valori di 15% per l'efficienza e la totale assenza di allumina nella matrice solida.

Utilizzando questi valori di conversione e allumina si ottiene una perdita termica di 8.34 kW, valore molto prossimo a quello dell'articolo. Pertanto nelle simulazioni successive è stato rimosso lo splitter che regolava una percentuale di allumina.

Nella Tabella 4.3 sono riportati i risultati del bilancio:

**Tabella 4.3 Confronto dei bilanci termici ottenuti nell'articolo di riferimento e nella simulazione in GS.**

<b>Bilancio Entalpico dei gas articolo Abanades</b>						
	$m_{IN}$ (kg/s)	$h_{IN}$ (kJ/kg)	$m_{OUT}$ (kg/s)	$h_{OUT}$ (kJ/kg)	$H_{IN}$ (kW)	$H_{OUT}$ (kW)
Reformer	0.02446	-10678.7	0.01421	-8588.8	-261.24	-122.06
Oxidator	0.14522	59.8	0.13318	617.5	8.68	82.23
Calcinatore	0.01344	-9689.9	0.03563	-9846.2	-130.19	-350.86
					$H_{IN,TOT}$	$H_{OUT,TOT}$
					<b>-382.76</b>	<b>-390.69</b>
						<b>Perdita (kW)</b>
						<b>7.93</b>
						<b>2.07%</b>
<b>Bilancio Entalpico dei gas simulato in GS</b>						
	$m_{IN}$ (kg/s)	$h_{IN}$ (kJ/kg)	$m_{OUT}$ (kg/s)	$h_{OUT}$ (kJ/kg)	$H_{IN}$ (kW)	$H_{OUT}$ (kW)
Reformer	0.02446	-10678.7	0.01433	-8609.5	-261.20	-123.36
Oxidator	0.14652	-12.0	0.13491	512.9	-1.76	69.20
Calcinatore	0.01344	-9689.9	0.03518	-9873.7	-130.21	-347.35
					$H_{IN,TOT}$	$H_{OUT,TOT}$
					<b>-393.17</b>	<b>-401.51</b>
						<b>Perdita (kW)</b>
						<b>8.34</b>
						<b>2.12%</b>

Osservando i risultati si può notare che sia nei dati di partenza sia nella simulazione effettuata le perdite termiche si attestano intorno al 2% riferito all'entalpia in ingresso.

L'impianto così modellizzato in GS risulta pertanto essere validato, ed è stato utilizzato successivamente come base per le analisi di sensibilità e per l'impianto di potenza.

### 4.3 Analisi di sensibilità

Dopo aver validato il modello e riprodotto i risultati dell'articolo è stata effettuata un'analisi di sensibilità, in modo da valutare le risposte dell'impianto al variare delle condizioni operative.

Sono stati scelti alcuni parametri operativi ritenuti rilevanti ai fini del processo e, a partire dal caso base, sono stati fatti variare all'interno di alcuni range di valori. La temperatura del metano di alimento al reformer, la massa ricircolata all'oxidator e la massa di metano alimentata al calcinatore sono state calcolate per chiudere i bilanci termici. In Tabella 4.4 riportiamo le variabili considerate e i valori che hanno assunto durante le simulazioni.

**Tabella 4.4 Parametri operativi valutati, valori di riferimento e condizioni valutate nelle simulazioni.**

<b>Parametro operativo</b>	<b>Riferimento</b>	<b>Condizioni valutate</b>
T <sub>OUT</sub> reformer	<b>700 °C</b>	670°C 700°C 730°C
S/C reformer	<b>4</b>	2.5 3 4
Efficienza CaCO <sub>3</sub> /CaO	<b>15 %</b>	15% 30%
T <sub>OUT</sub> oxidator	<b>848 °C</b>	800°C 848°C 900°C
T <sub>OUT</sub> calcinatore	<b>850 °C</b>	820°C 850°C 900°C
S/C calcinatore	<b>2.593</b>	1 2 2.6
P reformer e oxidator	<b>19.6 bar</b>	10 15 19.61

I parametri di merito utilizzati per effettuare i confronti sono quelli riportati nel Capitolo 2, validi quando l'alimentazione dell'impianto è metano puro:

- CGE:

$$CGE = \frac{\dot{m}_{H_2,out} \cdot PCI_{H_2}}{\dot{m}_{CH_4,in} \cdot PCI_{CH_4}}$$

- Efficienza molare:



$$\eta_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2, prodotte}}{4 \cdot \dot{n}_{CH_4, alimentate}}$$

- Efficienza di cattura dell'anidride carbonica:

$$\varepsilon = \frac{\dot{n}_{CO_2, catt}}{(\dot{n}_{CH_4, ref} + \dot{n}_{CH_4, calc})}$$

Le prestazioni del caso di riferimento, le cui condizioni operative sono riportate in Tabella 4.4, sono mostrate in Tabella 4.5:

**Tabella 4.5 Prestazioni dell'impianto nelle condizioni di riferimento.**

<b>CGE</b>	<b>61.5%</b>
<b><math>\eta_{H_2}</math></b>	<b>50.8%</b>
<b><math>\varepsilon</math> cattura</b>	<b>80.9%</b>
CH <sub>4</sub> reformer	59.9%
CH <sub>4</sub> calcinatore	40.1%
C <sub>OUT,ref</sub> /C <sub>IN</sub>	10.2%
C <sub>OUT,ox</sub> /C <sub>IN</sub>	8.9%
Rapporto Cu/Ca	3.22
Rapporto Cu/Ca <sub>attivo</sub>	21.47

L'impianto così configurato porta ad avere una CGE pari al 61.5%, un'efficienza molare di produzione d'idrogeno pari a 50.8% e un'efficienza di cattura di 80.9%.

La Tabella 4.6 mostra i risultati delle simulazioni relative all'analisi di sensibilità, confrontati con quelli del caso di riferimento.

**Tabella 4.6 Risultati dell'analisi di sensibilità effettuata variando singolarmente i parametri ritenuti significativi.**

<b>T reformer</b>	<b>670°C</b>	<b>700°C</b>	<b>730°C</b>	<b>S/C reforming</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
CGE	61.0%	61.5%	62.3%	CGE	56.8%	61.5%	64.1%
$\eta_{H_2}$	50.4%	50.8%	51.5%	$\eta_{H_2}$	46.9%	50.8%	53.0%
$\epsilon$ cattura	81.1%	80.9%	80.1%	$\epsilon$ cattura	74.6%	80.9%	84.3%
CH <sub>4</sub> reformer	60%	60%	60%	CH <sub>4</sub> reformer	63%	60%	58%
CH <sub>4</sub> calcinatore	40%	40%	40%	CH <sub>4</sub> calcinatore	37%	40%	42%
$C_{OUT,ref}/C_{IN}$	10.0%	10.2%	11.0%	$C_{OUT,ref}/C_{IN}$	17.2%	10.2%	6.4%
$C_{OUT,ox}/C_{IN}$	8.9%	8.9%	8.8%	$C_{OUT,ox}/C_{IN}$	8.2%	8.9%	9.3%
Rapporto Cu/Ca	0.48	0.48	0.48	Rapporto Cu/Ca	0.48	0.48	0.48
Rapporto Cu/Ca <sub>attivo</sub>	3.22	3.22	3.22	Rapporto Cu/Ca <sub>attivo</sub>	3.22	3.22	3.22

<b>Efficienza CaCO<sub>3</sub>/CaO</b>	<b>0.1</b>	<b>0.15</b>	<b>0.3</b>	<b>T oxidator</b>	<b>800°C</b>	<b>848°C</b>	<b>900°C</b>
CGE	61.5%	61.5%	61.5%	CGE	54.7%	61.5%	70.3%
$\eta_{H_2}$	50.8%	50.8%	50.9%	$\eta_{H_2}$	45.2%	50.8%	58.1%
e cattura	80.9%	80.9%	80.9%	e cattura	86.4%	80.9%	72.4%
CH <sub>4</sub> reformer	60%	60%	60%	CH <sub>4</sub> reformer	53%	60%	69%
CH <sub>4</sub> calcinatore	40%	40%	40%	CH <sub>4</sub> calcinatore	47%	40%	31%
$C_{OUT,ref}/C_{IN}$	10.2%	10.2%	10.2%	$C_{OUT,ref}/C_{IN}$	9.1%	10.2%	11.7%
$C_{OUT,ox}/C_{IN}$	8.9%	8.9%	8.9%	$C_{OUT,ox}/C_{IN}$	4.6%	8.9%	15.9%
Rapporto Cu/Ca	0.32	0.48	0.97	Rapporto Cu/Ca	0.63	0.48	0.33
Rapporto Cu/Ca <sub>attivo</sub>	3.22	3.22	3.22	Rapporto Cu/Ca <sub>attivo</sub>	4.23	3.22	2.21

<b>S/C calcinatore</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>2.593</b>	<b>T calcinatore</b>	<b>820°C</b>	<b>850°C</b>	<b>900°C</b>
CGE	63.0%	62.1%	61.5%	CGE	64.5%	61.5%	56.5%
$\eta_{H_2}$	52.0%	51.3%	50.8%	$\eta_{H_2}$	53.3%	50.8%	46.7%
e cattura	81.0%	80.9%	80.9%	e cattura	81.1%	80.9%	80.7%
CH <sub>4</sub> reformer	61%	60%	60%	CH <sub>4</sub> reformer	63%	60%	55%
CH <sub>4</sub> calcinatore	39%	40%	40%	CH <sub>4</sub> calcinatore	37%	40%	45%
$C_{OUT,ref}/C_{IN}$	10.4%	10.3%	10.2%	$C_{OUT,ref}/C_{IN}$	10.7%	10.2%	9.4%
$C_{OUT,ox}/C_{IN}$	8.6%	8.8%	8.9%	$C_{OUT,ox}/C_{IN}$	8.3%	8.9%	10.0%
Rapporto Cu/Ca	0.46	0.47	0.48	Rapporto Cu/Ca	0.43	0.48	0.59
Rapporto Cu/Ca <sub>attivo</sub>	3.04	3.15	3.22	Rapporto Cu/Ca <sub>attivo</sub>	2.85	3.22	3.93

<b>P reformer e oxidator</b>	<b>10 bar</b>	<b>15 bar</b>	<b>19.61 bar</b>
CGE	68.3%	63.9%	61.5%
$\eta_{H_2}$	56.4%	52.8%	50.8%
e cattura	74.5%	79.0%	80.9%
CH <sub>4</sub> reformer	63%	61%	60%
CH <sub>4</sub> calcinatore	37%	39%	40%
$C_{OUT,ref}/C_{IN}$	8.5%	9.5%	10.2%
$C_{OUT,ox}/C_{IN}$	16.5%	11.5%	8.9%
Rapporto Cu/Ca	0.41	0.46	0.48
Rapporto Cu/Ca <sub>attivo</sub>	2.73	3.05	3.22

CH<sub>4</sub> reformer e CH<sub>4</sub> calcinatore indicano come si distribuisce il metano alimentato nell'impianto

$C_{OUT,ref}/C_{IN}$  e  $C_{OUT,ox}/C_{IN}$  indicano come si distribuiscono le perdite di CO<sub>2</sub> tra i reattori

Il rapporto Cu/Ca si riferisce alla composizione del flusso solido di alimento

Si analizzano ora i risultati ottenuti variando ogni singolo parametro.

- La temperatura del reformer è stata posta a 700°C per garantire una sufficiente conversione, legata alla cinetica della reazione di adsorbimento della CO<sub>2</sub> che non deve essere troppo lenta, e non andare incontro ad eccessiva decomposizione del CaCO<sub>3</sub>, vanificando gli sforzi effettuati per la contemporanea cattura. Oltre i 760°C infatti la decomposizione diventa rilevante e pertanto il valore più alto considerato è 730°C. Abbassando la temperatura si va incontro ad una minore decomposizione e quindi ad una maggiore efficienza di cattura (81.11%), però bisogna evitare la formazione di Ca(OH)<sub>2</sub>. Il valore di 700°C è risultato un buon compromesso tra i due aspetti. A tal proposito si può far riferimento alla Figura 2.10 e Figura 2.11 nel Capitolo 2.
- Il rapporto S/C è stato imposto pari a 4 come usuale negli impianti di steam reforming. Aumentare tale valore a 5 porta dei benefici sia in termini di cattura sia in termini di efficienza, si sale infatti a 84.3% e a 64.1% rispettivamente, poiché porta ad una maggior conversione del metano. Ciononostante, avendo il vapore un costo energetico qui non considerato, si è deciso di mantenere il valore standard di 4.
- L'efficienza di conversione del CaO ha un'influenza trascurabile sulle prestazioni dell'impianto anche se un eventuale innalzamento di tale valore comporterebbe una notevole diminuzione dei costi dovuti alla minore quantità di solidi in gioco, questo è mostrato dall'aumento del rapporto Cu/Ca che passa da 0.48 a 0.97. Avendo la possibilità di utilizzare un sorbente con efficienza di conversione raddoppiata, si otterrebbe un dimezzamento dei solidi presenti nell'impianto.
- La temperatura in uscita dall'oxidator è limitata superiormente dal fatto che, come già detto, ad alte temperature il CaCO<sub>3</sub> si decompone e libera CO<sub>2</sub>, penalizzando fortemente l'efficienza di cattura. Questo accade perché la reazione di decomposizione è endotermica, quindi risulta favorita a più alte temperature [36], [37]. D'altra parte una temperatura elevata permette alte cinetiche di reazione e un output energetico elevato, coerente con una successiva integrazione in un impianto di potenza. Aumentando la temperatura fino a 900°C, la CGE aumenta fino a 70.3% perché il calcinatore riceve un letto solido più caldo e necessita di meno metano per la rigenerazione, per contro però l'efficienza di cattura si riduce di molto, fino a 72.4%.

Questa temperatura è una variabile fondamentale per avere un bilanciamento del processo tra cattura ed efficienza energetica o perseguire maggiormente l'uno o l'altro scopo (Figura 4.8). Per gli impianti successivi la temperatura dell'oxidator è stata tenuta a 848°C.

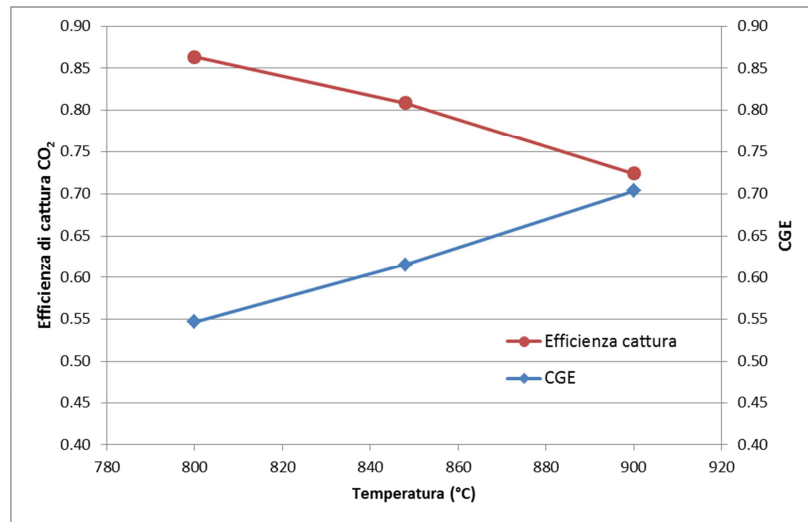
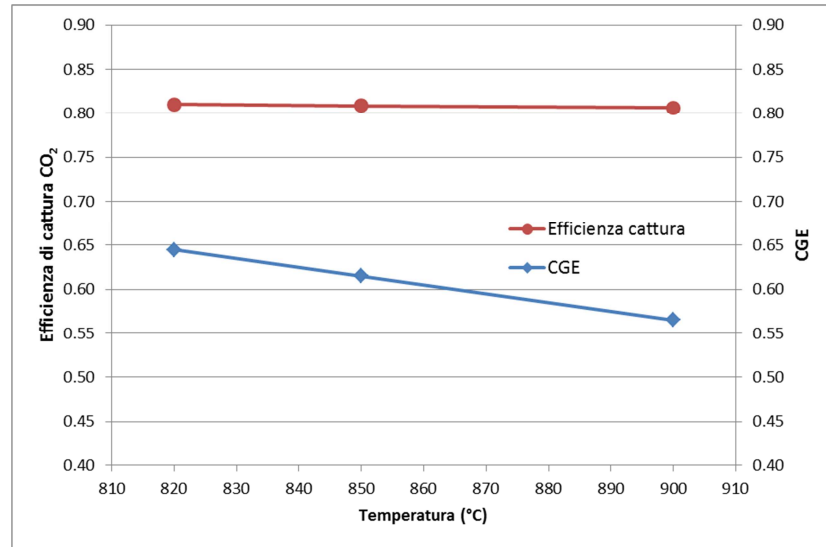


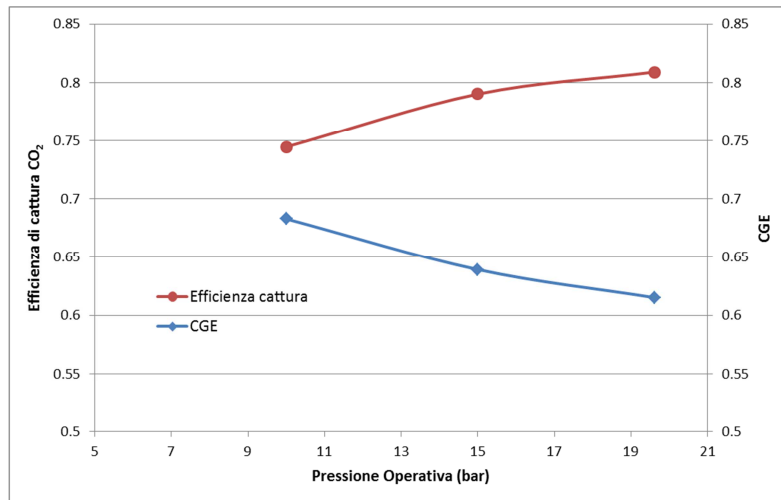
Figura 4.8 Efficienza di cattura e CGE al variare della T oxidator.

- Sebbene nel processo di riferimento l'S/C nel calcinatore è fissato a 2.6, le simulazioni indicano che una diminuzione di questo rapporto porta vantaggi in termini di CGE (cresce a 62.2% per S/C pari a 2), poiché serve una minor quantità di metano per portare il flusso in temperatura. Inoltre non influenza negativamente la cattura della CO<sub>2</sub>. Un S/C troppo basso però non è accettabile poiché porterebbe alla formazione di depositi carboniosi nel reattore, inoltre deve essere adeguato ad avere una P<sub>CO<sub>2</sub></sub> sufficientemente bassa da rendere possibile la decomposizione del CaCO<sub>3</sub>. Le simulazioni non hanno indicato presenza di nero fumo fino ad uno S/C di circa 1. Nonostante i risultati delle simulazioni, siccome in realtà il processo avviene in un letto fisso, è possibile che il flusso gassoso attraversi delle zone in cui potrebbe essere favorita la deposizione di carbonio (ad esempio quando il fronte di reazione è verso la fine del reattore ed il flusso gassoso attraversa gran parte del letto esausto). Pertanto, per assicurare una situazione cautelativa, il valore minimo da prendere in considerazione è intorno ad 1.5.
- La temperatura del calcinatore deve essere superiore a 800°C per favorire una rapida decomposizione del CaCO<sub>3</sub> ma inferiore ai 900°C per non dare luogo a reazioni non volute tra i solidi [36], [37]. Le simulazioni indicano che potrebbe essere favorevole stare verso il limite basso di questo range poiché si ottengono vantaggi sia in termini di cattura sia in termini di efficienza energetica, i valori salgono rispettivamente a 81.1% e a 64.5%, in quanto cala la richiesta di metano necessaria per la rigenerazione (Figura 4.9).



**Figura 4.9 Efficienza di cattura e CGE al variare della T calcinatore.**

- La pressione operativa dei reattori di reforming e oxidator ha influenza sulle reazioni che avvengono in entrambi i reattori. La reazione di reforming, portando all'aumento del numero di moli, è favorita alle basse pressioni. Viceversa la reazione di cattura della CO<sub>2</sub> è favorita alle alte pressioni, come evidenziato in Figura 2.12, che aumentano la pressione parziale. La diminuzione della pressione porta quindi ad un miglioramento della conversione e ad una peggiore efficienza di cattura. L'effetto sulla cattura della CO<sub>2</sub> risulta doppio, perché, per lo stesso motivo, anche nell'oxidator il CaCO<sub>3</sub> va incontro ad una maggiore decomposizione. Dimezzando la pressione infatti l'efficienza di cattura scende dall'81% al 74%. Gli effetti descritti sono visualizzati in Figura 4.10.



**Figura 4.10 Efficienza di cattura e CGE al variare della pressione del reformer e dell'oxidator.**

Nelle tabelle, oltre i risultati prima descritti, sono riportati anche altri dati significativi. In particolare è stata messa in evidenza la ripartizione dell'input di metano tra la fase di reforming (effetto utile) e la fase di calcinazione (spesa energetica per la rigenerazione). Si può notare come la fase di calcinazione sia energeticamente onerosa poiché la richiesta di metano varia tra 31% e il 47% dell'input energetico, in base alle varie condizioni operative. Il valore minimo è ottenuto quando la temperatura operativa dell'oxidator è massima poiché i solidi mettono a disposizione un calore maggiore per la rigenerazione; viceversa quando questa temperatura è minima la richiesta energetica della calcinazione aumenta notevolmente. Questo fatto risulta essere un limite non trascurabile del processo poiché riduce sensibilmente la CGE, che scende a 54.7% quando la temperatura dell'oxidator è minima.

Sono inoltre riportate le perdite di efficienza di cattura della CO<sub>2</sub>, ripartite per reattore. Le perdite di efficienza si verificano nel reattore di reforming quando la conversione di metano si riduce, cioè a seguito di una riduzione del rapporto S/C (la perdita di efficienza è 17.2 punti percentuali per S/C pari a 3); oppure quando si ha una mancata formazione del CaCO<sub>3</sub>, portando ad avere una perdita di 11 punti percentuali quando la temperatura è 730°C, cioè quando la temperatura operativa del reattore cresce troppo e la K<sub>eq</sub> di reforming cresce meno della K<sub>eq</sub> della calcinazione (poiché entrambe le reazioni sono endotermiche). Le perdite all'oxidator si hanno anch'esse per la dissociazione del carbonato a causa di un incremento di temperatura. Per questo motivo al crescere della temperatura del reattore la CO<sub>2</sub> rilasciata in atmosfera aumenta, la perdita risulta essere di 11.7 punti percentuali quando la temperatura operativa è 900°C.

## 4.4 Variante con pre-reforming

Precedentemente è stato sottolineato che alimentando metano puro al reattore di calcinazione bisogna avere un rapporto molare Cu/Ca reagito pari a 3.1. A causa dell'elevata entalpia di riduzione dell'ossido di rame quando si trova a reagire con il CO, questo rapporto molare teorico si abbassa fino a 1.3.

Per questo motivo, nell'ottica di ridurre la richiesta energetica dello stadio di rigenerazione, è stato pensato di effettuare un pre-reforming a scambio termico della carica di metano da inviare al reattore. In questo modo si dispone di una frazione di CO utile a ridurre il consumo.

Nella simulazione effettuata sul solo impianto chimico il reattore di pre-reforming è stato schematizzato in GS come un mixer reattivo che lavora a temperatura imposta, cosicché possa assorbire "gratuitamente" il calore necessario all'operazione. Ovviamente, quando il processo verrà integrato all'interno di un impianto reale, il calore dovrà essere fornito tramite opportuni recuperi termici.

La temperatura a cui avviene la reazione è 660°C, cioè la stessa a cui viene alimentata la corrente di metano nella simulazione precedente, in modo da non alterare le condizioni operative del calcinatore. Anche per questa configurazione è stata condotta un'analisi di sensibilità in modo da valutare la risposta del sistema alla variazione di alcuni parametri. I parametri considerati sono i medesimi riportati in Tabella 4.4, cosicché è stato possibile fare dei confronti sulle prestazioni delle due configurazioni di impianto.

Le prestazioni del caso di riferimento con pre-reforming, le cui condizioni operative sono sempre riportate in Tabella 4.4, sono mostrate in Tabella 4.7. L'impianto così configurato porta ad avere una CGE pari al 76.0%, un'efficienza molare di produzione d'idrogeno pari a 62.8% e un'efficienza di cattura di 81.6%.

**Tabella 4.7 Prestazioni dell'impianto con pre-reforming nelle condizioni di riferimento.**

<b>CGE</b>	<b>76.0%</b>
<b><math>\eta_{H_2}</math></b>	<b>62.8%</b>
<b><math>\epsilon</math> cattura</b>	<b>81.6%</b>
CH <sub>4</sub> reformer	74.1%
CH <sub>4</sub> calcinatore	25.9%
$C_{OUT,ref}/C_{IN}$	12.6%
$C_{OUT,ox}/C_{IN}$	5.8%
Rapporto Cu/Ca	0.25
Rapporto Cu/Ca <sub>attivo</sub>	1.69
<u>Q prereforming (kWt)</u>	<u>21.42</u>

**Tabella 4.8 Risultati dell'analisi di sensibilità sull'impianto con pre-reformer, effettuata variando singolarmente i parametri ritenuti significativi.**

<b>T reformer</b>	<b>670°C</b>	<b>700°C</b>	<b>730°C</b>	<b>S/C reforming</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
CGE	75.4%	76.0%	76.8%	CGE	68.9%	76.0%	80.0%
$\eta_{H_2}$	62.3%	62.8%	63.4%	$\eta_{H_2}$	56.9%	62.8%	66.1%
$\varepsilon$ cattura	81.9%	81.6%	80.7%	$\varepsilon$ cattura	73.9%	81.6%	85.9%
CH <sub>4</sub> reformer	74.0%	74.1%	74.4%	CH <sub>4</sub> reformer	76.5%	74.1%	72.7%
CH <sub>4</sub> calcinatore	26.0%	25.9%	25.6%	CH <sub>4</sub> calcinatore	23.5%	25.9%	27.3%
$C_{OUT,ref}/C_{IN}$	12.3%	12.6%	13.6%	$C_{OUT,ref}/C_{IN}$	20.8%	12.6%	8.0%
$C_{OUT,ox}/C_{IN}$	5.8%	5.8%	5.7%	$C_{OUT,ox}/C_{IN}$	5.2%	5.8%	1.3%
Rapporto Cu/Ca	0.25	0.25	0.25	Rapporto Cu/Ca	0.25	0.25	0.25
Rapporto Cu/Ca <sub>attivo</sub>	1.69	1.69	1.69	Rapporto Cu/Ca <sub>attivo</sub>	1.69	1.69	1.69
Q prereforming (kWt)	21.5	21.4	21.1	Q prereforming (kWt)	18.8	21.4	23.0

<b>Efficienza CaCO<sub>3</sub>/CaO</b>	<b>0.1</b>	<b>0.15</b>	<b>0.3</b>	<b>T oxidator</b>	<b>800°C</b>	<b>848°C</b>	<b>900°C</b>
CGE	-	76.0%	76.0%	CGE	72.0%	76.0%	80.9%
$\eta_{H_2}$	-	62.8%	62.8%	$\eta_{H_2}$	59.5%	62.8%	66.9%
$\varepsilon$ cattura	-	81.6%	81.6%	$\varepsilon$ cattura	85.1%	81.6%	75.9%
CH <sub>4</sub> reformer	-	74.1%	74.1%	CH <sub>4</sub> reformer	70.2%	74.1%	78.9%
CH <sub>4</sub> calcinatore	-	25.9%	25.9%	CH <sub>4</sub> calcinatore	29.8%	25.9%	21.1%
$C_{OUT,ref}/C_{IN}$	-	12.6%	12.6%	$C_{OUT,ref}/C_{IN}$	11.9%	12.6%	13.4%
$C_{OUT,ox}/C_{IN}$	-	5.8%	5.8%	$C_{OUT,ox}/C_{IN}$	2.9%	5.8%	10.7%
Rapporto Cu/Ca	-	0.25	0.51	Rapporto Cu/Ca	0.31	0.25	0.19
Rapporto Cu/Ca <sub>attivo</sub>	-	1.69	1.69	Rapporto Cu/Ca <sub>attivo</sub>	2.05	1.69	1.29
Q prereforming (kWt)	-	21.4	21.4	Q prereforming (kWt)	26.0	21.4	16.4

<b>S/C calcinatore</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>2.593</b>	<b>T calcinatore</b>	<b>820°C</b>	<b>850°C</b>	<b>900°C</b>
CGE	73.9%	75.7%	76.0%	CGE	77.3%	76.0%	72.8%
$\eta_{H_2}$	61.0%	62.6%	62.8%	$\eta_{H_2}$	63.8%	62.8%	60.2%
$\varepsilon$ cattura	81.5%	81.6%	81.6%	$\varepsilon$ cattura	81.7%	81.6%	81.5%
CH <sub>4</sub> reformer	72.0%	73.8%	74.1%	CH <sub>4</sub> reformer	75.3%	74.1%	71.0%
CH <sub>4</sub> calcinatore	28.0%	26.2%	25.9%	CH <sub>4</sub> calcinatore	24.7%	25.9%	29.0%
$C_{OUT,ref}/C_{IN}$	12.2%	12.6%	12.6%	$C_{OUT,ref}/C_{IN}$	12.8%	12.6%	12.1%
$C_{OUT,ox}/C_{IN}$	6.2%	5.8%	5.8%	$C_{OUT,ox}/C_{IN}$	5.5%	5.8%	6.4%
Rapporto Cu/Ca	0.28	0.26	0.25	Rapporto Cu/Ca	0.24	0.25	0.30
Rapporto Cu/Ca <sub>attivo</sub>	1.88	1.71	1.69	Rapporto Cu/Ca <sub>attivo</sub>	1.58	1.69	1.97
Q prereforming (kWt)	17.2	20.5	21.4	Q prereforming (kWt)	20.1	21.4	25.0

<b>P reformer e oxidator</b>	<b>15 bar</b>	<b>17 bar</b>	<b>19.61 bar</b>
CGE	76.6%	76.3%	76.0%
$\eta_{H_2}$	63.3%	63.0%	62.8%
$\varepsilon$ cattura	80.9%	81.3%	81.6%
%CH <sub>4</sub> reformer	74.3%	74.2%	74.1%
%CH <sub>4</sub> calcinatore	25.7%	25.8%	25.9%
$C_{OUT,ref}/C_{IN}$ (%)	12.7%	12.7%	12.6%
$C_{OUT,ox}/C_{IN}$ (%)	5.8%	5.8%	5.8%
Rapporto Cu/Ca	0.25	0.25	0.25
Rapporto Cu/Ca <sub>attivo</sub>	1.64	1.67	1.69
Q prereforming (kWt)	21.1	21.3	21.4

CH<sub>4</sub> reformer e CH<sub>4</sub> calcinatore indicano come si distribuisce il metano alimentato nell'impianto

$C_{OUT,ref}/C_{IN}$  e  $C_{OUT,ox}/C_{IN}$  indicano come si distribuiscono le perdite di CO<sub>2</sub> tra i reattori

Il rapporto Cu/Ca si riferisce alla composizione del flusso solido di alimento

La Tabella 4.8 riporta i risultati della nuova analisi di sensibilità, confrontati con le prestazioni del caso di riferimento.



Per quanto riguarda la temperatura e il rapporto S/C del reformer, la temperatura dell'oxidator, la temperatura del calcinatore e la pressione operativa, la nuova simulazione fornisce risultati analoghi, in termini di andamenti, rispetto alla prima analisi. Quello che varia tra le due sono i valori assoluti dei risultati sul piano dell'efficienza energetica e di cattura della CO<sub>2</sub>, in particolare la soluzione con pre-reformer fornisce dei risultati migliori. In particolare si guadagnano 14 punti percentuali di CGE passando dal caso standard senza pre-reforming al caso standard con pre-reforming. Per le variazioni di efficienza di cattura si confermano gli andamenti individuati nella precedente analisi ed anche i valori assoluti di cattura rimangono circa invariati.

Il parametro che invece fornisce dei risultati differenti, è, come prevedibile, il rapporto S/C del calcinatore. In questo caso incrementando tale rapporto le prestazioni dell'impianto tendono a migliorare poiché la reazione di pre-reforming risulta favorita e la richiesta di metano per la rigenerazione decresce ulteriormente, si passa infatti da una CGE di 76% per S/C pari a 2.6 ad una CGE di 73.9% per S/C pari a 1.

Andando ad analizzare la ripartizione dell'input di metano, in questa simulazione si vede come la richiesta energetica per la rigenerazione sia diminuita di molto (per il caso di riferimento la richiesta di metano al calcinatore scende da 40% a 26%), e questo fatto è il principale motivo per cui l'efficienza energetica del processo, come anticipato prima, aumenta.

Infine, l'ultimo parametro da considerare è il calore necessario per far avvenire il pre-reforming. Il valore di quest'ultimo dipende sostanzialmente da:

- Rapporto S/C al reformer in quanto se questo aumenta, aumenta la richiesta energetica per la rigenerazione a causa di una conversione del metano è più spinta e di una conseguente maggior portata di CO<sub>2</sub> catturata.
- Temperatura dell'oxidator, dato che se aumenta quest'ultima decresce la richiesta energetica per la rigenerazione poiché i solidi forniscono una parte più rilevante di calore necessario alla reazione.
- Rapporto S/C al calcinatore, in quanto se decresce quest'ultimo si riduce la spesa energetica a causa di una minore conversione del metano, inoltre il vapore ha una capacità termica elevata e deve essere portato alla temperatura di calcinazione.
- Temperatura del calcinatore, dato che una sua riduzione comporta una minor energia necessaria per la reazione di rigenerazione.

Grazie a questo incremento delle prestazioni si è deciso di includere lo stadio di pre-reforming anche nella successiva integrazione dell'impianto in quello di produzione elettrica e in quello per la produzione e l'export di idrogeno.



## **5 Integrazione del processo a doppio ciclo solido Cu-Ca in un impianto di potenza a basse emissioni di CO<sub>2</sub>**

### **5.1 Tecnologia di riferimento per la produzione di energia elettrica a basse emissioni di CO<sub>2</sub> a partire da gas naturale**

Nel Capitolo 2 è stato spiegato il funzionamento del processo ATR per la produzione di idrogeno da gas naturale. Ora viene discussa la possibilità di integrare tale processo all'interno di un ciclo combinato così da produrre energia elettrica attuando una cattura pre-combustione della CO<sub>2</sub>. In questo modo, infatti, si produce una corrente di syngas ricco di idrogeno, virtualmente privato dalla presenza di atomi di carbonio, che verrà poi bruciato nella turbina a gas.

Diversi studi hanno mostrato come sia possibile utilizzare direttamente aria come ossidante nel reattore ATR. La rimozione della CO<sub>2</sub> a seguito degli stadi di shift viene operata attraverso un processo di assorbimento chimico, in quanto le condizioni operative dello stadio di reforming e shift in unione con la diluizione dell'azoto portano ad avere ridotte pressioni parziali di CO<sub>2</sub> nella corrente di syngas. Per questo motivo l'assorbimento è di tipo chimico, tipicamente impiegando soluzioni a base di MDEA (metil di-etanol ammina).

La tecnologia ATR+MDEA integrata in un ciclo combinato viene, in questo lavoro, considerata come la tecnologia di riferimento per la produzione di energia elettrica a basse emissioni a partire da gas naturale. Di seguito vengono riportate una breve descrizione dell'impianto e delle sue prestazioni.

#### **5.1.1 Descrizione dell'impianto**

Lo schema dell'impianto ATR+MDEA (Romano, Chiesa e Lozza [41]), integrato in un ciclo combinato standard è riportato in Figura 5.1. L'impianto può essere suddiviso in alcune sotto-sezioni: (i) una zona dove il gas naturale viene desolfurato e umidificato, (ii) un'isola chimica dove viene prodotto il syngas, (iii) una sezione dove la CO<sub>2</sub> è separata dal syngas ricco di idrogeno, compressa e liquefatta e, (iv) un'isola di potenza dove il combustibile decarbonizzato viene bruciato all'interno di un ciclo combinato avanzato.

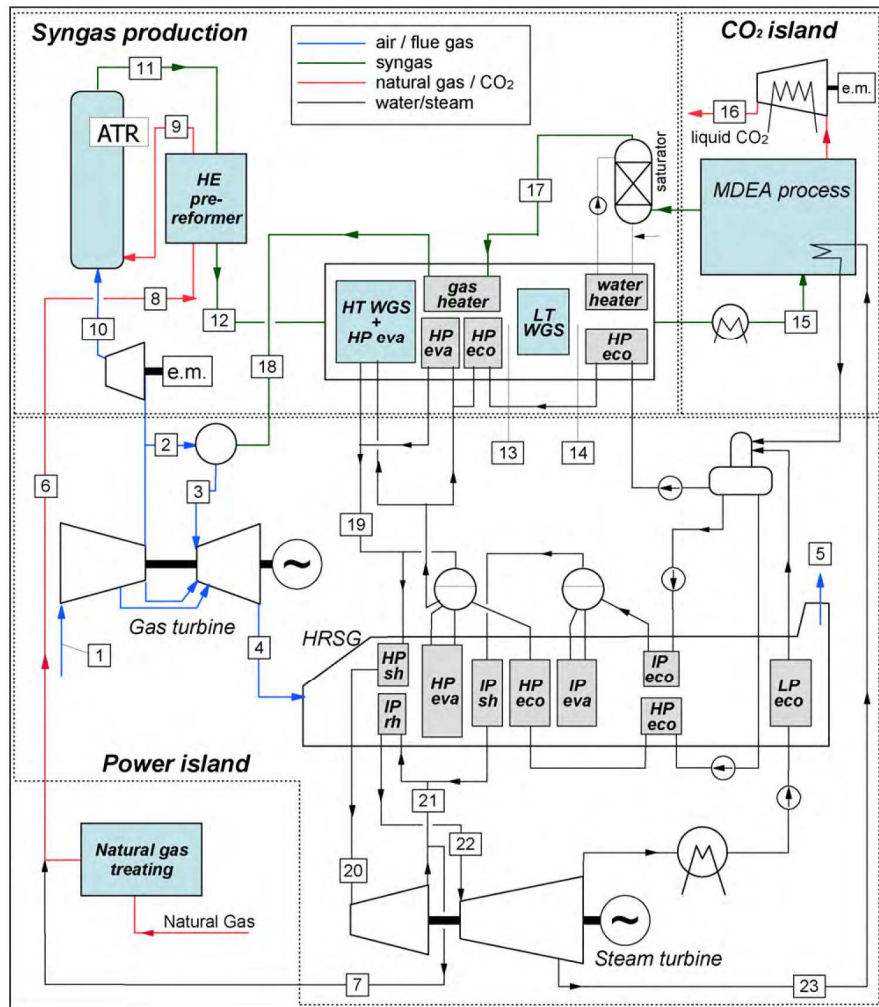


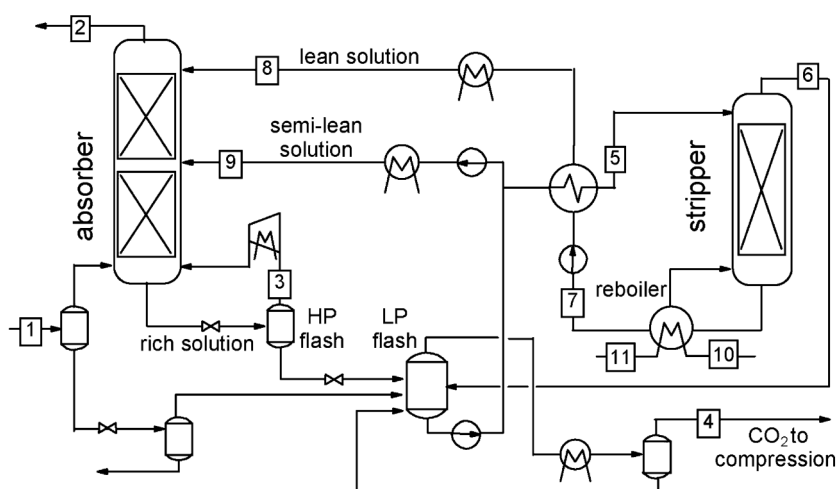
Figura 5.1 Schema di impianto dell'impianto ATR+MDEA, [41].

Prima di entrare nel reattore ATR il gas naturale è umidificato e sottoposto ad un trattamento di rimozione dello zolfo. Il primo stadio consiste nella reazione dei composti organici solforati con un ricircolo di H<sub>2</sub> in modo da produrre H<sub>2</sub>S, successivamente il gas naturale è sottoposto ad un processo di adsorbimento chimico su di un letto fisso a base di ossido di zinco. Dopo questo trattamento la corrente gassosa è miscelata con vapore di media pressione in modo che venga raggiunto il valore di S/C richiesto dal processo (tipicamente 1.5).

La descrizione nel dettaglio del processo ATR è già stata fornita precedentemente in questo capitolo, tuttavia l'impianto ATR subisce una importante modifica quando viene pensato per la produzione di energia elettrica e non solo di idrogeno puro. Nel caso di integrazione con ciclo combinato, l'ossidante è l'aria derivante dal compressore della turbina a gas,

non più una corrente di ossigeno puro. La presenza di azoto come diluente nel combustibile è favorevole per la riduzione della formazione degli NO<sub>x</sub> in un combustore a fiamma diffusa. Questo fatto porta inoltre al notevole vantaggio di non aver più la necessità di un ASU per la produzione di O<sub>2</sub>, riducendo di molto la penalizzazione energetica dell'impianto. Dopo lo stadio di reforming e quello di shift la corrente di syngas, composta prevalentemente da H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, viene inviata al processo di purificazione.

Lo schema dell'isola chimica dove avviene la cattura della CO<sub>2</sub> attraverso l'assorbimento chimico con MDEA è riportato in Figura 5.2.



**Figura 5.2** Schema dell'impianto chimico MDEA dove avviene la cattura della CO<sub>2</sub>, [41].

Il processo qui considerato è caratterizzato da un doppio stadio di rigenerazione per il la metil di-etanol ammina, come nel processo BASF a MDEA [42], [43]. Una parte viene rigenerata attraverso un processo di stripping alimentato con vapore di bassa pressione, l'altra parte attraverso un camera di flash operata a bassa pressione.

Inizialmente la corrente di soluzione esausta attraversa uno stadio di flash ad elevata pressione dove la maggior parte di H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> viene desorbita e ricircolata nella colonna. Successivamente la soluzione entra in una camera di flash dove viene parzialmente rigenerata. All'uscita una porzione di soluzione semi-rigenerata è ricircolata a metà della colonna, la rimanente parte è inviata allo stadio di stripping. Il calore necessario all'operazione è fornito attraverso una corrente di vapore di bassa pressione che condensa nel reboiler. Il flusso uscente dalla cima dello stripper è composto prevalentemente da CO<sub>2</sub> e vapore che viene poi separato per condensazione. La soluzione completamente rigenerata viene alimentata in cima alla colonna di assorbimento.

Il flusso di anidride carbonica si trova alla pressione di circa 1.1 bar ed è caratterizzato da una purezza superiore al 99%; per questo motivo non sono necessari successivi stadi di purificazione e la corrente può essere compressa. La CO<sub>2</sub> viene compressa fino a 90 bar attraverso un treno di compressori interrefrigerati a cinque stadi, successivamente, dato che si trova ora in fase liquida, viene semplicemente pompata fino alla pressione di 150 bar. Le principali penalizzazioni energetiche legate al processo di separazione e compressione della CO<sub>2</sub> sono: (i) riduzione della potenza della turbina a vapore a seguito dello spillamento della portata necessaria per lo stripping, (ii) consumi elettrici delle pompe di circolazione del solvente e del compressore di ricolo del syngas, (iii) consumo elettrico legato alla compressione della CO<sub>2</sub> e (iv) consumo degli ausiliari legati al recupero delle condense.

L'impianto di potenza è un ciclo combinato allo stato dell'arte, basato su una turbina a gas GE 9FB. Prima di essere bruciato, il syngas viene umidificato in un saturatore e preriscaldato utilizzando sia calore di media che alta temperatura. La diluizione ulteriore con vapore viene effettuata in modo da ridurre la temperatura adiabatica di fiamma e controllare le emissioni di NO<sub>x</sub>. La temperatura finale di preriscaldamento del combustibile è un compromesso tra il miglioramento dell'efficienza dell'impianto e la riduzione dei problemi tecnologici legati all'utilizzo di H<sub>2</sub> ad elevate temperature. Per l'impianto in questione la temperatura del combustibile è fissata a 300°C: al di là di questo limite si ottengono solo limitati vantaggi poiché il recupero di calore è sfruttato in modo migliore generando vapore ad alta pressione.

Il ciclo a recupero sottoposto è un ciclo a vapore caratterizzato da due livelli di pressione (130/27.5 bar). Il livello a bassa pressione non è necessario per un buon recupero termico in quanto si genera una grande quantità di vapore durante il raffreddamento del syngas e di conseguenza è necessario una elevata quantità di calore a bassa temperatura nell'economizzatore; inoltre il calore a bassa temperatura dei fumi può essere efficientemente recuperato per preriscaldare il gas naturale e far funzionare i saturatori. Il livello di pressione intermedio è stato scelto in modo da poter usare il vapore di media pressione per fornire il valore di S/C al reattore ATR.

### 5.1.2 Prestazioni dell'impianto

In Tabella 5.1 sono riportate le prestazioni dell'impianto integrato ATR+MDEA confrontate con quelle di un ciclo combinato standard senza cattura; in Tabella 5.2 sono invece riportati i punti di funzionamento e le condizioni operative dell'impianto di Figura 5.1.

**Tabella 5.1 Prestazioni dell'impianto integrato ATR+MDEA confrontate con quelle di un ciclo combinato standard, [41].**

	NGCC	ATR+MDEA
<b>Potenza elettrica (MW)</b>		
Turbina a gas	273.40	287.70
Ausiliari turbina a gas	0.96	1.01
Turbina a vapore	150.70	157.20
Pompe ciclo a vapore	1.98	3.17
Altri ausiliari	2.31	2.89
Booster aria	-	7.09
Ausiliari processo MDEA	-	3.58
Compressione CO <sub>2</sub>	-	15.14
<b>Potenza netta (MW<sub>el</sub>)</b>	418.80	412.00
<b>Input termico (MW<sub>PCI</sub>)</b>	714.80	813.40
<b>Rendimento elettrico</b>	58.56%	50.65%
<b>ε cattura</b>	-	91.56%
<b>emissioni specifiche CO<sub>2</sub> (Kg/MWh)</b>	350.2	34.2
<b>SPECCA (MJ/kg)</b>	-	3.05

L'impianto è caratterizzato da un rendimento elettrico di 50.65%, con una penalizzazione di circa 8 punti percentuali rispetto al caso NGCC. La cattura della CO<sub>2</sub> si attesta al valore di 91.56%, cosicché le emissioni specifiche risultano 34.2 kgCO<sub>2</sub>/MWh. Combinando i risultati ottenuti per il rendimento e per la cattura si ottiene un valore dello SPECCA di 3.05 MJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>.

La potenza della turbina a gas risulta 287.7 MW, 14.3 MW superiore rispetto a quella del ciclo combinato. La maggior potenza è ottenuta anche se la TIT è inferiore (1345°C rispetto a 1360°C), perché il salto entalpico a cavallo della turbina a gas è maggiore a causa del maggior contenuto di H<sub>2</sub>O nei fumi. La portata di aria aspirata dal compressore è di 632.8 kg/s (flusso 1 in Tabella 5.2), inferiore di circa 0.7 punti percentuali rispetto a quella del ciclo combinato in condizioni di progetto. Questa piccola differenza può essere facilmente corretta lavorando con le VGV.

La potenza prodotta dal ciclo a vapore è simile nei due casi considerati, perché il maggiore input termico del ciclo con ATR, dovuto al massiccio raffreddamento del syngas in uscita dal reformer, è compensato dalla sostanziosa richiesta di vapore necessaria per la rigenerazione della MDEA. Anche la compressione della CO<sub>2</sub> produce una grande penalizzazione energetica (15.1 MW), seguita dal booster dell'aria di alimento al reattore ATR (7.1 MW).

**Tabella 5.2 Punti di funzionamento e condizioni operative del ciclo integrato ATR+MDEA. I punti di funzionamento si riferiscono all'impianto di Figura 5.1, [41].**

Punto	T (°C)	p (bar)	G (kg/s)	M (kmoli/s)	Composizioni molari (%)									
					Ar	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2+</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	He
1	15	1.013	632.8	21.93	0.92	-	-	0.03	-	-	1.04	77.28	20.73	-
2	419.7	18.36	503.1	17.44	0.92	-	-	0.03	-	-	1.04	77.28	20.73	-
3	1433.1	17.81	522.9	19.7	0.84	-	-	0.48	-	-	19.66	70.42	8.59	0.01
4	615.7	1.04	640.6	23.78	0.85	-	-	0.4	-	-	16.59	71.51	10.64	0.01
5	80	1.013	640.6	23.78	0.85	-	-	0.4	-	-	16.59	71.51	10.64	0.01
6	320.7	49.01	21.9	1.17	-	69.24	-	0.92	8.67	-	16.46	4.59	-	0.12
7	337.8	27.5	25	1.39	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
8	315.5	27.5	46.89	2.55	0.06	31.61	-	0.42	3.96	-	61.86	2.09	-	-
9	700	26.96	46.89	3.2	-	22.54	3.9	6.49	-	32.16	33.19	1.67	-	0.05
10	503.4	26.72	73.08	2.53	0.92	-	-	0.03	-	-	1.04	77.28	20.73	-
11	1050	25.38	120	6.64	0.35	0.06	11.88	3.94	-	32.9	20.58	30.27	-	0.02
12	606.3	24.87	120	6.64	0.35	0.06	11.88	3.94	-	32.9	20.58	30.27	-	0.02
13	190	23.89	120	6.64	0.35	0.06	3.45	12.37	-	41.39	12.13	30.23	-	0.02
14	226.5	23.41	120	6.64	0.35	0.06	0.53	15.3	-	44.29	9.22	30.23	-	0.02
15	35	22.25	120	6.64	0.35	0.06	0.53	15.3	-	44.29	9.22	30.23	-	0.02
16	30	150	42.44	0.96	-	-	-	99.96	-	0.03	-	0.01	-	-
17	133.7	22	80.91	5.86	0.4	0.07	0.6	0.87	-	50.07	13.67	34.3	-	0.02
18	300	21.37	80.91	5.86	0.4	0.07	0.6	0.87	-	50.07	13.67	34.3	-	0.02
19	332	130	68.96	3.83	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
20	565	125.6	119.5	6.64	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
21	337.7	27.5	93.32	5.18	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
22	565	26.34	96.75	5.38	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
23	204	1.77	17.53	0.97	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-

Un'altra questione importante riguarda la formazioni di NO<sub>x</sub>. I combustori premiscelati, correntemente impiegati sulle turbine a gas, non possono essere utilizzati per combustibili ricchi di idrogeno, come spiegato precedentemente. La temperatura adiabatica stechiometrica di fiamma rappresenta un buon indicatore per la formazione degli NO<sub>x</sub> nelle combustioni diffuse; il valore calcolato di 2293 K dovrebbe essere sufficiente per contenere ad un livello accettabile la formazione di NO<sub>x</sub> [29]. Se i limiti non dovessero essere rispettati si può operare una diluizione maggiore del combustibile o predisporre uno stadio di SCR sui fumi di combustione.

## 5.2 Descrizione dei componenti utilizzati nell'impianto integrato

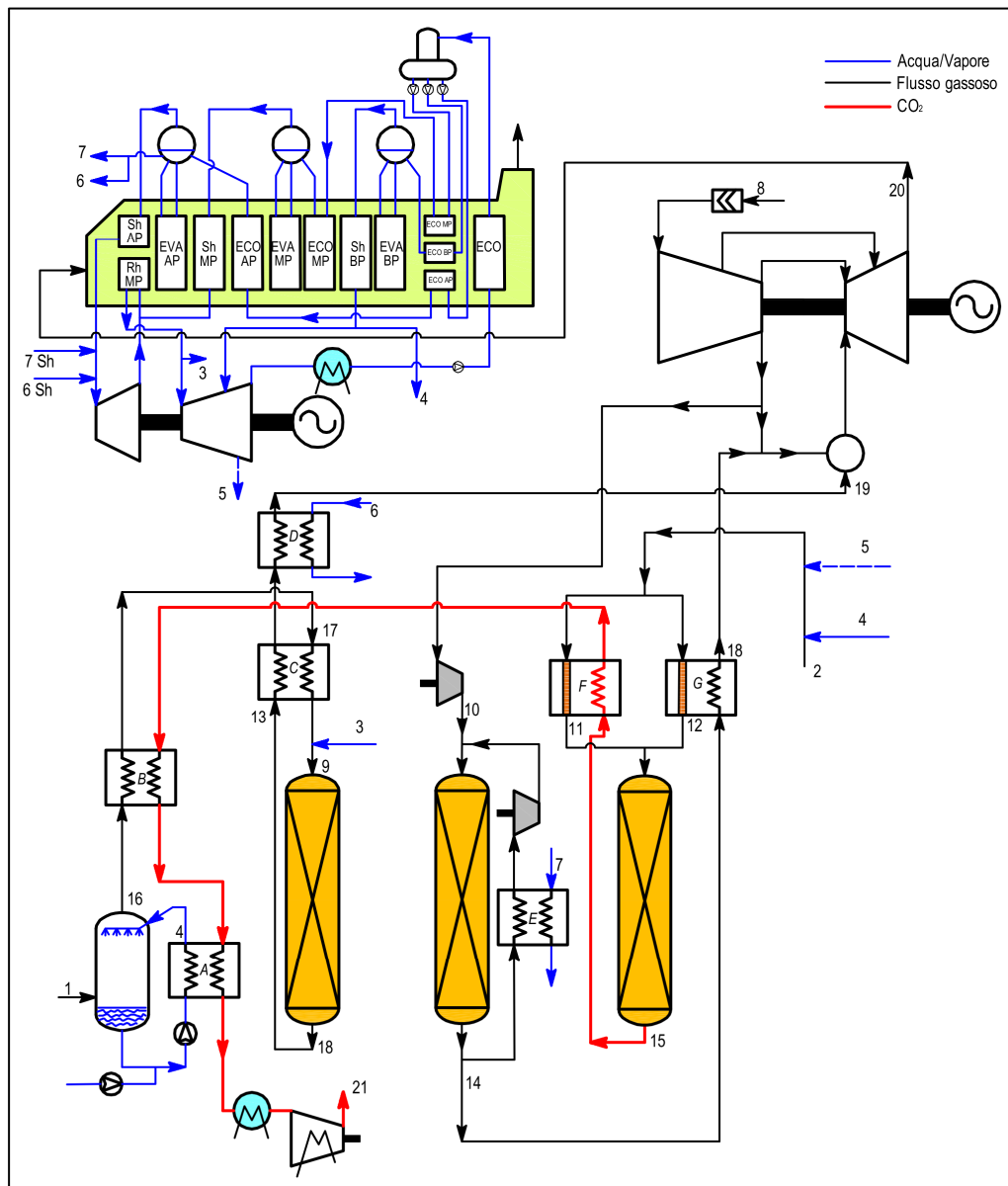
L'idrogeno è un combustibile gassoso, pulito e pregiato e per questo si presta alla produzione di energia in maniera efficiente con diverse tecnologie.

Particolare interesse suscitano in questo senso le tecnologie basate sulle celle a combustibile che convertendo direttamente l'energia chimica in energia elettrica, possono raggiungere rendimenti molto elevati e impossibili da ottenere in un ciclo a combustione a causa del limite termodinamico.

Nonostante questo, l'utilizzo dell'idrogeno in un ciclo combinato è ad oggi il miglior modo per produrre energia ad alta efficienza con una tecnologia matura e sperimentata. L'integrazione del processo chimico descritto nel Capitolo 4 in un impianto di potenza per la produzione di energia elettrica è



pertanto stata fatta utilizzando come base lo schema di un ciclo combinato, così come descritto dall'EBTF (*European Benchmarking Task Force*) [44]. L'idrogeno prodotto dall'impianto alimenta una turbina a gas i cui fumi a loro volta alimentano la caldaia di un ciclo a vapore di recupero.



**Figura 5.3** Schema di impianto del processo a doppio ciclo solido integrato.

Per la realizzazione dell'integrazione sono necessari una serie di sottosistemi che si vanno ad interfacciare con l'impianto chimico precedentemente analizzato. Nei paragrafi seguenti si descriveranno tali sistemi e le assunzioni

fatte per le loro condizioni operative. La Figura 5.3 riporta lo schema di impianto derivante dall'integrazione del processo a doppio ciclo solido in un ciclo combinato per la produzione di energia elettrica a basse emissioni di CO<sub>2</sub>.

### 5.2.1 Isola chimica

L'impianto chimico per la produzione di idrogeno considerato è analogo a quello descritto nel Capitolo 4. Le condizioni operative sono state mantenute, con l'eccezione di alcuni valori:

- le portate sono state scalate per essere comparabili con quelle di un grande impianto.
- non è stato utilizzato il metano come combustibile di alimento utilizzato ma il gas naturale con composizione indicata in Tabella 5.3.
- sono state modificate le pressioni dei reattori: il turbocompressore fornisce un  $\beta$  di 18.1 partendo da pressione atmosferica. Per una corretta combustione è necessario alimentare il combustibile ad una pressione superiore di alcuni bar rispetto al comburente. Pertanto la pressione del reattore di reforming è stata portata a 23.6 bar. Per non dovere gestire due reattori a letto fisso a pressioni differenti, anche la pressione dell'oxidator è stata portata a 23.6 bar, utilizzando un compressore ausiliario.
- Sono state considerate delle perdite di carico all'interno dei letti fissi pari al 4% rispetto al valore di ingresso, mentre delle perdite di carico del 2% per gli scambiatori di calore, così come suggerito dall'EBTF.

Inoltre, date le prestazioni più elevate riscontrate nelle analisi del Capitolo 4, è stato scelto di utilizzare la configurazione dell'impianto con pre-reforming. Questa configurazione, oltre a raggiungere CGE più elevate, permette di ridurre la quantità di rame da far circolare nei reattori.

Il calore necessario per effettuare questo reforming viene fornito tramite scambio termico da una sorgente di gas ad alta temperatura. Con le condizioni operative dell'impianto analizzato servono circa 190 kJ/mol di metano alimentate nel calcinatore. In questo impianto non si dispone di un flusso gassoso con una capacità termica sufficiente da fornire tale calore. Lo stadio di pre-reforming è stato perciò realizzato utilizzando due reattori in parallelo che ricevono calore dai gas in uscita dall'oxidator e dai gas in uscita dal calcinatore. Entrambi i flussi gassosi si trovano ad una temperatura di circa 850°C ed hanno una portata simile (circa 60 kg/s). Il flusso di N<sub>2</sub> dall'oxidator va però successivamente miscelato all'aria comburente e alimentato al combustore della turbina a gas ed è perciò bene mantenerlo a temperature elevate, compatibilmente con quanto consentito dal sistema di controllo del

combustibile. L'N<sub>2</sub> pertanto scambia con una portata di gas naturale tale da raggiungere la temperatura di 550°C, compatibile con combustori commerciali, per esempio quelli proposti da GE (*General Electric*) [45]. Il resto della portata viene elaborata dallo scambiatore alimentato con la CO<sub>2</sub> in uscita dall'oxidator, la cui temperatura dopo lo scambio non è soggetta a particolari vincoli. La temperatura a cui avviene il reforming è di 650°C. In Figura 5.4 si riporta lo schema di come avviene il pre-reforming.

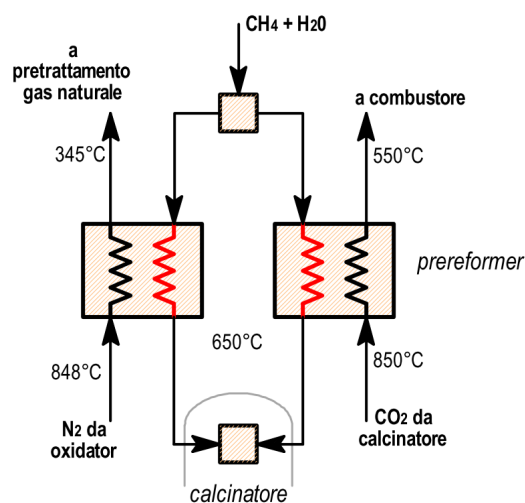


Figura 5.4 Schema della soluzione proposta per effettuare il pre-reforming.

## 5.2.2 Pretrattamento gas naturale

Il gas naturale viene alimentato nell'impianto in due reattori: nel reformer, dove reagendo produce l'idrogeno necessario per la turbina, e nel calcinatore, dove si ossida per fornire il calore necessario alla rigenerazione del CaCO<sub>3</sub>.

Il gas naturale alimentato nel reformer ha un rapporto S/C (steam to carbon) pari a 4, ottimale per la reazione di reforming, e deve essere alimentato in pressione e ad una temperatura sufficientemente elevata da garantire temperature di reazione adeguate.

Il gas naturale è disponibile nel piping già a pressione sufficiente per alimentarlo nel reattore (la cui pressione all'ingresso è 24.6 bar).

Per sistemare S/C e temperatura è stata predisposta una linea di pretrattamento composta da un saturatore, da due scambiatori di calore e da un'iniezione di vapore surriscaldato di media pressione.

Il saturatore e il primo scambiatore utilizzano il calore della CO<sub>2</sub> in uscita dal calcinatore e portano il gas naturale rispettivamente a 155°C e 320°C. Il

secondo scambiatore utilizza il calore dell' $H_2$  a  $700^\circ C$  in uscita dal reformer per innalzare la temperatura del flusso fino a  $493^\circ C$ .

Dato che il saturatore riesce a fornire solo una parte dell' $H_2O$  necessaria prima di entrare nel reattore viene iniettato nel flusso, del vapore a media pressione ( $27\text{ bar}$ ,  $565^\circ C$ ) che oltre a raggiungere lo steam to carbon desiderato, innalza la temperatura fino a  $534^\circ C$ , sufficiente per entrare nel reattore.

Inoltre, può essere presente un pre-reformer adiabatico a valle del miscelamento tra gas naturale e vapore. Questo permette di convertire, prima dell'ingresso nel reattore di reformer, gli idrocarburi a catena lunga in  $CH_4$  e ridurre i rischi di deposizione del carbonio. L'eventuale presenza del reattore non modifica il bilancio termico della linea di trattamento.

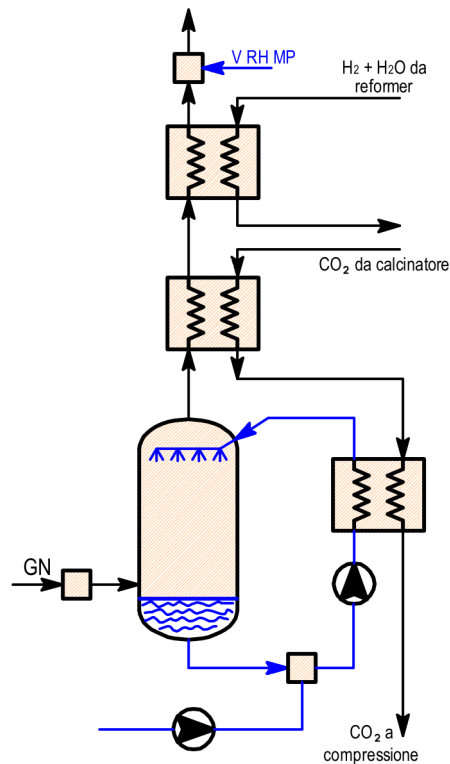


Figura 5.5 Schema della linea di pretrattamento del metano al reformer.

Il gas naturale in ingresso al calcinatore invece necessita di un S/C uguale a 2 e sebbene sarebbe termodinamicamente utile alimentarlo a temperature elevate, è possibile alimentarlo a temperature modeste senza gravi problemi nei reattori. Pertanto non è necessaria una linea di trattamento ma semplicemente un'iniezione di vapore surriscaldato di bassa pressione ( $1.4\text{ bar}$ ,  $299^\circ C$ ). Sotto alcune condizioni operative è possibile che in caldaia non sia

disponibile sufficiente vapore per raggiungere lo steam to carbon. Per ovviare a questo problema è stato predisposto uno spillamento di vapore direttamente da uno stadio a bassa pressione della turbina a vapore (1.5 bar, 202°C).

Per quanto riguarda la pressione, la calcinazione avviene a circa 1.02 bar. Essendo il gas naturale disponibile a 70 bar, secondo lo standard EBTF, si è pensato di effettuare un'espansione per estrarre energia. L'espansione del gas naturale con un  $\beta$  di circa 50 a partire da 10°C provocherebbe un raffreddamento eccessivo del flusso che quindi andrà riscaldato sia precedentemente all'espansione, sia successivamente per riportarlo a temperature sufficientemente elevate per il prosieguo del processo. Il calore viene sottratto a del liquido saturo ad alta pressione che scambia in uno scambiatore con il gas naturale in pressione, sia con quello espanso. L'espansore genera una potenza elettrica di circa 2.3 MW ed il vantaggio in termini di rendimento è circa di 0.2 punti percentuali.

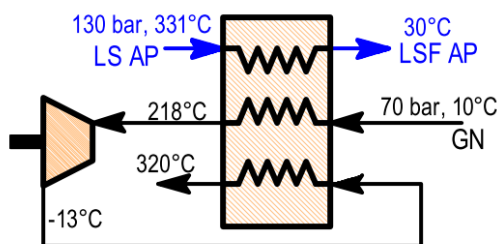


Figura 5.6 Schema di recupero di energia dall'espansione del gas naturale.

Tuttavia a causa delle complicazioni impiantistiche dovute all'espansore e al doppio riscaldamento si è preferita la configurazione senza recupero di energia dal gas naturale ed effettuando una laminazione per raggiungere la pressione voluta. Dato l'elevato rapporto di espansione sarà necessario eseguire un preriscaldamento sul gas naturale in modo da evitare che raggiunga temperature eccessivamente basse nella valvola di laminazione.

### 5.2.3 Gruppo di potenza TG

L'impianto è stato scalato in modo tale che il compressore e la turbina elaborino una portata compatibile con quelle di un impianto di grande potenza (circa 640 kg/s allo scarico della turbina).

La combustione di idrogeno è particolarmente complicata perché non è possibile effettuare una premiscelazione con il comburente a causa della sua elevata reattività con l'ossigeno. Effettuare una combustione diffusiva provoca un aumento della temperatura di fiamma e un conseguente aumento degli NO<sub>x</sub>. La possibilità di effettuare una premiscelazione utilizzando l'N<sub>2</sub> inerte per

abbassare la temperatura stechiometrica è esclusa a causa della presenza di una percentuale di  $O_2$  nel flusso che potrebbe provocare l'accensione della miscela. Pertanto il flusso di  $N_2$ , una volta raffreddato nel pre-reformer viene miscelato con l'aria comburente. Il flusso di idrogeno e acqua è raffreddato in uno scambiatore fino alla temperatura consentita dal combustore generando vapore surriscaldato di alta pressione. Sia l' $H_2O$  presente nel flusso di idrogeno, sia l' $N_2$  miscelato sono utili poiché fungono da inerti per contenere la temperatura dei fumi di combustione. Nonostante la diluizione, è necessario alimentare aria in eccesso affinché la TIT sia fissata a  $1360^\circ C$  [44].

Nell'impianto è stata simulata una turbina di grande potenza di classe F, così come suggerito dall'EBTF. Il rendimento conseguito dalla turbina e il lavoro specifico sono risultati più elevati rispetto agli standard. Questo accade perché, avendo il combustibile un potere calorifico minore rispetto al metano, esso andrà alimentato in quantità molto più elevata. Pertanto la turbina si trova ad espandere una frazione di fluido che non è stata elaborata dal compressore, sviluppando un lavoro superiore.

Dei test sono stati effettuati anche utilizzando un modello che riproduce il comportamento di una turbina installata in un impianto commerciale, ottenendo risultati analoghi.

#### 5.2.4 HRSC

I fumi in uscita dalla turbina a gas, che si trovano ad una temperatura di  $605^\circ C$ , sono inviati ad una caldaia a recupero che alimenta un ciclo a vapore.

Il generatore di vapore è di tipologia standard per un impianto a ciclo combinato, con tre livelli di pressione (130, 27 e 1.4 bar) e un surriscaldamento. I surriscaldamenti raggiungono temperature rispettivamente di  $565^\circ C/565^\circ C/299^\circ C$ .

La caldaia prevede diverse entrate e uscite di vapore che servono in diversi punti dell'impianto e in particolare:

- uscita di vapore surriscaldato di media pressione per raggiungere lo steam to carbon di alimento del reformer;
- uscita di vapore surriscaldato di bassa pressione per raggiungere lo steam to carbon di alimento del calcinatore;
- ingresso di vapore surriscaldato di alta pressione, generato raffreddando il ricircolo dell'oxidator e raffreddando l'idrogeno in uscita dal reformer;

Inoltre come già affermato, è previsto uno spillamento da uno stadio a bassa pressione della turbina a vapore per regolare lo steam to carbon al calcinatore.

### **5.2.5 Componenti ausiliari**

Nell'impianto sono presenti alcuni componenti aggiuntivi che permettono la gestione e il funzionamento dello stesso. I più rilevanti dal punto di vista energetico sono due compressori. Il primo serve per comprimere l'aria alimentata all'oxidator fino alla pressione di esercizio (24.61 bar), poiché essa, pur essendo stata elaborata da compressore principale, ha una pressione insufficiente (18.16 bar). Questo compressore fornisce un  $\beta$  di circa 1.36 ed elabora una portata d'aria di circa 77 kg/s.

Il secondo compressore serve per vincere le perdite di carico del ricircolo di N<sub>2</sub> all'oxidator ed è in realtà una soffiante. Esso infatti elabora una portata maggiore (150 kg/s) ma con un  $\beta$  di poco superiore a 1. Queste componenti assorbono rispettivamente una potenza di 5.4 MW e 1.8 MW.

Inoltre sono presenti le pompe che servono per il funzionamento del saturatore che però consumano complessivamente 57 kW e che quindi non sono particolarmente significative per il bilancio energetico dell'impianto.

Gli impianti a letti fissi prevedono un funzionamento di tipo batch, cioè non di tipo continuo. I tre reattori quindi funzioneranno a turno da reformer, oxidator e calcinatore. Nelle simulazioni effettuate utilizzando GS sono stati fatti dei conti sui valori medi delle grandezze e non si è tenuto conto dei componenti e delle problematiche che un impianto a letti fissi comporta. In fase di progetto dell'impianto si dovrà valutare come affrontare lo switch, la pressurizzazione e depressurizzazione dei letti e le velocità con cui le reazioni avvengono nei tre reattori, inserendo valvole a tre vie, tubazioni che permettano di alimentare ed estrarre i tre diversi flussi ad ogni reattore ed eventualmente utilizzare diversi reattori che funzionino in parallelo. Si dovranno anche prevedere eventuali portate di vapore per effettuare *purging*, *rinsing* e attemperamento dei letti durante le fasi di switch. Una volta bloccata l'alimentazione ad un reattore esso si troverà ugualmente pieno di gas. Se questi sono gas utili, come nel caso del reattore di reforming, si effettua un *rinsing*, cioè un flussaggio di vapore per recuperare i combustibili ancora presenti nel letto; se invece, come nel caso del calcinatore, sono composti che possono sporcare i flussi successivi, il vapore è flussato per effettuare un *purging*, cioè una pulizia del letto. Inoltre può essere necessario riportare il letto ad una temperatura compatibile alle operazioni successive effettuando un attemperamento mediante vapore alla temperatura voluta.

### 5.2.6 Compressione della CO<sub>2</sub>

Per valutare la spesa energetica dovuta alla compressione della CO<sub>2</sub> è stata fatta una simulazione con il software di calcolo Aspen Plus®. Il flusso di CO<sub>2</sub> in uscita dall'impianto si trova ad una pressione di 0.92 bar con una purezza di circa il 99%. Per lo stoccaggio è necessario raggiungere una pressione di 110 bar. La temperatura finale della CO<sub>2</sub> deve essere al di sotto dei 30°C [44]. La compressione è effettuata utilizzando 5 stadi di compressore interrefrigerato fino a 90 bar (sufficienti al cambiamento di fase della corrente gassosa), successivamente la CO<sub>2</sub> liquefatta è pompata fino a 110 bar.

Dai calcoli effettuati con Aspen Plus® risulta una spesa energetica di 354 MJ/kgCO<sub>2</sub>. Questa energia, moltiplicata per la portata massica di CO<sub>2</sub> catturata, è stata poi sottratta alla potenza netta totale dell'impianto. Il rendimento riportato si intende perciò comprensivo della compressione della CO<sub>2</sub>.



**Tabella 5.3 Principali assunzioni utilizzate per il modello dell'impianto di potenza.**

<b>Gas Naturale</b>	
Composizione (%mol)	CH <sub>4</sub> 89.0%, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 7.0%, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 1.1%, CO <sub>2</sub> 2.0%, N <sub>2</sub> 0.89%
PCI/PCS (MJ/kg)	46.48/51.45
<b>Processo Cu-Ca</b>	
Temperatura Reformer/Oxidator/Calcinatore (°C)	700/848/850
S/C Reformer	4.0
S/C Calcinatore	2.0
Efficienza di conversione CaO/CaCO <sub>3</sub> (%)	15.0
Perdita di pressione (%)	4.0
<b>Pompe</b>	
Rendimento idraulico (%)	75.0
Rendimento organico-elettrico (%)	92.0
<b>Booster aria/Compressore ricircolo Oxidator</b>	
Rendimento politropico (%)	89.0
Rendimento organico-elettrico (%)	96.0
<b>Scambiatori di calore</b>	
Pinch-point gas/gas (°C)	25.0
Pinch-point gas/liquido (°C)	10.0
Perdite termiche (%)	0.7
Perdita di pressione lato gas (%)	2.0
Perdita di pressione liquido in transizione di fase (%)	-
<b>Turbina a gas</b>	
Sovrapressione syngas al combustore (%)	25.0
Perdite termiche al combustore, % del comb ingresso (PCI)	0.18
TIT (°C)	1360
Rendimento politropico (%)	92.2
Rendimento organico-elettrico (%)	99.8
<b>HRSC</b>	
Perdita di pressione lato gas (Pa)	3000
Perdite termiche, % calore trasferito	1.25
Livelli di pressione (bar)	130/27/1.4
Temperatura SH/RH (°C)	565/565
Pinch-point (°C)	10.0
Sub-cooling (°C)	5.0
Pressione di condensazione (bar)	0.05
Rendimento isoentropico TV AP/MP/BP (%)	92/94/88
Rendimento organico-elettrico TV (%)	98.1

La Tabella 5.3 riporta infine le assunzioni impiegate per implementare il modello di calcolo per l'impianto di potenza.

### 5.3 Prestazioni dell'impianto

Per valutare le prestazioni dell'impianto è importante evidenziare diversi aspetti del processo tra cui l'efficienza con cui si produce energia elettrica, la capacità di catturare la CO<sub>2</sub> e la spesa energetica sostenuta per raggiungere tale obiettivo. I parametri, riportati nel Capitolo 2, risultano pertanto essere il rendimento elettrico netto  $\eta_{el}$  (2.30), l'efficienza di cattura dell'anidride carbonica  $\varepsilon$  (2.33), la CGE (2.31) e lo SPECCA (2.36).

Le prestazioni e le condizioni operative dell'impianto così configurato sono riportate in Tabella 5.4 e Tabella 5.5.

**Tabella 5.4 Prestazioni dell'impianto preliminare ( $T_{comb}=550^{\circ}C$ ).**

<b>Rendimento elettrico</b>	<b>51.06%</b>
CGE	72.88%
$\eta_{H_2}$	60.56%
$\varepsilon$ cattura	82.98%
massa CO <sub>2</sub> catturata (kg/s)	38.1
massa CO <sub>2</sub> rilasciata (kg/s)	7.8
CO <sub>2</sub> catturata (Kg/MWh)	333.3
emissioni specifiche CO <sub>2</sub> (Kg/MWh)	68.4
CO <sub>2</sub> evitata	80.5%
<b>SPECCA (MJ/kg)</b>	<b>3.00</b>
Cu/Ca	0.27
CH <sub>4</sub> al reformer	72.1%
CH <sub>4</sub> al calcinatore	27.9%
$C_{OUT,ref}/C_{IN}$	12.1%
$C_{OUT,ox}/C_{IN}$	4.91%
Potenza TG (MW)	301.14
Potenza TV (MW)	133.91
Potenza ausiliari HRSC (MW)	2.50
Potenza booster aria oxidator (MW)	5.39
Potenza compressore ricircolo (MW)	1.82
Potenza pompe (MW)	0.06
Potenza totale ausiliari (MW)	9.77
Compressione CO <sub>2</sub> (MW)	13.49
<b>Potenza Totale (MW)</b>	<b>411.79</b>

L'impianto preliminare porta ad ottenere un rendimento elettrico di 51.06%, un'efficienza di cattura di 83% e uno SPECCA di 3.00 MJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>.

**Tabella 5.5 Condizioni operative dell'impianto preliminare (T<sub>comb</sub>=550°C). I punti si riferiscono allo schema d'impianto in Figura 5.3.**

Punto	Condizioni operative				Composizioni								
	T (°C)	P (bar)	m (kg/s)	n (kmol/s)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
1	10.00	25.89	12.52	0.69	89.00%	7.00%	1.10%	-	2.00%	-	0.89%	-	-
2	10.00	1.04	4.83	0.27	89.00%	7.00%	1.10%	-	2.00%	-	0.89%	-	-
3	565.00	27.00	50.82	2.82	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
4	299.00	1.20	9.32	0.52	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
5	201.70	1.50	1.16	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
6	330.80	130.00	6.90	0.38	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
7	330.80	130.00	42.46	2.36	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
8	15.00	1.01	621.61	21.55	-	-	-	-	-	-	79.00%	21.00%	-
9	534.00	24.61	66.80	3.71	16.70%	1.31%	0.21%	-	0.38%	-	0.17%	-	81.30%
10	482.90	24.61	76.80	2.66	-	-	-	-	-	-	79.00%	21.00%	-
11	650.00	1.02	10.44	0.90	4.06%	-	-	10.69%	7.38%	58.07%	0.18%	-	19.63%
12	650.00	1.02	4.87	0.42	4.06%	-	-	10.69%	7.38%	58.07%	0.18%	-	19.63%
13	700.00	23.63	39.22	4.33	2.65%	-	-	0.13%	0.15%	56.08%	0.14%	-	40.85%
14	848.00	23.63	61.18	2.15	-	-	-	-	2.38%	-	97.06%	0.01%	-
15	850.00	0.98	58.52	2.00	-	-	-	-	43.38%	-	0.12%	-	56.50%
16	155.80	25.63	15.98	0.89	69.74%	5.49%	0.86%	-	1.57%	-	0.70%	-	21.64%
17	320.60	25.12	15.98	0.89	69.74%	5.49%	0.86%	-	1.57%	-	0.70%	-	21.64%
18	550.00	23.16	61.18	2.15	-	-	-	-	2.38%	-	97.06%	0.01%	-
19	550.00	22.69	39.22	4.33	2.65%	-	-	0.13%	0.15%	56.08%	0.14%	-	40.85%
20	604.70	1.03	641.13	24.01	-	-	-	-	0.74%	-	70.49%	10.42%	18.35%
21	30.00	110.00	38.24	0.87	-	-	-	-	99.72%	-	0.28%	-	-
			<b>m (kg/s)</b>	<b>n (kmol/s)</b>	<b>Cu</b>	<b>CaO</b>	<b>CuO</b>	<b>CaCO<sub>3</sub></b>					
			Solidi al reformer	305.30	5.30	21.10%	78.90%	-	-				
			Solidi all'oxidator	332.89	5.30	21.10%	67.06%	-	11.84%				
			Solidi al calcinatore	348.51	5.30	-	68.03%	21.10%	10.87%				

### 5.3.1 Confronto con la tecnologia di riferimento

Nella Tabella 5.6 sono riportati i risultati del confronto tra le prestazioni dell'impianto preliminare e la tecnologia di riferimento. Per completezza è stato scelto di riportare anche le prestazioni di un ciclo combinato standard, la miglior tecnologia commerciale attualmente disponibile con cui produrre energia elettrica da gas naturale. L'NGGC è inoltre l'impianto che è stato utilizzato per effettuare l'integrazione dell'isola chimica in un impianto di potenza.

**Tabella 5.6 Confronto tra l'impianto preliminare e la tecnologia di riferimento. Si riporta anche il caso di un ciclo combinato a gas naturale. I valori per gli impianti ATR+MDEA e NGCC sono stati presi da [41].**

	Cu-Ca	ATR+MDEA	NGCC
<b>Rendimento elettrico</b>	51.06%	50.65%	58.56%
<b>ε cattura</b>	82.98%	91.56%	-
<b>emissioni specifiche CO<sub>2</sub> (Kg/MWh)</b>	68.4	34.2	350.2
<b>SPECCA (MJ/kg)</b>	3.00	3.05	-
<b>Potenza Totale (MW)</b>	411.79	412.0	418.8

Per poter effettuare un confronto anche sulle potenze degli impianti, è stata imposta una portata dei gas combusti allo scarico della turbina a gas pari a quella degli impianti di riferimento.

L'impianto Cu-Ca è caratterizzato da un rendimento leggermente superiore rispetto alla tecnologia di riferimento (51.06% rispetto a 50.65%), mentre la tecnologia di riferimento è caratterizzata da un'efficienza di cattura nettamente superiore (83.0% rispetto a 91.6%). La perdita di rendimento rispetto alla tecnologia standard di un ciclo combinato si attesta intorno a 7.5 punti percentuali.

Il miglior rendimento è dovuto al fatto che la fase di rigenerazione del sorbente non è operata attraverso una ossicombustione tradizionale, come per un processo SE-SMR, ma attraverso una CLC che non richiede la presenza di un ASU. Il miglioramento del rendimento tuttavia non è molto marcato perché la fase di rigenerazione è fortemente energivora in qualsiasi modo la si operi.

L'efficienza di cattura è peggiore a causa delle perdite di CO<sub>2</sub> che si hanno nell'oxidator, dovute alla decomposizione del carbonato di calcio, e nel reforming, sotto forma di CO<sub>2</sub> e composti a base di carbonio non convertiti. Inoltre, l'assorbimento con MDEA è un processo chimico, intrinsecamente caratterizzato da una elevata efficienza di cattura e dall'assenza di stadi in cui è possibile che si verifichi una perdita di anidride carbonica. Il fatto di avere rendimento maggiore ma efficienza di cattura inferiore porta i due processi ad avere uno SPECCA molto simile (3.00 rispetto a 3.05 MJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>), per questo motivo i due impianti sono caratterizzati da una medesima spesa energetica per la rimozione della CO<sub>2</sub>.

La minor potenza dell'impianto Cu-Ca (411.8 MW), e del ciclo ATR (412.0 MW) rispetto al ciclo NGCC (418.8 MW), è imputabile principalmente alla spesa energetica per la compressione della CO<sub>2</sub> e ad una diversa ripartizione percentuale dell'input energetico tra turbogas e ciclo a vapore, dovuta al fatto che la CGE ha un valore inferiore all'unità. Sebbene l'impiego di syngas come combustibile tenderebbe a provocare un incremento della portata elaborata dalla turbina con un conseguente incremento di potenza all'albero, l'integrazione tra ciclo di potenza e isola chimica e la regolazione del compressore attraverso VGV, permette di compensare l'incremento di portata. La portata elaborata dalla turbina a gas nel ciclo Cu-Ca risulta 641.13 kg/s (flusso 61 di Tabella 5.5, in riferimento all'impianto di Figura 5.3) mentre quella del ciclo ATR+MDEA risulta 640.6 kg/s (flusso 4 di Tabella 5.2, in riferimento all'impianto di Figura 5.1); entrambe i valori sono da confrontare con i dati relativi al funzionamento di un ciclo combinato allo stato dell'arte riportati dall'EBTF [44]. Anche se le portate sono uguali, la potenza del turbogas nel ciclo Cu-Ca risulta maggiore (301.1 MW) rispetto a quella del ciclo ATR+MDEA (287.70 MW), poiché a parità di potenza della turbina il compressore richiede

assorbe minor potenza all'albero per comprimere l'aria di alimento. Allo sbilanciamento delle potenze dei turbogas bisogna però affiancare le peggiori prestazioni della turbina a vapore sottoposta, 136.7 MW per Cu-Ca, 157.2 MW per ATR e 150.7 MW per NGCC (Tabella 5.4 e Tabella 5.1). Le peggiori prestazioni del ciclo a vapore sono dovute al fatto che nell'impianto in questione si usa una significativa porzione di vapore per fornire lo steam to carbon sia al reforming che al pre-reforming, inoltre, i recuperi termici supplementari (da sommare all'HRSG) sono meno importanti, non comparabili con quelli derivanti dallo stadio di raffreddamento del syngas nel processo ATR+MDEA.

### **5.3.2 Analisi dello scambio termico**

Durante una prima simulazione del processo, il reforming del gas naturale da inviare allo stadio di calcinazione, veniva operato alla temperatura di 680°C.

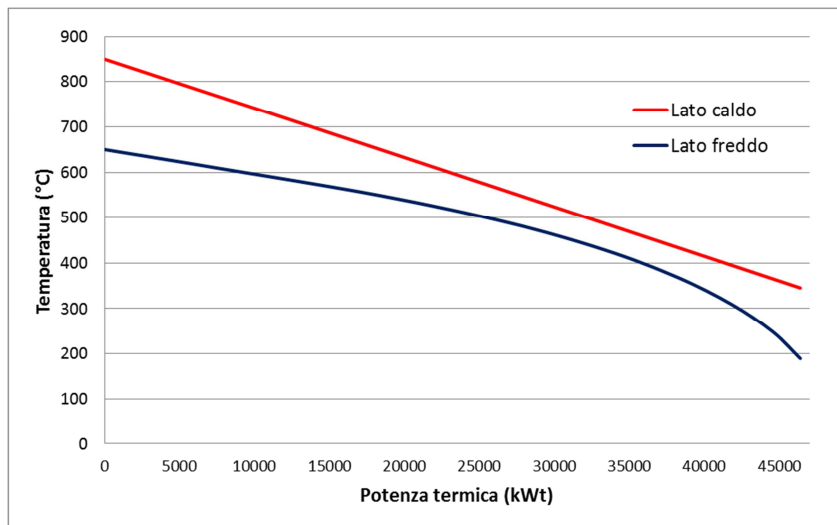
Dato che gli scambiatori sono reattivi, le linee di scambio termico non sono delle rette in quanto il salto termico dipende non solo dal calore sensibile ma anche dal calore di reazione. In queste situazioni, anche se i valori di pinch-point e approach-point sono rispettati, può succedere che all'interno dello scambiatore le linee si tocchino rendendo lo scambio impossibile fisicamente.

La forma della linea di scambio sul lato freddo è giustificata dal fatto che la reazione di reforming è endotermica. Alle basse temperature è inibita, quindi tutto il calore scambiato è sensibile e porta ad un incremento di temperatura. Una volta raggiunta una temperatura adeguata la reazione inizia ad avvenire e il calore scambiato serve perlopiù a far avvenire la reazione piuttosto che a riscaldare il flusso gassoso. La fase iniziale di riscaldamento sensibile risulta critica, a causa della bassa capacità termica della corrente. Negli scambiatori reattivi sono stati assunti circa 50°C di  $\Delta T$  interno per limitare le superfici di scambio.

Lo stadio di pre-reforming a scambio termico è pensato per sfruttare il calore in due scambiatori (si faccia riferimento alla Figura 5.4). La modalità operativa dei due è pensata in modo da far calcolare la massa di gas naturale allo scambiatore G in funzione del calore disponibile (fissato attraverso il  $\Delta T$  lato caldo), mentre la restante massa è inviata allo scambiatore F che in base al calore necessario alla reazione determina la temperatura in uscita del flusso calco. Le variabili sulle quali si può agire per controllare il  $\Delta T$  sono la temperatura di pre-reforming, poiché abbassandola si riduce il calore richiesto dalla reazione, oppure la temperatura della corrente di azoto da inviare al combustore, poiché abbassandola si aumenta il calore disponibile sullo scambiatore G.

Siccome è opportuno mandare un flusso di aria al combustore il più caldo possibile, è meglio evitare di ridurre troppo la sua temperatura. Perciò la prima soluzione provata per risolvere il problema dello scambio termico è stata quella di abbassare la temperatura del pre-reforming. La temperatura massima consentita dalla capacità termica disponibile è 650°C.

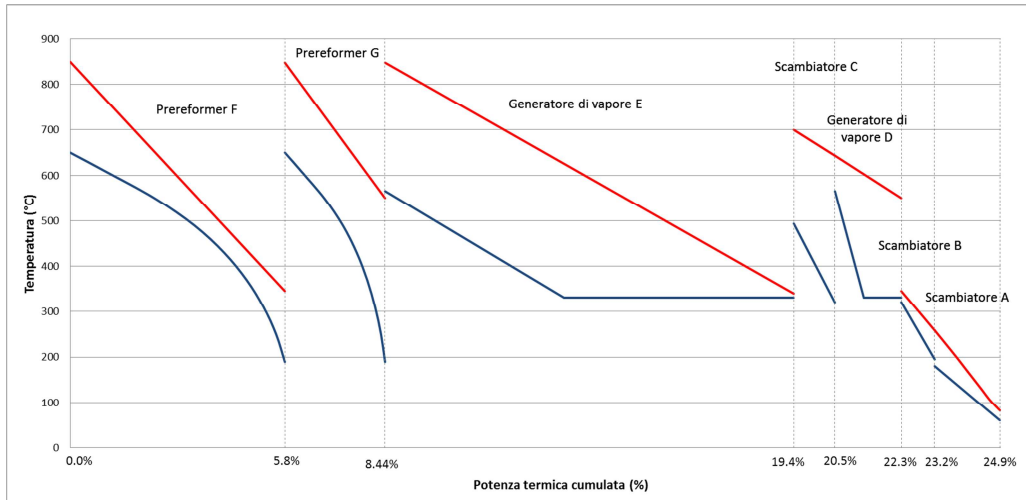
Il grafico in Figura 5.7 mostra come avviene lo scambio termico all'interno del pre-reformer.



**Figura 5.7** Scambio termico sul reattore F con temperatura di pre-reforming a 650°C. I nomi degli scambiatori sono riferiti all'impianto di Figura 5.3.

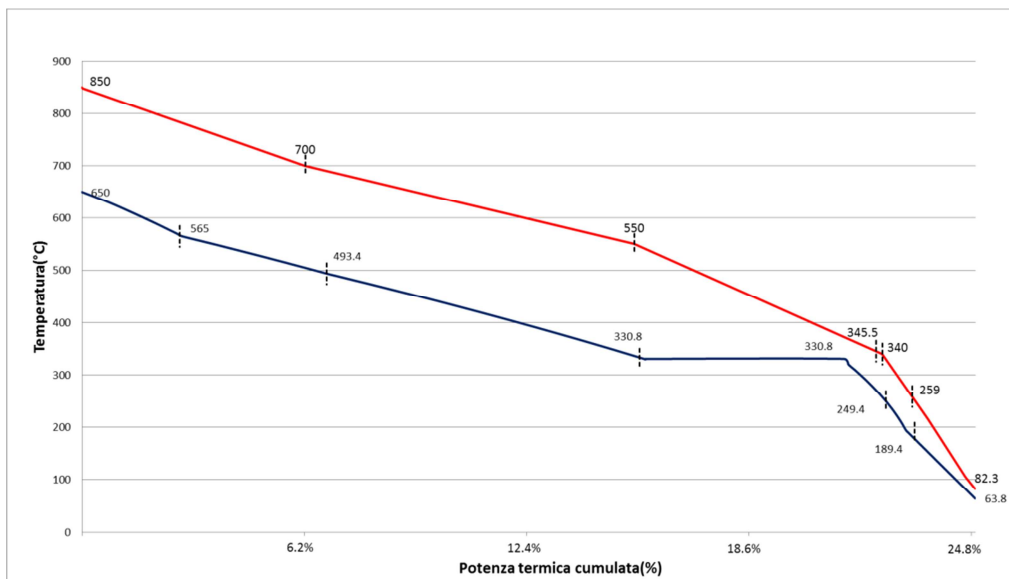
L'analisi dello scambio termico è stata condotta su tutti gli scambiatori presenti nell'impianto. È stata posta l'attenzione sul reattore di pre-reforming in quanto era l'unico che manifestava dei problemi.

In Figura 5.8 si riporta il grafico completo degli scambi termici che avvengono in tutto l'impianto.



**Figura 5.8** Grafico completo di scambio termico sui singoli scambiatori con  $T_{comb} = 550^{\circ}C$ . I nomi degli scambiatori sono riferiti all'impianto di Figura 5.3. Percentuali riferite all'input di gas naturale.

Il diagramma di scambio termico cumulato (Figura 5.9) mostra la bontà del recupero termico lungo tutto l'impianto. Il calore ad alta temperatura è stato sfruttato per effettuare il pre-reforming e generare vapore ad alta pressione, mentre i recuperi a bassa temperatura avvengono sotto  $\Delta T$  molto contenuti. Il  $\Delta T_{pp}$  si attesta intorno ai  $50^{\circ}C$  perché, pur avvenendo la generazione di vapore con pinch point di  $10^{\circ}C$ , i due pre-reforming operano con  $\Delta T$  più elevati a causa del fatto che lo scambio è reattivo e le curve sul lato freddo hanno concavità negativa. Il limite del  $\Delta T_{pp}$  su questi reattori sarà, come già spiegato, interno e fissato non inferiore a  $50^{\circ}C$ .



**Figura 5.9** Scambio termico cumulato. Percentuali riferite all'input di gas naturale.

## 5.4 Analisi di sensibilità

### 5.4.1 Analisi preliminari

L'impianto analizzato dimostra di poter essere competitivo con le altre tecnologie. Le condizioni operative utilizzate però sono state scelte in base ai valori suggeriti dall'articolo. Si procederà nei seguenti paragrafi ad un'analisi di sensibilità che evidenzia come variano le prestazioni dell'impianto al variare dei parametri operativi, per poter poi effettuare un'ottimizzazione di tale impianto. Preliminarmente all'analisi di sensibilità vanno fatte alcune considerazioni sulla temperatura di immissione dell'idrogeno nel combustore.

Questa temperatura dipende sostanzialmente dalla tecnologia costruttiva del combustore. Per esempio *General Electric* offre tre tipi di combustori con temperatura di alimento del combustibile di 233, 399 e 538°C [45]. Il combustore dell'ultimo tipo però ha dei costi estremamente elevati. Durante la prima analisi tale temperatura è stata fissata a 550°C. Un'analisi effettuata imponendo questa temperatura a 350°C ha evidenziato che la penalizzazione sul rendimento netto del ciclo è di circa 0.3 punti percentuali.

**Tabella 5.7 Prestazioni dell'impianto di base per le analisi ( $T_{\text{comb}}=350^{\circ}\text{C}$ ).**

<b>Rendimento elettrico</b>	<b>50.77%</b>
CGE	74.61%
$\eta_{\text{H}_2}$	62.00%
$\epsilon$ cattura	82.99%
massa CO <sub>2</sub> catturata (kg/s)	39.9
massa CO <sub>2</sub> rilasciata (kg/s)	8.2
CO <sub>2</sub> catturata (Kg/MWh)	335.2
emissioni specifiche CO <sub>2</sub> (Kg/MWh)	68.7
CO <sub>2</sub> evitata	80.4%
<b>SPECCA (MJ/kg)</b>	<b>3.14</b>
Cu/Ca	0.25
CH <sub>4</sub> al reformer	73.9%
CH <sub>4</sub> al calcinatore	26.1%
$C_{\text{OUT,ref}}/C_{\text{IN}}$	12.4%
$C_{\text{OUT,ox}}/C_{\text{IN}}$	4.61%
Potenza TG (MW)	305.35
Potenza TV (MW)	146.46
Potenza ausiliari HRSC (MW)	2.74
Potenza booster aria oxidator (MW)	5.29
Potenza compressore ricircolo (MW)	1.71
Potenza pompe (MW)	0.06
Potenza totale ausiliari (MW)	9.80
Compressione CO <sub>2</sub> (MW)	13.72
<b>Potenza Totale (MW)</b>	<b>428.29</b>



Si è preferito quindi nelle simulazioni successive, utilizzare la temperatura di 350°C compatibile con combustori utilizzati comunemente nelle centrali di grande taglia che permettono di risparmiare sui costi iniziali dell'impianto. Per sfruttare al meglio il calore reso disponibile dal raffreddamento di questo flusso, è stata innalzata la temperatura del pre-reforming da 650°C a 700°C innalzando così la conversione di H<sub>2</sub>.

Infine, per ridurre i consumi legati alla compressione della CO<sub>2</sub>, si è deciso di alzare la pressione di fine laminazione del gas naturale in modo da ottenere il flusso di CO<sub>2</sub> in uscita dall'impianto alla pressione di 1 bar e non più a 0.92 bar. Il consumo si riduce così a 344 MJ/kgCO<sub>2</sub>.

Le prestazioni e le condizioni operative dell'impianto, a seguito della modifica, sono riportate in Tabella 5.7 e Tabella 5.8. L'impianto di base porta ad ottenere un rendimento elettrico di 50.77%, un'efficienza di cattura di 83% e uno SPECCA di 3.14 MJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>.

**Tabella 5.8 Condizioni operative dell'impianto di base per le analisi (T<sub>comb</sub>=350°C). I punti allo schema d'impianto in Figura 5.3.**

Condizioni operative					Composizioni								
Punto	T (°C)	P (bar)	m (kg/s)	n (kmol/s)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
1	10.00	25.89	13.41	0.74	89.00%	7.00%	1.10%	-	2.00%	-	0.89%	-	-
2	10.00	1.13	4.75	0.26	89.00%	7.00%	1.10%	-	2.00%	-	0.89%	-	-
3	565.00	27.00	54.02	3.00	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
4	299.00	1.20	7.35	0.41	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
5	201.70	1.50	2.94	0.16	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
6	330.80	130.00	23.85	1.32	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
7	330.80	130.00	39.95	2.22	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
8	15.00	1.01	618.48	21.44	-	-	-	-	-	-	79.00%	21.00%	-
9	536.50	24.61	71.54	3.97	16.70%	1.31%	0.21%	-	0.38%	-	0.17%	-	81.30%
10	483.10	24.61	75.39	2.61	-	-	-	-	-	-	79.00%	21.00%	-
11	700.00	1.11	8.24	0.74	1.52%	-	-	13.50%	6.10%	61.45%	0.17%	-	17.30%
12	700.00	1.11	6.80	0.61	1.52%	-	-	13.50%	6.10%	61.45%	0.17%	-	17.30%
13	700.00	23.63	42.00	4.64	2.65%	-	-	0.13%	0.15%	56.08%	0.14%	-	40.85%
14	848.00	23.63	60.06	2.12	-	-	-	-	2.38%	-	97.06%	0.01%	-
15	850.00	1.06	59.91	2.02	-	-	-	-	44.95%	-	0.12%	-	54.93%
16	158.90	25.63	17.51	0.97	68.14%	5.36%	0.84%	-	1.53%	-	0.68%	-	23.44%
17	376.60	25.12	17.51	0.97	68.14%	5.36%	0.84%	-	1.53%	-	0.68%	-	23.44%
18	350.00	23.16	60.06	2.12	-	-	-	-	2.38%	-	97.06%	0.01%	-
19	350.00	22.69	42.00	4.64	2.65%	-	-	0.13%	0.15%	56.08%	0.14%	-	40.85%
20	608.10	1.03	641.10	24.13	-	-	-	-	0.76%	-	69.81%	9.93%	19.50%
21	30.00	110.00	40.11	0.91	-	-	-	-	99.73%	-	0.27%	-	-
			<b>m (kg/s)</b>	<b>n (kmol/s)</b>	<b>Cu</b>	<b>CaO</b>	<b>CuO</b>	<b>CaCO<sub>3</sub></b>					
			Solidi al reformer	320.59	5.57	19.69%	80.31%	-	-				
			Solidi all'oxidator	350.13	5.57	19.69%	68.30%	-	12.05%				
			Solidi al calcinatore	365.46	5.57	-	69.17%	19.69%	11.14%				

Intervenendo a modificare così intensamente la temperatura di due flussi consistenti come la CO<sub>2</sub> e l'H<sub>2</sub> si ha una modifica anche nel diagramma di scambio termico. Innanzitutto perché si distribuiscono diversamente le portate tra i due pre-reforming: avendo a disposizione molta più capacità termica il

reattore P' elabora una portata massica maggiore diventando anch'esso critico dal punto di vista del  $\Delta T$  interno che si assesta intorno ai 50°C.

Inoltre nella linea di pretrattamento del gas naturale lo scambiatore B riesce a portare il flusso ad una temperatura molto più elevata. Questo permette allo scambiatore C di lavorare di meno e di fornire al generatore D una corrente molto più calda. Pertanto D genererà una quantità di vapore molto maggiore che nel caso precedente.

In Figura 5.10 è riportato il nuovo diagramma di scambio termico.

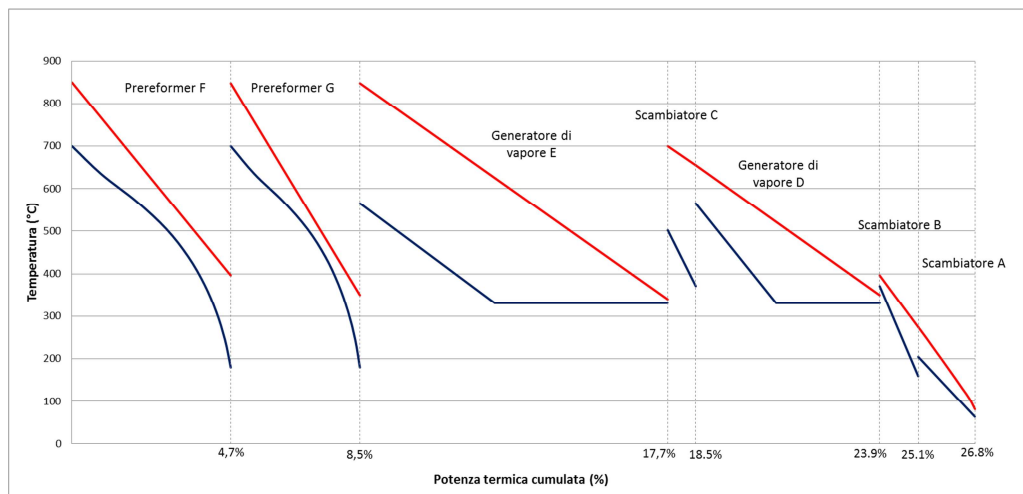


Figura 5.10 Grafico completo di scambio termico sui singoli scambiatori con  $T_{comb} = 350^{\circ}C$ . I nomi degli scambiatori sono riferiti all'impianto di Figura 5.3. Percentuali riferite all'input di gas naturale.

### 5.4.1.1 Confronto con la tecnologia di riferimento

Anche per l'impianto base vengono riportate le prestazioni confrontate con quelle delle tecnologie di riferimento (Tabella 5.9).

Tabella 5.9 Confronto tra l'impianto di base e la tecnologia di riferimento. Si riporta anche il caso di un ciclo combinato a gas naturale. I valori per gli impianti ATR+MDEA e NGCC sono stati presi da [41].

	Cu-Ca	ATR+MDEA	NGCC
<b>Rendimento elettrico</b>	50.77%	50.65%	58.56%
<b><math>\epsilon</math> cattura</b>	82.99%	91.56%	-
<b>emissioni specifiche CO<sub>2</sub> (Kg/MWh)</b>	68.7	34.2	350.2
<b>SPECCA (MJ/kg)</b>	3.14	3.05	-
<b>Potenza Totale (MW)</b>	428.29	412.0	418.8

Per poter effettuare un confronto anche sulle potenze degli impianti, è stata imposta una portata di gas combusti allo scarico della turbina a gas pari a quella degli impianti di riferimento.

L'aver abbassato a 350°C la temperatura del combustore, ha provocato una riduzione di rendimento dell'impianto Cu-Ca, rendendolo praticamente uguale a quello della tecnologia di riferimento (50.77% rispetto a 50.65%). L'efficienza di cattura rimane però invariata all'83%, sempre inferiore rispetto all'impianto ATR. Il fatto di avere un peggioramento del rendimento, a parità di efficienza di cattura, determina un peggioramento dello SPECCA che diventa maggiore (3.14 rispetto a 3.05 MJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>).

Per quanto riguarda la potenza si ha che questa cresce da 420.5 MW a 428.28 MW. Inoltre, la minor temperatura del combustore permette di generare una portata di vapore più sostenuta e di incrementare notevolmente la potenza estratta dalla turbina a vapore che passa da 136.7 MW a 146.5 MW (Tabella 5.4 e Tabella 5.7).

## 5.4.2 Risultati delle simulazioni

Dopo aver terminato con le operazioni preliminari di aggiustamento delle condizioni operative dell'impianto, che hanno portato alla definizione dell'impianto base di riferimento, si mostrano ora i risultati dell'analisi di sensibilità. Per effettuare tale analisi sono state usate procedure simili a quelle utilizzate per l'analisi dell'impianto chimico. In Tabella 5.10 si riportano i parametri operativi e i valori utilizzati.

**Tabella 5.10 Parametri operativi, valori di riferimento e condizioni valutate nelle simulazioni.**

<b>Parametro operativo</b>	<b>Riferimento</b>	<b>Condizioni valutate</b>
S/C reformer	<b>4</b>	3.5 4 4.5
T <sub>OUT</sub> oxidator	<b>848 °C</b>	800°C 848°C 900°C
T <sub>OUT</sub> calcinatore	<b>850 °C</b>	835°C 850°C 865°C
S/C calcinatore	<b>2</b>	1.5 2 2.5

Rispetto all'analisi dell'impianto chimico sono stati esclusi dall'analisi i valori dell'efficienza di conversione e della temperatura del reformer.

L'efficienza di conversione definita nel Capitolo 2 come (2.22):

$$\varepsilon_{CaO} = \frac{n_{CaCO_3,formate}}{n_{CaO,alimentate}}$$

è un parametro puramente tecnologico che dipende dalla capacità del sorbente di mantenersi attivo dopo un gran numero di cicli. Come precedentemente spiegato tale valore è relativamente basso e compreso tra il 10 e il 20% per un sorbente naturale come il CaO. Per questo parametro un'analisi di sensibilità risulta poco significativa in quanto il miglioramento delle caratteristiche del sorbente porterà ad avere dei vantaggi in termini di riduzione della massa dei solidi non reattivi presenti nell'impianto, e quindi in termini economici, e non in termini termodinamici (vedi Tabella 4.8). Il valore è stato quindi fissato a 15%.

La temperatura del reformer è stata mantenuta costante a 700°C poiché in riferimento alla Figura 2.14 del Capitolo 2, si può notare come non si abbiano vantaggi a modificare tale temperatura. All'aumentare di essa infatti diminuisce la conversione mentre ad una sua diminuzione non si ha un vantaggio di conversione ed anzi si hanno rallentamenti in termini di cinetica e problemi di formazione di Ca(OH)<sub>2</sub>. Queste considerazioni sono state verificate anche nelle simulazioni effettuate sull'impianto chimico (Tabella 4.6).

In Tabella 5.11 si riportano i risultati completi delle analisi di sensibilità effettuate.

**Tabella 5.11 Risultati dell'analisi di sensibilità effettuata variando singolarmente i parametri ritenuti significativi.**

<b>S/C reforming</b>	<b>3.5</b>	<b>4</b>	<b>4.5</b>	<b>T oxidator</b>	<b>800°C</b>	<b>848°C</b>	<b>900°C</b>
Rendimento elettrico	51.29%	50.77%	50.25%	Rendimento elettrico	50.10%	50.77%	51.61%
CGE	71.47%	74.61%	77.00%	CGE	70.96%	74.61%	79.13%
Efficienza moli (H <sub>2</sub> )	59.39%	62.00%	63.98%	Efficienza moli (H <sub>2</sub> )	58.97%	62.00%	65.76%
ε cattura	79.70%	82.99%	86.18%	ε cattura	86.07%	82.99%	77.21%
emissioni specifiche CO <sub>2</sub> (Kg/MWh)	81.2	68.7	59.3	emissioni specifiche CO <sub>2</sub> (Kg/MWh)	57.8	68.7	86.7
SPECCA (MJ/kg)	3.02	3.14	3.29	SPECCA (MJ/kg)	3.35	3.14	2.92
ΔT <sub>eq</sub> calcinatore (°C)	12.35	12.35	12.35	ΔT <sub>eq</sub> calcinatore (°C)	15.44	12.35	8.98
Potenza TG (MW)	299.9	305.4	310.4	Potenza TG (MW)	303.6	305.4	307.4
Potenza HRSC (MW)	149.2	146.5	142.5	Potenza HRSC (MW)	168.4	146.5	122.3
Compressione CO <sub>2</sub> (MW)	13.0	13.7	14.3	Compressione CO <sub>2</sub> (MW)	15.0	13.7	12.0
Potenza ausiliari (MW)	9.3	9.8	10.2	Potenza ausiliari (MW)	12.6	9.8	7.1
Potenza Totale (MW)	426.7	428.3	428.5	Potenza Totale (MW)	444.4	428.3	410.6
<b>S/C calcinatore</b>	<b>1.5</b>	<b>2</b>	<b>2.5</b>	<b>T calcinatore</b>	<b>835°C *</b>	<b>850°C</b>	<b>865°C</b>
Rendimento elettrico	50.90%	50.77%	50.60%	Rendimento elettrico	50.25%	50.77%	50.74%
CGE	74.24%	74.61%	74.68%	CGE	74.91%	74.61%	73.33%
Efficienza moli (H <sub>2</sub> )	61.69%	62.00%	62.06%	Efficienza moli (H <sub>2</sub> )	62.25%	62.00%	60.94%
ε cattura	82.98%	82.99%	82.99%	ε cattura	82.99%	82.99%	82.98%
emissioni specifiche CO <sub>2</sub> (Kg/MWh)	68.6	68.7	69.0	emissioni specifiche CO <sub>2</sub> (Kg/MWh)	69.4	68.7	68.8
ΔT <sub>eq</sub> calcinatore (°C)	8.36	12.35	16.37	ΔT <sub>eq</sub> calcinatore (°C)	11.61	12.35	24.41
SPECCA (MJ/kg)	3.07	3.14	3.23	SPECCA (MJ/kg)	3.41	3.14	3.16
Potenza TG (MW)	305.2	305.4	305.4	Potenza TG (MW)	305.5	305.4	304.8
Potenza HRSC (MW)	149.8	146.5	144.6	Potenza HRSC (MW)	140.1	146.5	155.1
Compressione CO <sub>2</sub> (MW)	13.8	13.7	13.7	Compressione CO <sub>2</sub> (MW)	13.7	13.7	14.0
Potenza ausiliari (MW)	9.7	9.8	9.8	Potenza ausiliari (MW)	9.6	9.8	10.4
Potenza Totale (MW)	431.6	428.3	426.5	Potenza Totale (MW)	422.2	428.3	435.5

\*T del pre-reforming abbassata a 680°C

Analizzando i risultati si possono trarre le seguenti considerazioni:

- L'S/C del gas naturale alimentato al reformer influenza sia il rendimento globale sia l'efficienza di cattura. Alimentando meno H<sub>2</sub>O infatti si hanno risparmi energetici (il rendimento cresce a 51.29%) dovuti al minore utilizzo di vapore ma al contempo una diminuzione dell'efficienza di conversione (59.39%) e della percentuale di CO<sub>2</sub> catturata che si riduce a 79.70%. Risulta quindi vera la considerazione fatta durante l'analisi dell'impianto chimico in cui si sosteneva che il costo del vapore è maggiore dei benefici ottenuti da una maggiore conversione. Il valore 4 per l'S/C alimentato al reforming è un valore comunemente utilizzato e difficilmente si scende sotto tale valore ma anzi, spesso si tende ad aumentarlo in quei processi che richiedono maggiore purezza dell'idrogeno prodotto. Utilizzando un S/C più elevato si ottiene una cattura più spinta (86.18%) però si deve accettare un minor rendimento (50.25%). Questo si traduce nell'aver uno SPECCA maggiore infatti, passando ad un S/C di 4.5 lo SPECCA diventa 3.29 MJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>. La Figura 5.11 riporta i risultati.

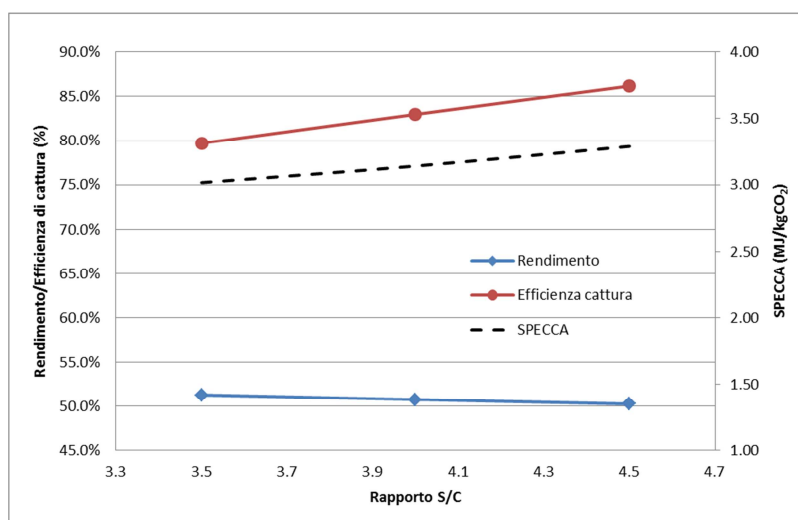


Figura 5.11 Prestazioni al variare del rapporto steam to carbon al reformer.

- Come già esposto durante la precedente analisi, la temperatura dell'oxidator è frutto di un compromesso: aumentandola si hanno dei benefici in termini di rendimento, poiché serve meno calore per la successiva rigenerazione del sorbente, ma si hanno delle perdite di CO<sub>2</sub> per decomposizione del CaCO<sub>3</sub>. Il rendimento passa da 50.77% per 848°C, a 51.61% per 900°C. Sempre a 900°C però la percentuale di cattura della CO<sub>2</sub> scende a 79.13%, un valore troppo basso rispetto alle altre tecnologie. Questi risultati possono essere visualizzati in Figura 5.12. Lo SPECCA, che tiene conto di entrambi i parametri, è però in questo caso

più influenzato dal rendimento e si avrà quindi una diminuzione di esso all'aumentare della temperatura. Da questa analisi risulta chiaro che lo SPECCA non può essere l'unico parametro su cui basare l'ottimizzazione dell'impianto, poiché esso indicherebbe di aumentare la temperatura anche oltre i valori testati, non tenendo in considerazione la rilevante diminuzione dell'efficienza di cattura. L'aumento della temperatura dell'oxidator potrà essere fatto quindi solo imponendosi un limite minimo accettabile di efficienza di cattura ed eventualmente variando in contemporanea almeno un altro parametro che invece aumenti l'efficienza di cattura. Aumentando la temperatura inoltre si avrà una minore potenza estratta globalmente dall'impianto poiché, per raggiungere una temperatura più elevata, la portata di ricircolo dovrà essere minore e il generatore E produrrà meno vapore. La diminuzione della potenza del ciclo a vapore è preponderante rispetto al più contenuto aumento della potenza del turbogas e la potenza netta totale risulta inferiore (la potenza dell'HRSC passa da 146.5 MW a 122.3 MW, mentre la potenza della turbina a gas da 305.4 MW a 307.4 MW).

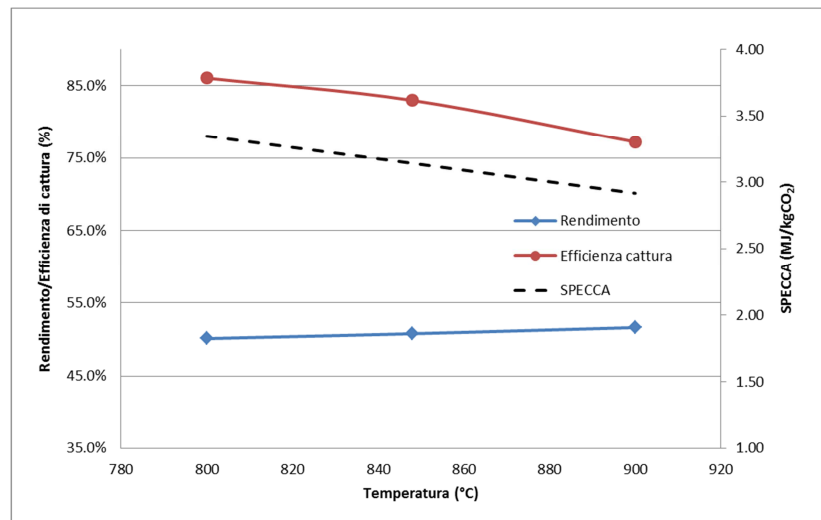
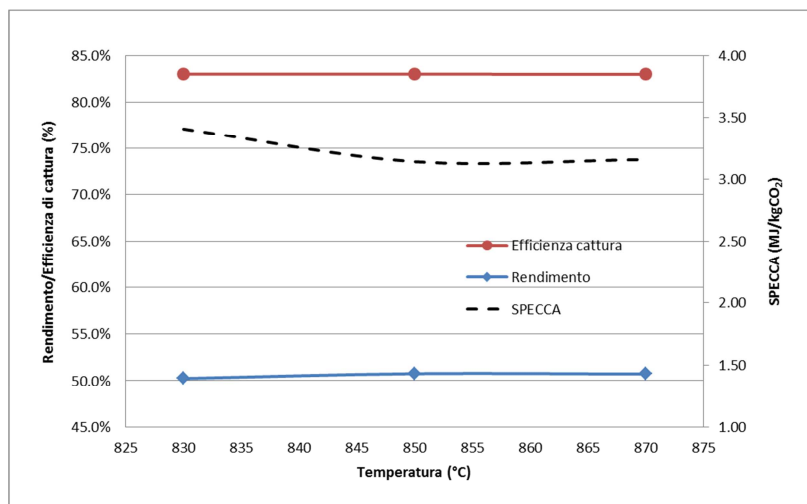


Figura 5.12 Prestazioni al variare della temperatura dell'oxidator.

- Diminuendo l'S/C al calcinatore si hanno, come ipotizzato, vantaggi sul rendimento che cresce da 50.77% a 50.90%. Questi benefici, provocati dal risparmio di vapore, sono però molto contenuti e, considerando il rischio di andare incontro a formazione di coke, la scelta di abbassare il valore di S/C non risulta giustificata. Nessuna influenza ha invece questo valore sull'efficienza di cattura che resta costante a 83%.
- Come già enunciato la temperatura di calcinazione è limitata inferiormente dalla cinetica e dall'equilibrio mentre superiormente da

reazioni non volute che coinvolgono l'ossido di rame. La diminuzione della temperatura porterebbe dei vantaggi in termini di rendimento poiché serve meno metano per la rigenerazione del sorbente, tuttavia contemporaneamente è necessario aumentare il valore di S/C in modo da ridurre la pressione parziale della CO<sub>2</sub>, mediante diluizione, per favorire la completa decomposizione del carbonato di calcio. In riferimento alla Figura 3.6 del Capitolo 3 si può notare che ad una temperatura di 830°C si può raggiungere una pressione parziale di CO<sub>2</sub> di circa 0.4-0.45 bar. Essendo la pressione operativa del calcinatore circa 1 bar, la concentrazione di CO<sub>2</sub> raggiungibile sarà al massimo del 40-45%. Pertanto il valore di S/C deve crescere fino a 4 per garantire la completa decomposizione. Per questo valore di S/C si ha un  $\Delta T$  di circa 11° cioè confrontabile con i  $\Delta T$  ottenuti per le altre condizioni operative riportate in Tabella 5.11. In queste condizioni il rendimento scende a 50.25%. Per effettuare la simulazione a 830°C è stato necessario cambiare la temperatura del pre-reforming (680°C anziché 700°C) a causa della minor capacità termica del flusso caldo con cui scambia. L'efficienza di cattura non è influenzata da questo parametro, per questo motivo lo SPECCA segue un andamento opposto a quello del rendimento. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 5.13.



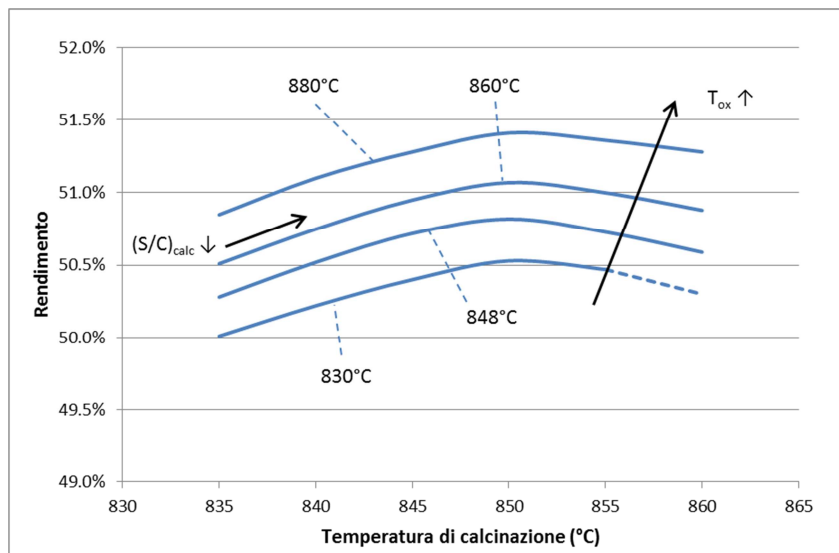
**Figura 5.13 Prestazioni al variare della temperatura del calcinatore.**

## 5.5 Ottimizzazione dell'impianto di potenza

A seguito dell'analisi di sensibilità viene ora messa in opera una simulazione per cercare di ottimizzare e massimizzare, attraverso le informazioni ottenute precedentemente, le prestazioni dell'impianto.

L'analisi di sensibilità ha mostrato come i parametri che più influenzano le prestazioni dell'impianto sono la temperatura dell'oxidator, la temperatura del calcinatore e il rapporto S/C del reformer. Per valutare quali condizioni possono fornire le prestazioni ottimali per l'impianto, è stato deciso di fare un'analisi combinata dei parametri.

La prima analisi considera l'andamento delle prestazioni dell'impianto al variare della temperatura di calcinazione per diverse temperature dell'oxidator. Per garantire opportune cinetiche di reazione al calcinatore, deve essere assicurato un opportuno  $\Delta T$  (circa  $10^{\circ}\text{C}$ ) tra la temperatura operativa e quella di equilibrio, calcolata attraverso la formula 2.19. Questo  $\Delta T$  viene assicurato regolando il valore di S/C al calcinatore al variare della temperatura di calcinazione. In particolare a temperature inferiori corrispondono pressioni parziali della  $\text{CO}_2$  inferiori, quindi serve una diluizione superiore; viceversa incrementando la temperatura l'S/C decresce. I risultati dell'analisi sono riportati in Figura 5.14.

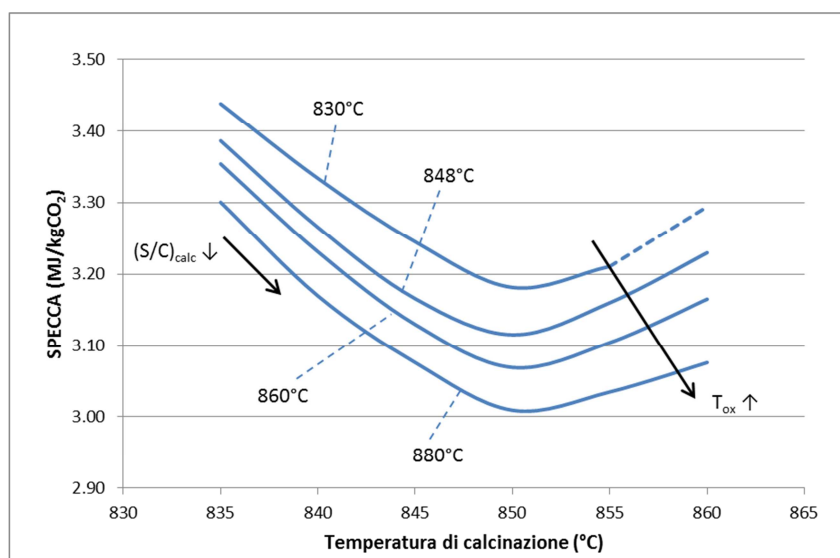


**Figura 5.14** Andamento del rendimento elettrico al variare della temperatura del calcinatore per diverse temperature dell'oxidator. La parte tratteggiata si otterrebbe abbassando l'S/C a valori inferiori a 1, tuttavia per tali valori i rischi di formazione di coke crescono considerevolmente.



Al variare della temperatura del calcinatore la curva presenta un massimo. L'andamento è giustificato perché a basse temperature è richiesto meno gas naturale per la rigenerazione mentre è elevato il consumo di vapore, viceversa alle alte temperature il metano necessario cresce mentre il vapore è inferiore: esisterà perciò una situazione ottimale che fornisce il rendimento massimo. Al variare della temperatura dell'oxidator si ottiene una famiglia di curve. Al crescere della temperatura operativa il valore massimo del rendimento tende a crescere.

Per quanto riguarda l'efficienza di cattura, dall'analisi di sensibilità è emerso che essa non risulta influenzata dalla temperatura del calcinatore, per questo motivo le emissioni specifiche di CO<sub>2</sub> dipendono solo dalla temperatura operativa dell'oxidator. Alla luce di questa considerazione l'andamento dello SPECCA sarà opposto rispetto a quello del rendimento (Figura 5.15).

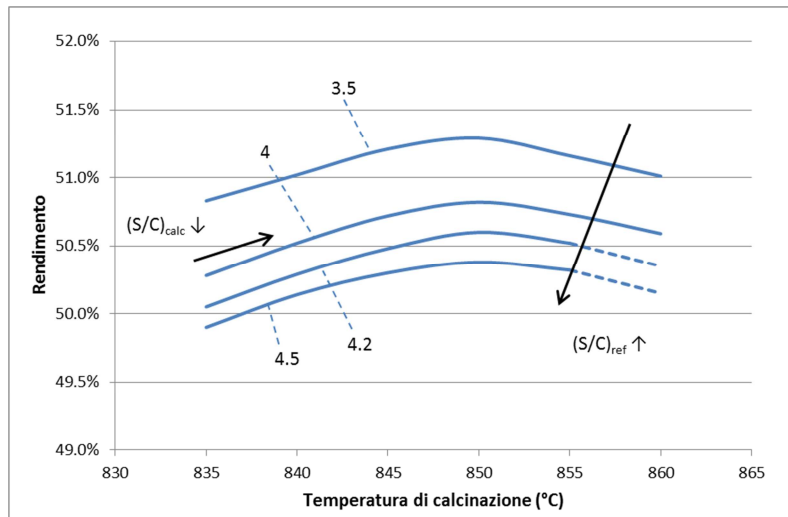


**Figura 5.15 Andamento dello SPECCA al variare della temperatura del calcinatore per diverse temperature dell'oxidator. La parte tratteggiata si otterrebbe abbassando l'S/C a valori inferiori a 1, tuttavia per tali valori i rischi di formazione di coke crescono considerevolmente.**

A seguito di questa analisi risulta come le condizioni operative migliori si possono ottenere per una temperatura del calcinatore di 850°C, un S/C al calcinatore di 2.2 e una temperatura dell'oxidator di 880°C. In queste condizioni il rendimento elettrico è pari a 51.42% mentre lo SPECCA è 3.00 MJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>.

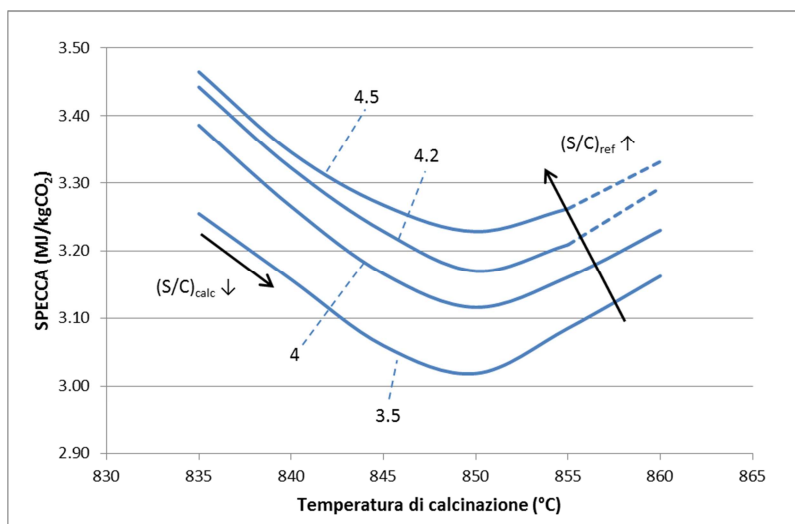
La seconda analisi combinata valuta l'andamento delle prestazioni dell'impianto al variare della temperatura del calcinatore per diversi valori del rapporto S/C al reformer. Come per il caso precedente il valore di S/C al

calcinatore deve variare contestualmente con la variazione della temperatura del calcinatore. I risultati dell'analisi sono riportati in Figura 5.16.



**Figura 5.16 Andamento del rendimento elettrico al variare della temperatura del calcinatore per diversi valori del rapporto S/C. La parte tratteggiata si otterrebbe abbassando l'S/C a valori inferiori a 1, tuttavia per tali valori i rischi di formazione di coke crescono considerevolmente.**

L'andamento della singola curva è uguale a quello del caso precedente; la famiglia di curve è caratterizzata da un rendimento in crescita per valori decrescenti di S/C al reformer, in quanto si riduce il consumo di vapore dell'impianto.



**Figura 5.17 Andamento dello SPECCA al variare della temperatura del calcinatore per diversi valori del rapporto S/C. La parte tratteggiata si otterrebbe abbassando l'S/C a valori inferiori a 1, tuttavia per tali valori i rischi di formazione di coke crescono considerevolmente.**

In questo caso l'efficienza di cattura risulta influenzata dal valore di S/C al reformer, come mostrato dall'analisi di sensibilità, e in particolare risulta maggiore per valori crescenti di S/C. Sebbene il rendimento elettrico e l'efficienza di cattura abbiano due andamenti opposti in relazione all'andamento di S/C, tuttavia ai fini del calcolo dello SPECCA risulta preponderante l'influenza del rendimento elettrico. Per questo motivo lo SPECCA tende a diminuire al crescere del rendimento (Figura 5.17). A seguito dell'analisi risulta che le condizioni operative migliori si possono ottenere per una temperatura del calcinatore sempre di 850°C, un S/C al calcinatore di 2.2 e un S/C al reformer di 3.5. In queste condizioni il rendimento elettrico è pari a 51.29% mentre lo SPECCA è 3.03 MJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>.

In base ai risultati ottenuti dall'analisi incrociata, si può notare come per incrementare le prestazioni dell'impianto si può agire incrementando la temperatura dell'oxidator oppure riducendo il rapporto S/C al reformer. Entrambe le cose portano però ad una riduzione della cattura della CO<sub>2</sub>, come spiegato precedentemente.

**Tabella 5.12 Prestazioni dell'impianto ottimizzato (T<sub>ox</sub>=880°C, S/C<sub>ref</sub>=4 e S/C<sub>calc</sub>=2.15).**

<b>Rendimento elettrico</b>	<b>51.25%</b>
CGE	77.34%
η H <sub>2</sub>	64.27%
ε cattura	80.26%
massa CO <sub>2</sub> catturata (kg/s)	37.2
massa CO <sub>2</sub> rilasciata (kg/s)	9.2
CO <sub>2</sub> catturata (Kg/MWh)	321.1
<b>emissioni specifiche CO<sub>2</sub> (Kg/MWh)</b>	<b>79.0</b>
CO <sub>2</sub> evitata	77.4%
<b>SPECCA (MJ/kg)</b>	<b>3.01</b>
Cu/Ca	0.21
CH <sub>4</sub> al reformer	76.6%
CH <sub>4</sub> al calcinatore	23.4%
C <sub>OUT,ref</sub> /C <sub>IN</sub>	12.9%
C <sub>OUT,ox</sub> /C <sub>IN</sub>	6.88%
Potenza TG (MW)	306.58
Potenza TV (MW)	131.41
Potenza ausiliari HRSC (MW)	2.51
Potenza booster aria oxidator (MW)	12.80
Potenza compressore ricircolo (MW)	4.57
Potenza pompe (MW)	0.94
Potenza totale ausiliari (MW)	8.08
Compressione CO <sub>2</sub> (MW)	12.80
<b>Potenza Totale (MW)</b>	<b>417.11</b>

Per ottenere le prestazioni ottimizzate è stato scelto di incrementare la temperatura dell'oxidator fino a 880°C. Dato però che questo comportava una caduta di efficienza di cattura di oltre 4 punti percentuali, è stato deciso di mantenere il rapporto S/C al reformer pari al valore standard di 4. Per quanto riguarda le condizioni operative del calcinatore la temperatura è stata posta a 850°C mentre l'S/C è di 2.15, valore adeguato per assicurare un  $\Delta T$  di circa 10°C e quindi cinetiche non troppo lente. La Tabella 5.12 mostra i risultati della simulazione: il rendimento dell'impianto è 51.25%, l'efficienza di cattura si attesta a 80.3% e porta ad avere delle emissioni specifiche di 79.0 kgCO<sub>2</sub>/MWh, infine lo SPECCA risulta pari a 3.01 MJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>. La Tabella 5.13 riporta i punti dell'impianto e le relative condizioni operative.

**Tabella 5.13 Condizioni operative dell'impianto ottimizzato ( $T_{ox}=880^{\circ}C$ ,  $S/C_{ref}=4$  e  $S/C_{calc}=2.15$ ). I punti si riferiscono allo schema d'impianto in Figura 5.3. Per fornire il valore di S/C al calcinatore non è più necessario estrarre il flusso 5 dalla turbina a vapore.**

Punto	Condizioni operative				Composizioni								
	T (°C)	P (bar)	m (kg/s)	n (kmol/s)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
1	10.0	25.89	13.41	0.74	89.00%	7.00%	1.10%	-	2.00%	-	0.89%	-	-
2	10.0	1.13	4.10	0.23	89.00%	7.00%	1.10%	-	2.00%	-	0.89%	-	-
3	565.00	27.00	54.14	3.01	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
4	201.70	1.20	9.34	0.52	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	330.80	130.00	25.08	1.39	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
7	330.80	130.00	23.35	1.30	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
8	15.0	1.01	615.71	21.34	-	-	-	-	-	-	79.00%	21.00%	-
9	540.0	24.61	71.54	3.97	16.70%	1.31%	0.21%	-	0.38%	-	0.17%	-	81.30%
10	483.1	24.61	65.20	2.26	-	-	-	-	-	-	79.00%	21.00%	-
11	700.0	1.11	6.81	0.61	1.50%	-	-	12.80%	6.35%	60.54%	0.17%	-	18.64%
12	700.0	1.11	6.63	0.59	1.50%	-	-	12.80%	6.35%	60.54%	0.17%	-	18.64%
13	700.0	23.63	42.00	4.64	2.65%	-	-	0.13%	0.15%	56.08%	0.14%	-	40.85%
14	880.0	23.63	53.22	1.86	-	-	-	-	3.90%	-	96.09%	0.01%	-
15	850.0	1.06	54.97	1.83	-	-	-	-	46.20%	-	0.11%	-	53.69%
16	158.9	25.63	17.39	0.97	68.62%	5.40%	0.85%	-	1.54%	-	0.69%	-	22.91%
17	433.7	25.12	17.39	0.97	68.62%	5.40%	0.85%	-	1.54%	-	0.69%	-	22.91%
18	350.0	23.16	53.22	1.86	-	-	-	-	3.90%	-	96.09%	0.01%	-
19	350.0	22.69	42.00	4.64	2.65%	-	-	0.13%	0.15%	56.08%	0.14%	-	40.85%
20	608.5	1.03	641.70	24.14	-	-	-	-	0.86%	-	69.43%	10.06%	19.65%
21	30.0	110.00	37.26	0.85	-	-	-	-	99.76%	-	0.24%	-	-
			<b>m (kg/s)</b>	<b>n (kmol/s)</b>	<b>Cu</b>	<b>CaO</b>	<b>CuO</b>	<b>CaCO<sub>3</sub></b>					
			Solidi al reformer	311.18	5.42	17.50%	82.50%	-	-				
			Solidi all'oxidator	340.72	5.42	17.50%	70.13%	-	12.38%				
			Solidi al calcinatore	352.71	5.42	-	71.47%	17.50%	11.04%				

### 5.5.1 Confronto con la tecnologia di riferimento

La Tabella 5.14 riporta le prestazioni dell'impianto ottimizzato confrontate con quelle delle tecnologie di riferimento. Per poter effettuare un confronto sulle potenze degli impianti, è stata imposta, anche in questa simulazione, una portata dei gas combustibili allo scarico della turbina a gas pari a quella degli impianti di riferimento.

L'impianto Cu-Ca così configurato è caratterizzato da un rendimento superiore rispetto a quella della tecnologia ATR+MDEA (51.3% contro 50.7%) mentre l'efficienza di cattura risulta ancora nettamente inferiore (80.3% rispetto a 91.6%). Il peggioramento del rendimento rispetto alla tecnologia standard di un ciclo combinato si attesta intorno a 7 punti percentuali.

**Tabella 5.14 Confronto tra l'impianto ottimizzato e la tecnologia di riferimento. Si riporta anche il caso di un ciclo combinato a gas naturale. I valori per gli impianti ATR+MDEA e NGCC sono stati presi da [41].**

	<b>Cu-Ca</b>	<b>ATR+MDEA</b>	<b>NGCC</b>
<b>Rendimento elettrico</b>	51.25%	50.65%	58.56%
<b>ε cattura</b>	80.26%	91.56%	-
<b>emissioni specifiche CO<sub>2</sub> (Kg/MWh)</b>	79.0	34.2	350.2
<b>SPECCA (MJ/kg)</b>	3.01	3.05	-
<b>Potenza Totale (MW)</b>	417.11	412.0	418.8

Come mostrato in precedenza il miglior rendimento rispetto al caso base è imputabile all'incremento della temperatura dell'oxidator a cui si accompagna una riduzione dell'input di gas naturale per la rigenerazione del sorbente. Siccome alla luce dei risultati ottenuti nell'analisi di sensibilità si è visto come l'efficienza di cattura non raggiunge mai valori elevati, questa tecnologia si inserisce nel settore degli impianti a media cattura. L'ottimizzazione è perciò stata fatta cercando di perseguire il valore minimo di SPECCA compatibile con un valore di cattura non inferiore all'80%. L'efficienza di cattura è stata mantenuta ad un livello adeguato lasciando invariato il valore di S/C al reformer, anche se un suo decremento avrebbe portato ad un miglioramento del rendimento. Dato che il valore del rendimento influenza maggiormente il valore dello SPECCA, anche a fronte di un peggioramento dell'efficienza di cattura, l'impianto Cu-Ca è caratterizzato da uno SPECCA leggermente inferiore (3.01 contro 3.05 MJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>).

Poiché la maggior temperatura dell'oxidator è conseguita riducendo la portata di ricircolo, il recupero termico annesso è inferiore, perciò la potenza della turbina a vapore si riduce da 146.5 MW a 131.4 MW. La potenza della turbina a gas invece risulta superiore (306.58 MW contro 305.3 MW) in quanto la maggior temperatura dell'oxidator porta ad avere un'entalpia superiore per i gas all'interno del combustore. Globalmente la potenza del ciclo risulta inferiore rispetto a quella del caso base, si passa infatti da 428.3 MW a 417.1 MW (i dati per l'impianto base sono riportati in Tabella 5.7).



## **6 Integrazione del processo a doppio ciclo solido Cu-Ca in un impianto per la produzione e l'export di H<sub>2</sub>**

Nel Capitolo 5 si è valutata la possibilità di integrare il processo chimico Cu-Ca in un impianto di produzione di energia elettrica a basse emissioni di CO<sub>2</sub>. Si valuta ora la possibilità di integrare lo stesso tipo di processo in un impianto per la produzione e l'export di idrogeno e vapore di bassa pressione. Come tecnologia base di riferimento è stato utilizzato un impianto FTR. I dati relativi agli impianti sono riportati da Chiesa, Romano e Spallina [46].

### **6.1 Impianto FTR senza cattura di CO<sub>2</sub>**

La configurazione base dell'impianto FTR per la produzione di idrogeno è stata descritta nel Capitolo 2. La schematizzazione del ciclo è riportata in Figura 6.1.

In questo impianto il gas naturale, dopo essere stato miscelato con l'H<sub>2</sub> di ricircolo e preriscaldato, passa nella sezione di rimozione dello zolfo.

Successivamente viene fornito lo steam to carbon e il gas passa nel pre-reformer prima di entrare nell'FTR. Uscito dal reformer il gas ha elevata temperatura e viene raffreddato generando vapore in una caldaia a recupero.

Durante il raffreddamento viene effettuato un water gas shift ad alta temperatura. Prima di lasciare l'impianto viene rimossa l'H<sub>2</sub>O mediante condensazione e l'idrogeno viene ulteriormente purificato mediante un PSA. I residui del PSA vengono miscelati con il gas naturale in ingresso del ciclo, mentre l'idrogeno puro, dopo averne prelevata una parte per la desolforazione, è pronto per essere esportato.

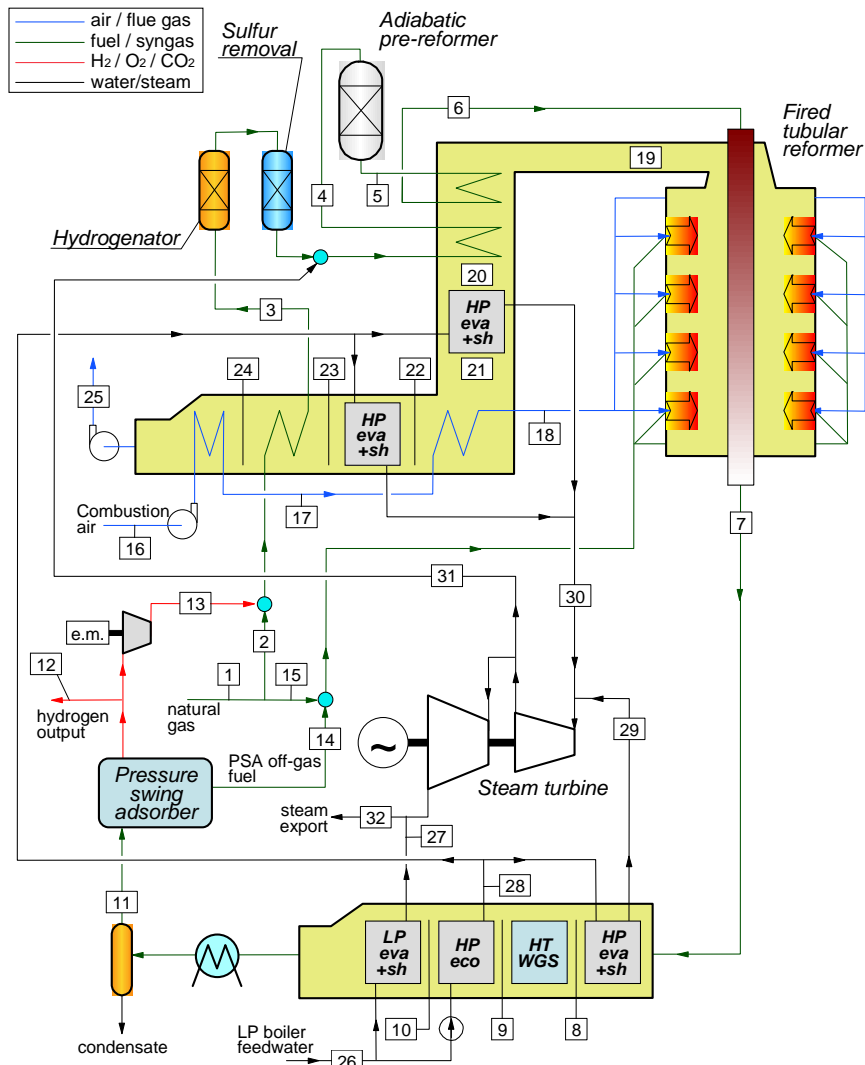


Figura 6.1 Schema di un impianto FTR per la produzione di H<sub>2</sub>, [46].

### 6.1.1 Prestazioni dell'impianto

Nel Capitolo 2 sono stati descritti i parametri di merito fin qui utilizzati per descrivere le prestazioni degli impianti. Negli impianti considerati in questo capitolo, gli input e gli output del processo sono differenti da quelli degli impianti precedenti. Un impianto di reforming può essere elettricamente autonomo o aver bisogno di un apporto di energia elettrica; l'energia elettrica viene di conseguenza considerata come input o come output. Inoltre si ha una quantità di vapore che non viene condensata e utilizzata in un ciclo a vapore, ma viene esportata ed è pertanto considerata come un output. E' perciò



necessario definire due nuovi parametri di merito che tengano conto di tutti i flussi energetici del processo.

Il rendimento equivalente di produzione di idrogeno  $\eta_{eq}$  è definito come:

$$\eta_{eq} = \frac{\dot{m}_{H_2} PCI_{H_2}}{\dot{m}_{GN} PCI_{GN} - \frac{Q_{th}}{\eta_{th}} - \frac{P_{el}}{\eta_{el}}} \quad (6.1)$$

dove  $\eta_{th}$  è il rendimento termico di conversione ( $\eta_{th}=0.9$ ) e  $\eta_{el}$  è il rendimento di produzione elettrica ( $\eta_{el}=0.583$ , si considera il rendimento della miglior tecnologia commerciale disponibile). Questo rendimento riporta tutte le energie all'energia primaria di gas naturale. I rapporti  $Q_{th}/\eta_{th}$  e  $P_{el}/\eta_{el}$  indicano rispettivamente quanta energia da gas naturale servirebbe per generare le quantità di vapore e energia elettrica coinvolte nell'impianto. In questa definizione, relativa agli impianti in esame,  $Q_{th}$  è il calore associato alla condensazione del vapore di bassa pressione e risulta definito come:

$$Q_{th} = \dot{m}_{vap} \cdot \Delta H_{ev} \quad (6.2)$$

Il rendimento exergetico  $\eta_{ex}$  utilizza il concetto di exergia ed è definito come:

$$\eta_{ex} = \frac{Ex_{out}}{Ex_{in}} \quad (6.3)$$

L'exergia è una grandezza che tiene conto della qualità dell'energia oltre che della quantità. Essa si calcola in maniera diversa per ogni tipo di energia coinvolta in un sistema ed in particolare:

- per l'energia elettrica l'exergia è il valore stesso di energia.
- per l'energia chimica l'exergia ha un valore molto prossimo a quello del potere calorifico del combustibile. Per il calcolo sono stati utilizzati i valori di exergia specifica riportati in apposite tabelle [47] moltiplicati per la massa del combustibile.
- per il vapore l'exergia è valutata considerando l'energia associata al calore estraibile da esso utilizzando un ciclo ideale di Carnot. Il calore va perciò moltiplicato per il fattore di Carnot  $\theta$  definito come:

$$\theta = 1 - \frac{T_0}{T_{ml}} \quad (6.4)$$

dove  $T_0$  è la temperatura dello stato morto ( $T_0=298$  K) e  $T_{ml}$  è la temperatura media logaritmica della sorgente durante lo scambio di calore. Per un fluido in transizione di fase, la temperatura media logaritmica corrisponde alla temperatura stessa a cui avviene il passaggio di stato. Dato che per convenzione tutti gli impianti che verranno trattati in questo capitolo esportano vapore saturo a 6 bar ( $T_{eva}=158^\circ\text{C}$ ) il fattore di Carnot per l'export di vapore risulta 0.31.

Utilizzando il rendimento exergetico il vapore è valorizzato in relazione alla temperatura a cui si trova: in questo modo 1 MJ di vapore a  $500^\circ\text{C}$  avrà un valore exergetico quasi doppio della stessa quantità di energia fornita da vapore a  $158^\circ\text{C}$ .

Il rendimento exergetico ha perciò due formulazioni differenti a seconda che l'energia elettrica sia un input o un output del sistema. Quando l'energia viene immessa in rete il rendimento si può scrivere come:

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot ex_{H_2} + \dot{m}_{vap} \cdot \Delta H_{ev} \cdot \theta + P_{el}}{\dot{m}_{GN} \cdot ex_{GN}} \quad (6.5)$$

Quando invece l'energia elettrica viene prelevata dalla rete la formulazione è la seguente:

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot ex_{H_2} + \dot{m}_{vap} \cdot \Delta H_{ev} \cdot \theta}{\dot{m}_{GN} \cdot ex_{GN} + P_{el}} \quad (6.6)$$

Durante l'analisi, quando si farà riferimento al rendimento exergetico, questo verrà calcolato direttamente nella forma corretta a seconda della configurazione dell'impianto senza fare esplicito riferimento alle equazioni (6.5) e (6.6).

A rigore, nella definizione del rendimento exergetico, tra gli output del sistema bisognerebbe includere, se presente, anche l'exergia legata al flusso in pressione di  $\text{CO}_2$ . Tuttavia, non essendo una risorsa sfruttabile in termini energetici è ragionevole non includere il suo contributo nel calcolo del rendimento.

Alla luce di quanto espresso precedentemente la Tabella 6.1 riporta le prestazioni di un impianto FTR per la produzione di idrogeno senza cattura della  $\text{CO}_2$ . L'impianto viene considerato come la tecnologia standard di riferimento con cui confrontare l'impianto Cu-Ca.

L'impianto FTR così configurato ha come output energetici l' $\text{H}_2$ , il vapore e l'energia elettrica a fronte di un solo input rappresentato dal gas naturale. Le prestazioni dell'impianto sono riassunte dal rendimento equivalente che risulta

essere di 79.97% e dal rendimento exergetico che si attesta a 76.82%. La CGE risulta pari a 72.76%.

**Tabella 6.1 Prestazioni dell'impianto FTR senza cattura della CO<sub>2</sub>, [46].**

S/C	3.4
Pressione uscita reformer (bar)	32
Efficienza PSA (%)	89
Input gas naturale (kg/s)	2.66
Output idrogeno (kg/s)	0.75
Potenza TV (MW)	2.91
Compressione CO <sub>2</sub> (MW)	-
Compressione H <sub>2</sub> (MW)	-
Potenza ausiliari (MW)	0.9
Potenza elettrica netta (MW)	2.01
Export vapore (MW)	7.01
CGE (%)	72.76
$\eta_{eq}$ (%)	<b>79.97</b>
$\eta_{ex}$ (%)	<b>76.82</b>
Massa CO <sub>2</sub> catturata (kg/s)	-
Massa CO <sub>2</sub> emessa (kg/s)	7.05
Efficienza di cattura (%)	-
Emissioni CO <sub>2</sub> equivalenti (kgCO <sub>2</sub> /MJH <sub>2out</sub> )	71.26
SPECCA (MJ/kgCO <sub>2</sub> )	-

## 6.2 Impianto FTR a media e ad alta cattura

La configurazione di un impianto a media cattura (Figura 6.2) differisce da quella di un FTR standard in quanto la maggior parte della CO<sub>2</sub> prodotta dalla reazione di shift viene separata dal syngas per essere catturata e stoccata. Al fine di promuovere la conversione di CO a CO<sub>2</sub>, viene aggiunto uno stadio di shift a bassa temperatura lungo la linea di raffreddamento del syngas.

La rimozione dell'anidride carbonica dalla corrente gassosa viene effettuata attraverso l'utilizzo di solventi selettivi che presentano una migliore affinità per le specie acide come la CO<sub>2</sub> e l'H<sub>2</sub>S. I processi di separazione possono essere di due tipi, a seconda della natura dei legami che si instaurano tra il solvente e le specie da rimuovere:

- Assorbimento fisico, dove le specie da rimuovere sono più solubili rispetto alle altre ma non reagiscono chimicamente con il solvente. Esempi di solventi di questo genere sono il Selexol® o il Rectisol®.
- Assorbimento chimico, dove le specie da rimuovere sono coinvolte in reazioni chimiche reversibili con il solvente. I processi utilizzano

tipicamente le ammine come la mono-etanol ammina (MEA) o la metil di-etanol ammina (MDEA).

I processi di rimozione avvengono sempre a basse temperature e ad elevate pressioni del syngas in opportune colonne di assorbimento dove il gas entra in contatto diretto con il solvente. Il solvente esausto viene rigenerato attraverso riduzione di pressione (*flash*) oppure attraverso incremento di temperatura in una colonna di stripping alimentata al reboiler da una significativa quantità di vapore. Alla fine della fase di rigenerazione si ottiene una corrente pura di CO<sub>2</sub> pronta per essere compressa e liquefatta.

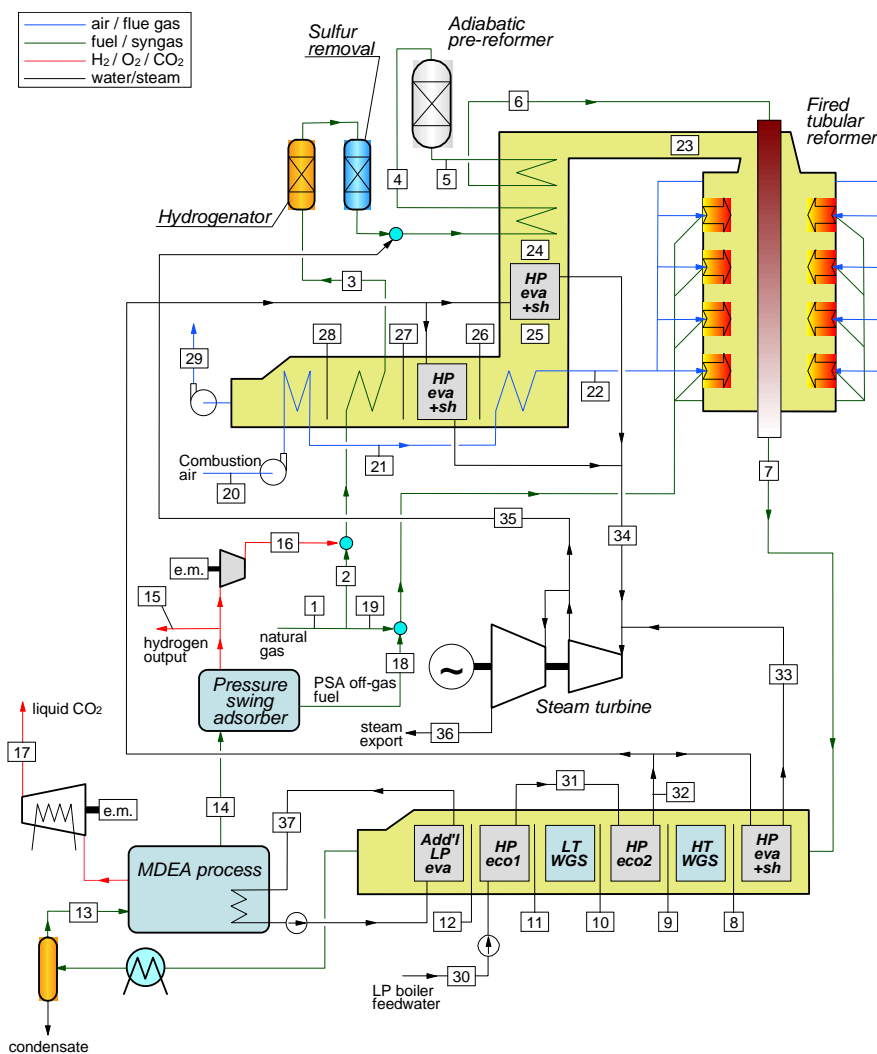


Figura 6.2 Schema di un impianto FTR a media cattura, [46].

Dato che l'efficienza di cattura per un processo ad assorbimento fisico dipende fortemente dalla pressione parziale della CO<sub>2</sub> nel syngas, i processi chimici sono

più adatti per la produzione di idrogeno a partire da gas naturale in quanto la pressione parziale della CO<sub>2</sub> è circa 5 bar. Per gli impianti FTR standard la rimozione della CO<sub>2</sub> è effettuata direttamente nel PSA, mentre quando è richiesta la cattura si adotta la configurazione con assorbimento chimico seguito dal PSA. Per la rimozione della CO<sub>2</sub> dal syngas viene utilizzata una soluzione a base di MDEA così da ottenere una elevata (95%) efficienza di rimozione con limitata richiesta di calore per la rigenerazione.

In un impianto FTR le emissioni di CO<sub>2</sub> derivano da due fonti principali: la fornace dove viene fornito il calore al processo, attraverso una combustione, e il syngas che oltre a contenere H<sub>2</sub> contiene una parte di elementi a base di carbonio (CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub>). In un impianto a media cattura si lavora solo sulle emissioni legate al syngas attraverso il processo MDEA, le emissioni della fornace non vengono controllate.

La configurazione dell'impianto FTR ad alta cattura (Figura 6.3) è sostanzialmente la stessa di quella per un impianto a media cattura. L'unica differenza che esiste tra i due impianti risiede nel combustibile che viene alimentato alla fornace. Invece di alimentare una corrente di gas naturale integrata con l'*off-gas* del PSA, la fornace viene alimentata da una corrente di syngas ricco di idrogeno integrata sempre con l'*off-gas*. Siccome il contenuto di carbonio del combustibile risultante è inferiore di quello contenente gas naturale, questa modifica permette di ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub> ed incrementare l'efficienza di cattura dell'impianto.

Gli impianti FTR a media e alta cattura vengono considerati, all'interno di questo lavoro, come i casi di riferimento per degli impianti di produzione idrogeno che effettuino anche la cattura della CO<sub>2</sub>.

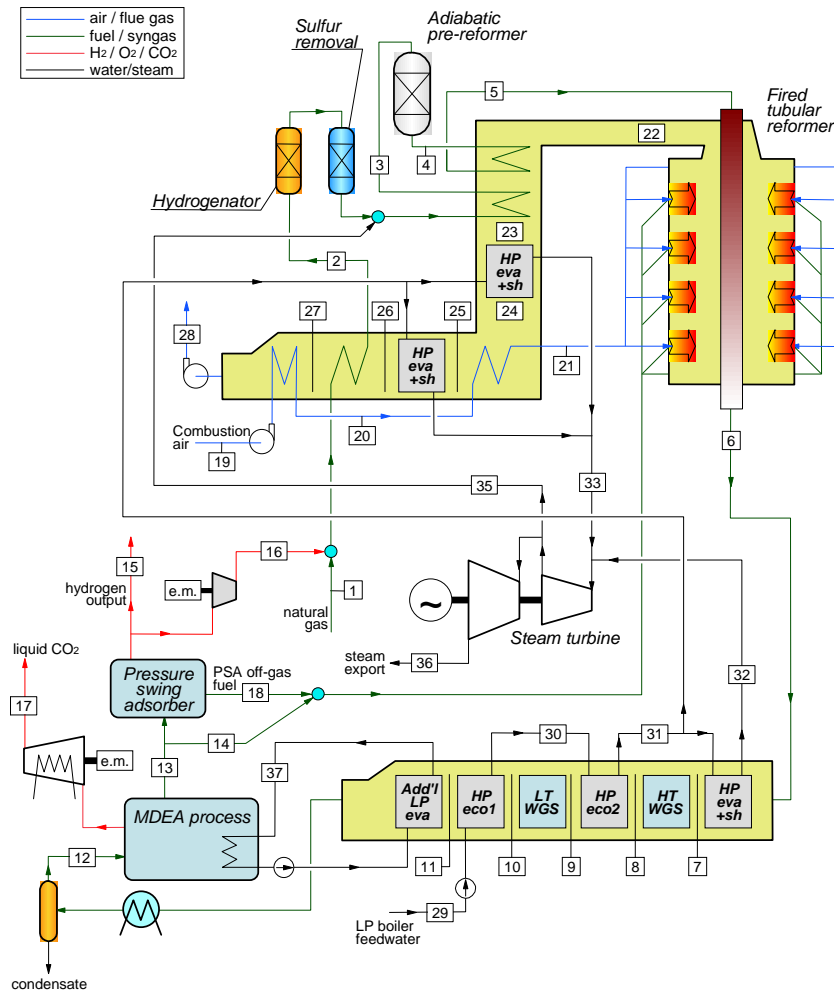


Figura 6.3 Schema di un impianto FTR ad alta cattura, [46].

### 6.2.1 Prestazioni dell'impianto FTR a media cattura

La Tabella 6.2 riporta le prestazioni dell'impianto. Questo risulta caratterizzato da un rendimento equivalente di 77.48% e da un rendimento exergetico di 75.60%, entrambe i valori sono peggiorati rispetto all'impianto FTR standard (79.97% e 76.82% rispettivamente). Il motivo risiede nel fatto che l'aver configurato l'impianto per effettuare la cattura della CO<sub>2</sub> richiede maggiori spese energetiche, principalmente dovute alla rigenerazione e alla compressione dell'anidride carbonica. L'energia elettrica in questo caso si configura come un input dell'impianto e non come un output, l'impianto non è quindi elettricamente autonomo.

**Tabella 6.2 Prestazioni dell'impianto FTR a media cattura, [46].**

S/C	3.4
Pressione uscita reformer (bar)	32
Efficienza PSA (%)	89
Input gas naturale (kg/s)	2.63
Output idrogeno (kg/s)	0.75
Potenza TV (MW)	3.01
Compressione CO <sub>2</sub> (MW)	1.57
Compressione H <sub>2</sub> (MW)	-
Potenza ausiliari (MW)	1.57
Potenza elettrica netta (MW)	-0.14
Export vapore (MW)	5.9
CGE (%)	73.59
$\eta_{eq}$ (%)	<b>77.48</b>
$\eta_{ex}$ (%)	<b>75.60</b>
Massa CO <sub>2</sub> catturata (kg/s)	4.55
Massa CO <sub>2</sub> emessa (kg/s)	2.43
Efficienza di cattura (%)	<b>65.18</b>
Emissioni CO <sub>2</sub> equivalenti (kgCO <sub>2</sub> /MJH <sub>2out</sub> )	25.61
SPECCA (MJ/kgCO <sub>2</sub> )	<b>0.88</b>

L'efficienza di cattura dell'impianto, così configurato, risulta di 65.18% cioè la tecnologia si inserisce all'interno della categoria degli impianti a media cattura. Lo SPECCA dell'impianto viene calcolato sempre tramite la definizione data nel Capitolo 2, utilizzando però in questo caso il rendimento equivalente di produzione e le emissioni specifiche di CO<sub>2</sub> equivalenti riferite ai MJ di H<sub>2</sub> esportati. I valori di riferimento di questi parametri sono quelli dell'impianto FTR riportati in Tabella 6.1. Il valore dello SPECCA calcolato per questo impianto risulta di 0.88 MJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>. Questo valore non risulta elevato poiché l'aver conseguito un'efficienza di cattura abbastanza modesta non ha portato ad avere un peggioramento significativo delle prestazioni dell'impianto rispetto ad un FTR standard.

### 6.2.2 Prestazioni dell'impianto FTR ad alta cattura

La Tabella 6.3 riporta le prestazioni dell'impianto FTR ad alta cattura. Questo risulta caratterizzato da un rendimento equivalente di 73.55% e da un rendimento exergetico di 71.92%. Le prestazioni energetiche sono in calo sia rispetto all'FTR standard sia rispetto all'FTR a media cattura della CO<sub>2</sub>. Il peggioramento delle prestazioni può essere visto anche confrontando gli input di gas naturale: a parità di output di idrogeno tra il gas naturale alimentato risulta 2.76 kg/s rispetto ai 2.63 kg/s dell'impianto a media cattura (Tabella 6.2)

e ai 2.66 kg/s dell'impianto standard (Tabella 6.1). Anche in questa configurazione l'impianto non risulta essere elettricamente autonomo ed è infatti richiesto un import di 0.43 MW di potenza elettrica.

**Tabella 6.3 Prestazioni dell'impianto FTR ad alta cattura, [46].**

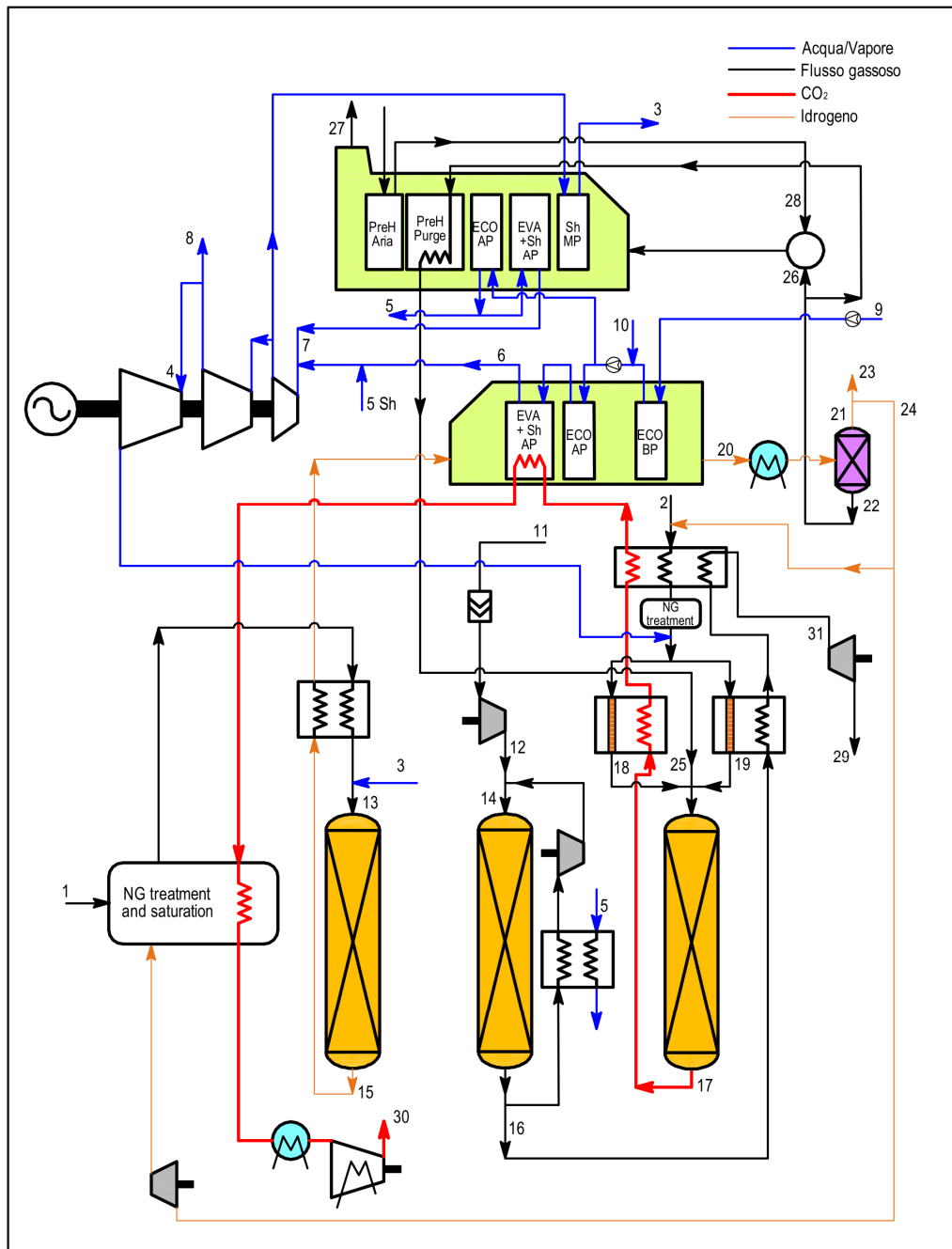
S/C	3.4
Pressione uscita reformer (bar)	32
Efficienza PSA (%)	89
Input gas naturale (kg/s)	2.76
Output idrogeno (kg/s)	0.75
Potenza TV (MW)	3.42
Compressione CO <sub>2</sub> (MW)	1.94
Compressione H <sub>2</sub> (MW)	-
Potenza ausiliari (MW)	1.91
Potenza elettrica netta (MW)	-0.43
Export vapore (MW)	6.09
CGE (%)	70.13
$\eta_{eq}$ (%)	<b>73.55</b>
$\eta_{ex}$ (%)	<b>71.92</b>
Massa CO <sub>2</sub> catturata (kg/s)	5.62
Massa CO <sub>2</sub> emessa (kg/s)	1.69
Efficienza di cattura (%)	<b>76.86</b>
Emissioni CO <sub>2</sub> equivalenti (kgCO <sub>2</sub> /MJH <sub>2out</sub> )	17.93
SPECCA (MJ/kgCO <sub>2</sub> )	<b>2.05</b>

L'aver predisposto l'alimento della fornace a base di *off-gas* e syngas ricco di idrogeno, ha portato ad un incremento notevole (più di 10 punti percentuali) dell'efficienza di cattura dell'impianto che passa da 65.2% a 76.9%. Tuttavia questa soluzione risulta essere energeticamente molto dispendiosa poiché, a causa di una riduzione del rendimento dell'impianto, lo SPECCA cresce fino a 2.05 MJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>, anche a fronte di un marcato incremento della cattura della CO<sub>2</sub>.

### 6.3 Impianto a doppio ciclo solido Cu-Ca per la produzione di H<sub>2</sub> con cattura della CO<sub>2</sub>

L'impianto descritto all'interno del Capitolo 4 viene ora integrato all'interno di un impianto per l'export di idrogeno con cattura della CO<sub>2</sub>. Lo schema in cui viene integrato il processo è quello tipico di un impianto per l'export di idrogeno.





**Figura 6.4** Schema dell'impianto Cu-Ca per la produzione combinata di idrogeno e vapore.

La Figura 6.4 riporta lo schema d'impianto, esso può essere diviso in alcuni sottosistemi:

- Una zona dove avviene il pretrattamento del gas naturale attraverso la sua desolfurazione e umidificazione. Prima della desolfurazione il gas

naturale viene miscelato con una parte dell'idrogeno prodotto in modo da trasformare i composti solforosi in  $H_2S$  che viene poi rimosso. L'umidificazione viene fatta solamente per la portata principale del gas naturale attraverso un saturatore.

- L'isola chimica dove avviene la produzione di  $H_2$  e la cattura della  $CO_2$ , attraverso il processo a doppio ciclo solido, sostituisce il reattore standard di reforming FTR e il processo a base di MDEA. L'isola chimica comprende anche il reattore di pre-reforming a scambio termico. Rispetto al caso dell'integrazione nell'impianto di potenza, la pressione operativa del reformer e dell'oxidator è stata alzata fino al valore di 31 bar in modo da evitare una successiva sezione di compressione dell'idrogeno, energeticamente molto sfavorevole. L'output di idrogeno viene esportato alla pressione di 29 bar, come per tutti gli impianti di riferimento considerati. Anche per questo impianto può essere previsto l'inserimento di uno stadio in cui avviene un pre-reforming adiabatico della carica, prima dell'ingresso al reformer, in modo da convertire gli idrocarburi a catena lunga in  $CH_4$  e ridurre i rischi di deposizione di coke.
- La sezione di recupero termico, dislocata lungo i vari flussi presenti nell'impianto, che permette di generare vapore di alta pressione surriscaldato (100 bar/480°C). Il vapore prodotto serve sia per fornire il rapporto S/C al reformer e al calcinatore, sia per alimentare una turbina a vapore per la produzione di energia elettrica. La turbina è formata da due sezioni, una di alta pressione e una di bassa pressione. La pressione intermedia è stata posta al valore di 35 bar così da poter essere sufficiente per alimentare il vapore nel reattore di reforming. La pressione al livello più basso è invece posta a 6 bar, valore di riferimento a cui si considera fornito l'export di vapore. Siccome il livello di pressione del calcinatore è circa 1.1 bar, la frazione di vapore destinata a tale reattore viene prima espansa in una piccola turbina a vapore per produrre ulteriore energia elettrica.
- L'isola dove avviene la compressione e liquefazione della corrente di  $CO_2$  in uscita dal calcinatore, analoga a quella dell'impianto per produzione di potenza.

Il syngas in uscita del reformer, dopo una opportuna linea di recupero termico, passa attraverso uno scambiatore dove tutto il vapore presente viene condensato e separato dal flusso principale e successivamente viene alimentato ad un reattore PSA in modo da ottenere una corrente pura di idrogeno. Il reattore PSA genera una corrente di *off-gas* che è principalmente formata da idrogeno e da elementi combustibili a base di carbonio ( $CO$  e  $CH_4$ ), mentre la frazione di  $CO_2$  è molto contenuta. Per questo motivo il valore

energetico di questo flusso è assai elevato, perciò, al posto di essere completamente bruciato in una caldaia a recupero per la produzione di ulteriore vapore, viene in parte ricircolato all'interno del reattore di calcinazione. Una parte di esso deve comunque essere bruciato per fornire calore suppletivo per avere un corretto funzionamento dell'impianto. Questo espediente porta a due sostanziali vantaggi: da una parte viene ridotta la richiesta di gas naturale per la rigenerazione (sia perché decresce l'input sia perché il syngas reagisce meglio con l'ossido di rame come spiegato nel Capitolo 4); dall'altra le emissioni di CO<sub>2</sub> vengono notevolmente ridotte in quanto la parte di elementi a base di carbonio presenti nel syngas, che viene alimentato al calcinatore, è mandata direttamente a cattura. Le uniche fonti di emissione risultano essere quelle derivanti dalla decomposizione (non voluta) del carbonato di calcio nell'oxidator e quelle relative alla combustione di una parte dell'*off-gas*.

Un'ulteriore produzione di energia elettrica deriva dall'espansione della corrente di azoto in uscita dall'oxidator e che si trova a 30 bar e 350°C. Il calore ad alta temperatura del flusso di azoto è efficientemente recuperato nel reattore di pre-reforming a scambio termico, tuttavia il calore di bassa temperatura (<350°C) non è sfruttabile efficacemente poiché all'impianto ritornano le condense del vapore di bassa pressione sotto forma di liquido saturo a 158°C. Per questo motivo il calore da 158°C fino alla temperatura ambiente andrebbe perso. Inserendo un espansore a valle del pre-reformer si è in grado di ottenere una temperatura allo scarico circa pari a quella ambiente e inoltre si ha produzione di energia elettrica.

Gli altri flussi presenti nell'impianto, caratterizzati da una energia termica inferiore a quella del rientro condense, sono utilizzati per preriscaldare l'aria di combustione del *purge*, il *purge* stesso prima che questo venga inviato al calcinatore e l'acqua di reintegro.

Per quanto riguarda le assunzioni utilizzate nel modello di calcolo è stato fatto riferimento a quelle riportate in Tabella 5.3. Il rendimento isoentropico della turbina a vapore è stato posto, in queste simulazioni, pari a 85%.

La Tabella 6.4 riporta le condizioni operative dei diversi flussi dell'impianto riportato in Figura 6.4.

**Tabella 6.4 Condizioni operative dei diversi flussi dell'impianto Cu-Ca (I) per produzione di idrogeno.**

Punto	Condizioni operative				Composizioni									
	T (°C)	P (bar)	m (kg/s)	n (kmol/s)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O (L)
1	10.00	34.44	2.09	0.12	89.00%	7.00%	1.10%	-	2.00%	-	0.89%	-	-	-
2	10.00	1.13	0.61	0.04	89.00%	7.00%	1.10%	-	2.00%	-	0.89%	-	-	-
3	565.00	35.00	8.40	0.46	-	-	-	-	-	-	-	-	100%	-
4	162.00	6.00	0.99	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	100%	-
5	310.00	100.00	8.52	0.47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
6	490.00	100.00	4.04	0.22	-	-	-	-	-	-	-	-	100%	-
7	490.00	100.00	3.25	0.18	-	-	-	-	-	-	-	-	100%	-
8	162.00	6.00	6.41	0.36	-	-	-	-	-	-	-	-	100%	-
9	18.00	1.01	9.40	0.52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
10	158.00	6.00	6.41	0.36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
11	15.00	1.01	13.52	0.47	-	-	-	-	-	-	79.00%	21.00%	-	-
12	548.50	32.75	13.52	0.47	-	-	-	-	-	-	79.00%	21.00%	-	-
13	531.60	32.75	11.14	0.62	16.63%	1.31%	0.21%	-	0.37%	0.38%	0.17%	-	80.94%	-
14	413.80	32.75	43.13	1.51	-	-	-	-	1.24%	-	92.26%	6.51%	-	-
15	700.00	31.44	6.66	0.72	3.09%	-	-	0.09%	0.11%	54.82%	0.14%	-	41.75%	-
16	848.00	31.44	10.67	0.38	-	-	-	-	1.79%	-	98.20%	0.01%	-	-
17	850.00	1.06	9.19	0.30	-	-	-	-	47.54%	-	0.27%	-	52.13%	-
18	700.00	1.11	0.58	0.05	3.48%	-	-	16.03%	4.77%	63.76%	0.20%	-	11.76%	-
19	700.00	1.11	1.02	0.10	3.48%	-	-	16.03%	4.77%	63.76%	0.20%	-	11.76%	-
20	131.40	29.00	6.66	0.72	3.09%	-	-	0.09%	0.11%	54.82%	0.14%	-	6.27%	35.49%
21	30.00	29.00	0.76	0.38	-	-	-	-	-	100.00%	-	-	-	-
22	30.00	29.00	0.49	0.05	49.33%	-	-	1.44%	1.77%	43.81%	0.14%	-	1.36%	-
23	30.00	29.00	0.75	0.37	-	-	-	-	-	100.00%	-	-	-	-
24	30.00	29.00	0.01	0.003	-	-	-	-	-	100.00%	-	-	-	-
25	310.00	29.00	0.24	0.02	49.33%	-	-	1.44%	1.77%	43.81%	0.14%	-	1.36%	-
26	30.00	29.00	0.24	0.02	49.33%	-	-	1.44%	1.77%	43.81%	0.14%	-	1.36%	-
27	72.70	0.95	4.33	0.16	-	-	-	-	7.45%	-	70.66%	1.50%	20.39%	-
28	259.10	1.01	4.08	0.14	-	-	-	-	-	-	79.00%	21.00%	-	-
29	30.80	1.01	10.67	0.38	-	-	-	-	1.79%	-	98.20%	0.01%	-	-
30	30.00	110.00	6.46	0.15	-	-	-	-	99.42%	-	0.58%	-	-	-
31	350.00	30.81	10.67	0.38	-	-	-	-	1.79%	-	98.20%	0.01%	-	-
			<b>m (kg/s)</b>	<b>n (kmol/s)</b>	<b>Cu</b>	<b>CaO</b>	<b>CuO</b>	<b>CaCO<sub>3</sub></b>						
			Solidi al reformer	50.59	0.88	22.46%	77.54%	-	-					
			Solidi all'oxidator	55.08	0.88	22.46%	65.91%	-	11.63%					
			Solidi al calcinatore	57.93	0.88	-	66.68%	22.46%	10.86%					

### 6.3.1 Prestazioni dell'impianto

La Tabella 6.5 riporta le prestazioni dell'impianto. L'integrazione del processo a doppio ciclo solido in un impianto per la produzione di idrogeno porta ad avere un buon incremento delle prestazioni. Il nuovo impianto è infatti caratterizzato da un rendimento equivalente di 80.57%, superiore perfino al caso FTR, ed un rendimento exergetico di 75.20% (il miglioramento, in questo caso, è solo rispetto al caso FTR ad alta cattura). Il motivo principale dell'incremento del rendimento equivalente risiede nel fatto che una parte del *purge* viene alimentata al calcinatore riducendo l'input di gas naturale per la rigenerazione. L'opportuno recupero termico con generazione di vapore unito all'espansione della portata di azoto in uscita dall'oxidator permettono di produrre 9.69 MW di potenza elettrica. Tuttavia, l'impianto non risulta elettricamente autonomo in quanto è richiesto l'import di 0.82 MW per poter sopperire ai consumi degli ausiliari del ciclo e alla compressione della CO<sub>2</sub>.

**Tabella 6.5 Prestazioni dell'impianto a doppio ciclo solido Cu-Ca (I).**

S/C	4
Pressione uscita reformer (bar)	31
Efficienza PSA (%)	95
Input gas naturale (kg/s)	2.70
Output idrogeno (kg/s)	0.75
Potenza TV (MW)	6.32
Potenza espansore N <sub>2</sub> (MW)	3.37
Compressione CO <sub>2</sub> (MW)	2.18
Compressione H <sub>2</sub> (MW)	-
Potenza ausiliari (MW)	8.33
Potenza elettrica netta (MW)	-0.82
Export vapore (MW)	13.6
CGE (%)	71.69
$\eta_{eq}$ (%)	80.57
$\eta_{ex}$ (%)	75.20
Massa CO <sub>2</sub> catturata (kg/s)	6.33
Massa CO <sub>2</sub> emessa (kg/s)	0.82
Efficienza di cattura (%)	88.54
Emissioni CO <sub>2</sub> equivalenti (kgCO <sub>2</sub> /MJH <sub>2out</sub> )	8.22
SPECCA (MJ/kgCO <sub>2</sub> )	-0.24

L'aver predisposto il ricircolo di una parte del *purge* nel calcinatore permette di ottenere una elevata efficienza di cattura la quale si attesta al valore di 88.54%, l'impianto si inserisce così all'interno delle tecnologie ad alta efficienza di cattura della CO<sub>2</sub>.

Dato che il rendimento equivalente risulta superiore a quello di riferimento lo SPECCA risulta avere un valore negativo di -0.24 MJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>. Questo valore è stato peraltro ottenuto senza sacrificare l'efficienza di cattura come detto precedentemente.

### 6.3.1.1 Analisi dello scambio termico

È stata inoltre effettuata un'analisi dello scambio termico cumulato, la Figura 6.5 riporta graficamente i risultati. Il recupero termico risulta globalmente ben effettuato in quanto non presenta intersezioni tra il lato caldo e quello freddo e il calore ad alta temperatura viene utilizzato efficientemente per la produzione di vapore di alta pressione e nei reattori di pre-reforming a scambio termico. Sebbene lo scambio risulti effettuato sotto  $\Delta T$  elevati per le alte temperature, col decrescere del livello termico dei flussi coinvolti, i  $\Delta T$  si riducono gradualmente.

Per quanto riguarda lo scambio termico all'interno dei due pre-reformer, in questo impianto non si riscontrano i problemi discussi nel Capitolo 5 poiché la quantità di gas naturale da riformare ed alimentare al calcinatore è inferiore a parità di capacità termica dei gas caldi.

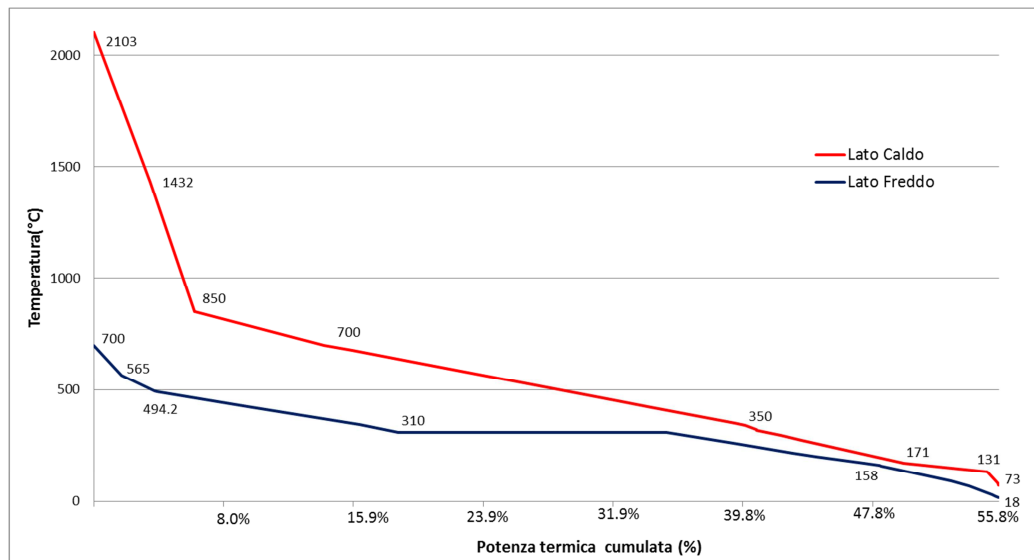


Figura 6.5 Scambio termico cumulato. Percentuali riferite all'input di gas naturale.

### 6.3.2 Confronto con le tecnologie di riferimento

La Tabella 6.6 riporta le prestazioni dell'impianto Cu-Ca confrontate con quelle delle di riferimento ovvero l'FTR, l'FTR a media cattura e l'FTR ad alta cattura.

L'impianto Cu-Ca è caratterizzato dal rendimento equivalente più elevato tra le tecnologie confrontate: il suo valore risulta pari a 80.57% rispetto a 79.97% dell'FTR, 77.48% dell'FTR a media cattura e 73.55% dell'FTR ad alta cattura. Il motivo delle migliori prestazioni risiede nel fatto che si ha una elevata quantità di vapore esportata (13.6 MW, circa il doppio che negli altri impianti) che viene valorizzata e, inoltre si ha una sostenuta produzione elettrica. Sebbene infatti i consumi degli ausiliari e della compressione della CO<sub>2</sub> siano rilevanti, l'impianto ha un import di potenza elettrica pari a 0.82 MW, proporzionalmente in linea con quello degli altri impianti in assetto di cattura della CO<sub>2</sub>. Inoltre, il ricircolo di una parte del *purge* al calcinatore riduce la quantità di gas naturale necessaria per la fase di rigenerazione del sorbente.

**Tabella 6.6 Confronto delle prestazioni dell'impianto Cu-Ca (I) con quelle delle tecnologie scelte come riferimento.**

	FTR	FTR media cattura	FTR alta cattura	Cu-Ca (I)
S/C	3.4	3.4	3.4	4
Pressione uscita reformer (bar)	32	32	32	31
Efficienza PSA (%)	89	89	89	95
Input gas naturale (kg/s)	2.66	2.63	2.76	2.70
Output idrogeno (kg/s)	0.75	0.75	0.75	0.75
Potenza TV (MW)	2.91	3.01	3.42	6.32
Potenza espansore N <sub>2</sub> (MW)	-	-	-	3.37
Compressione CO <sub>2</sub> (MW)	-	1.57	1.94	2.18
Compressione H <sub>2</sub> (MW)	-	-	-	-
Potenza ausiliari (MW)	0.9	1.57	1.91	8.33
Potenza elettrica netta (MW)	2.01	-0.14	-0.43	-0.82
Export vapore (MW)	7.01	5.9	6.09	13.6
CGE (%)	72.76	73.59	70.13	71.69
$\eta_{eq}$ (%)	<b>79.97</b>	<b>77.48</b>	<b>73.55</b>	<b>80.57</b>
$\eta_{ex}$ (%)	<b>76.82</b>	<b>75.60</b>	<b>71.92</b>	<b>75.20</b>
Massa CO <sub>2</sub> catturata (kg/s)	-	4.55	5.62	6.33
Massa CO <sub>2</sub> emessa (kg/s)	7.05	2.43	1.69	0.82
Efficienza di cattura (%)	-	<b>65.18</b>	<b>76.86</b>	<b>88.54</b>
Emissioni CO <sub>2</sub> equivalenti (kgCO <sub>2</sub> /MJH <sub>2out</sub> )	71.26	25.61	17.93	8.22
SPECCA (MJ/kgCO <sub>2</sub> )	-	<b>0.88</b>	<b>2.05</b>	<b>-0.24</b>

Per quanto riguarda invece il rendimento exergetico, il miglioramento delle prestazioni dell'impianto Cu-Ca (75.2%) si ha solo rispetto all'impianto FTR ad alta cattura (71.92%) mentre gli impianti FTR e FTR a media cattura risultano caratterizzati da prestazioni migliori (76.82% e 75.6% rispettivamente). Il motivo di questo risiede nella definizione di rendimento exergetico, il quale cerca di valorizzare in modo adeguato ogni fonte energetica presente nell'impianto. Il calore esportato attraverso il vapore a bassa pressione è valorizzato in base alla sua temperatura (circa 158°C), per questo motivo ha un'influenza molto inferiore sui termini presenti nella definizione di rendimento come mostrato in precedenza. Viceversa, a pari output di idrogeno sono molto rilevanti gli input di gas naturale (valorizzati al loro PCI) e l'energia elettrica, che può essere sia un input che un output. In questo caso si vede come l'impianto FTR che ha un ridotto input di gas naturale (2.66 kg/s), un ridotto export di vapore (7.01 MW) ed un export di potenza elettrica (2.01 MW) sia caratterizzato dal rendimento exergetico migliore. Il valore elevato del rendimento exergetico per l'impianto FTR media cattura è falsato dal fatto che non viene alimentato idrogeno alla fornace e va quindi anche confrontato con il valore di cattura dell'impianto (la CGE è infatti 73.59%, superiore perfino a quella dell'impianto FTR standard). L'impianto Cu-Ca exergeticamente risulta

performante in quanto a fronte di una elevata cattura non vengono sacrificati gli altri output dell'impianto.

L'efficienza di cattura dell'impianto Cu-Ca è di 88.54%, circa 12 punti percentuali migliore dell'impianto FTR ad alta cattura e circa 23 punti percentuali migliore rispetto a quello media cattura. Da questo punto di vista l'adozione del processo a doppio ciclo solido risulta molto favorevole. La ragione principale di questo, come spiegato precedentemente, risiede nella possibilità di alimentare una parte dell'*off-gas* al calcinatore. In questo modo, i composti a base carboniosa presenti, una volta ossidati a CO<sub>2</sub>, vengono inviati direttamente a cattura. Le uniche emissioni dell'impianto si hanno all'oxidator e durante la combustione della frazione residua di *off-gas* (che comunque risulta essere prevalentemente composto da idrogeno). Il flusso di idrogeno in uscita dal PSA risulta caratterizzato da una purezza superiore al 99.9%. A fronte dell'elevata efficienza di cattura, l'impianto ha delle emissioni equivalenti di CO<sub>2</sub> pari a 8.22 kgCO<sub>2</sub>/MJH<sub>2out</sub> che risultano quindi la metà di quelle di un impianto FTR ad alta cattura mentre un decimo di quelle di un impianto FTR.

In conclusione dell'analisi, il valore dello SPECCA dell'impianto Cu-Ca è -0.24 MJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>, per l'impianto FTR ad alta cattura lo SPECCA è 2.05 MJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub> mentre per quello media cattura è 0.88 MJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>. Il valore elevato per l'impianto ad alta cattura è dovuto al fatto che si alimenta una parte dell'idrogeno alla fornace per contenere le emissioni, mentre il valore dell'impianto media cattura, come detto precedentemente, è ridotto perché non si sacrificano le prestazioni dell'impianto per conseguire un valore di efficienza di cattura molto elevato. Il valore negativo è ottenuto in quanto il rendimento equivalente dell'impianto Cu-Ca è superiore al valore di riferimento. Lo SPECCA, essendo tuttavia pensato per esprimere le prestazioni di impianti in cui la cattura della CO<sub>2</sub> porta a delle penalizzazioni di rendimento, risulta fuorviante quando assume dei valori negativi. Infatti, se una riduzione di emissioni a parità di rendimento diminuisce il valore dello SPECCA nel caso esso sia positivo, evidenziando un minor consumo specifico per la cattura, questo non avviene in caso di SPECCA negativo: a parità di rendimento una riduzione delle emissioni porta ad un aumento dello SPECCA. Lo SPECCA calcolato è significativo in termini della sua negatività, che indica un sostanziale vantaggio nell'adozione dell'impianto in esame, ma perdono di significato i confronti effettuati basandosi sul valore assoluto dell'indice. Un valore negativo indica che si ha un impianto in cui il miglioramento del rendimento è maggiore dell'energia spesa per la cattura della CO<sub>2</sub>.



### 6.3.3 Massimizzazione della CGE nell'impianto a doppio ciclo solido Cu-Ca per la produzione di H<sub>2</sub> con cattura di CO<sub>2</sub>

L'impianto appena descritto, con le condizioni operative del Paragrafo 6.3.1, presenta delle ottime prestazioni per la produzione combinata di idrogeno e vapore. Mentre l'idrogeno però è un prodotto pregiato, trasportabile e stoccabile, il vapore di bassa pressione può essere valorizzato per intero solo se è presente *in loco* un utenza termica che possa ricevere il vapore prodotto. In un impianto di questo tipo, bisognerebbe perseguire la massima produzione di idrogeno, e quindi la massima CGE, e considerare il vapore come prodotto secondario del processo.

**Tabella 6.7 Condizioni operative dei diversi flussi dell'impianto Cu-Ca (II) per produzione di idrogeno.**

Punto	Condizioni operative				Composizioni									
	T (°C)	P (bar)	m (kg/s)	n (kmol/s)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O (L)
1	10.00	34.44	2.09	0.12	89.00%	7.00%	1.10%	-	2.00%	-	0.89%	-	-	-
2	10.00	1.13	0.55	0.03	89.00%	7.00%	1.10%	-	2.00%	-	0.89%	-	-	-
3	565.00	35.00	8.40	0.46	-	-	-	-	-	-	-	-	100%	-
4	162.00	6.00	0.89	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	100%	-
5	310.00	100.00	9.24	0.51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
6	490.00	100.00	0.44	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	100%	-
7	490.00	100.00	4.64	0.26	-	-	-	-	-	-	-	-	100%	-
8	162.00	6.00	5.03	0.28	-	-	-	-	-	-	-	-	100%	-
9	18.00	1.01	9.29	0.52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
10	158.00	6.00	5.03	0.28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
11	15.00	1.01	14.36	0.50	-	-	-	-	-	-	79.00%	21.00%	-	-
12	548.50	32.75	14.36	0.50	-	-	-	-	-	-	79.00%	21.00%	-	-
13	529.70	32.75	11.14	0.62	16.63%	1.31%	0.21%	-	0.37%	0.38%	0.17%	-	80.94%	-
14	412.80	32.75	46.45	1.63	-	-	-	-	1.24%	-	92.26%	6.51%	-	-
15	700.00	31.44	6.66	0.72	3.09%	-	-	0.09%	0.11%	54.82%	0.14%	-	41.75%	-
16	848.00	31.44	11.33	0.40	-	-	-	-	1.79%	-	98.20%	0.01%	-	-
17	850.00	1.06	9.31	0.31	-	-	-	-	47.39%	-	0.34%	-	52.25%	-
18	700.00	1.11	0.35	0.03	3.48%	-	-	16.03%	4.77%	63.76%	0.20%	-	11.76%	-
19	700.00	1.11	1.08	0.10	3.48%	-	-	16.03%	4.77%	63.76%	0.20%	-	11.76%	-
20	145.70	29.00	6.66	0.72	3.09%	-	-	0.09%	0.11%	54.82%	0.14%	-	6.27%	35.49%
21	30.00	29.00	0.76	0.38	-	-	-	-	-	100.00%	-	-	-	-
22	30.00	29.00	0.48	0.05	49.33%	-	-	1.44%	1.77%	43.81%	0.14%	-	1.36%	-
23	30.00	29.00	0.75	0.37	-	-	-	-	-	100.00%	-	-	-	-
24	30.00	29.00	0.006	0.003	-	-	-	-	-	100.00%	-	-	-	-
25	310.00	29.00	0.37	0.033	49.33%	-	-	1.44%	1.77%	43.81%	0.14%	-	1.36%	-
26	30.00	29.00	0.12	0.011	49.33%	-	-	1.44%	1.77%	43.81%	0.14%	-	1.36%	-
27	59.00	0.95	2.16	0.08	-	-	-	-	7.45%	-	70.66%	1.50%	20.39%	-
28	165.60	1.01	2.04	0.07	-	-	-	-	-	-	79.00%	21.00%	-	-
29	30.80	1.01	11.33	0.40	-	-	-	-	1.79%	-	98.20%	0.01%	-	-
30	30.00	110.00	9.31	0.31	-	-	-	-	99.42%	-	0.58%	-	-	-
31	350.00	30.81	11.33	0.40	-	-	-	-	1.79%	-	98.20%	0.01%	-	-
			<b>m (kg/s)</b>	<b>n (kmol/s)</b>	<b>Cu</b>	<b>CaO</b>	<b>CuO</b>	<b>CaCO<sub>3</sub></b>						
			Solidi al reformer	51.36	0.89	23.52%	76.48%	-						
			Solidi all'oxidator	55.84	0.89	23.52%	65.01%	-						11.47%
			Solidi al calcinatore	58.87	0.89	-	65.82%	23.52%						10.66%

In questo paragrafo si analizza lo stesso tipo di impianto descritto precedentemente (Figura 6.4), ma ottimizzato per produrre la massima quantità di idrogeno. La configurazione d'impianto è la medesima e l'unica

variabile modificata è la quantità di *off-gas* inviata al combustore. Essa non può essere ridotta a zero poiché è necessario del calore ad alta temperatura per effettuare il surriscaldamento del vapore di media pressione da inviare al reformer per lo steam to carbon.

In questa simulazione il 75% dei gas separati dal PSA viene inviata direttamente al calcinatore. In Tabella 6.7 si riportano i dati dei flussi sotto questa nuova condizione operativa. Le prestazioni dell'impianto sono invece riportate in Tabella 6.8.

**Tabella 6.8 Prestazioni dell'impianto a doppio ciclo solido Cu-Ca (II).**

S/C	4
Pressione uscita reformer (bar)	31
Efficienza PSA (%)	95
Input gas naturale (kg/s)	2.63
Output idrogeno (kg/s)	0.75
Potenza TV (MW)	5.48
Potenza espansore N <sub>2</sub> (MW)	3.58
Compressione CO <sub>2</sub> (MW)	2.20
Compressione H <sub>2</sub> (MW)	-
Potenza ausiliari (MW)	8.81
Potenza elettrica netta (MW)	-1.95
Export vapore (MW)	10.67
CGE (%)	<b>73.59</b>
$\eta_{eq}$ (%)	<b>79.07</b>
$\eta_{ex}$ (%)	<b>75.69</b>
Massa CO <sub>2</sub> catturata (kg/s)	6.39
Massa CO <sub>2</sub> emessa (kg/s)	0.58
Efficienza di cattura (%)	<b>91.73</b>
Emissioni CO <sub>2</sub> equivalenti (kgCO <sub>2</sub> /MJH <sub>2out</sub> )	6.04
SPECCA (MJ/kgCO <sub>2</sub> )	<b>0.12</b>

Come per l'impianto precedente, è necessario un input di energia elettrica (1.95 MW), che risulta circa doppio rispetto all'altra configurazione (0.82 MW). La potenza termica esportata come vapore a bassa pressione diminuisce, poiché la distribuzione di energia del purge è sbilanciata a favore dell'idrogeno, e si perdono 3 MW (10.6 MW al posto di 13.6 MW). La massimizzazione della CGE ha portato ad un guadagno di quasi due punti percentuali rispetto al primo caso Cu-Ca (73.59% contro 71.69%). Inoltre si evidenzia un valore di efficienza di cattura estremamente elevato (91.73%), poiché la maggior parte dei gas contenenti composti a base di carbonio vengono reinseriti nel calcinatore e successivamente inviati a cattura.

Confrontando infatti le prestazioni con quelle degli altri impianti (Tabella 6.9), l'efficienza di cattura risulta la maggiore tra tutti gli impianti considerati. La stessa considerazione si può fare per la CGE che con il suo valore di 73.59% supera tutti gli altri impianti (tranne l'FTR a media cattura che però a causa della enorme differenza di cattura risulta poco significativo ed è stato omesso da questo confronto).

L'aver scelto di perseguire come ottimo la CGE e non più il rendimento equivalente, porta ad una diminuzione di quest'ultimo (79.07%), che scende al di sotto del valore dell'impianto di riferimento (79.97%). Questo porta ad avere un valore di SPECCA positivo e pari a 0.12 MJ/kgCO<sub>2</sub> che risulta in ogni caso inferiore rispetto al caso di riferimento ad alta cattura (2.05 MJ/kgCO<sub>2</sub>).

**Tabella 6.9 Confronto delle prestazioni dell'impianto Cu-Ca (I) e (II) con quelle delle tecnologie scelte come riferimento.**

	FTR	FTR alta cattura	Cu-Ca	Cu-Ca (II)
S/C	3.4	3.4	4	4
Pressione uscita reformer (bar)	32	32	31	31
Efficienza PSA (%)	89	89	95	95
Input gas naturale (kg/s)	2.66	2.76	2.70	2.63
Output idrogeno (kg/s)	0.75	0.75	0.75	0.75
Potenza TV (MW)	2.91	3.42	6.32	5.48
Potenza espansore N <sub>2</sub> (MW)	-	-	3.37	3.58
Compressione CO <sub>2</sub> (MW)	-	1.94	2.18	2.2
Compressione H <sub>2</sub> (MW)	-	-	-	-
Potenza ausiliari (MW)	0.9	1.91	8.33	8.81
Potenza elettrica netta (MW)	2.01	-0.43	-0.82	-1.95
Export vapore (MW)	7.01	6.09	13.6	10.67
CGE (%)	<b>72.76</b>	<b>70.13</b>	<b>71.69</b>	<b>73.59</b>
η <sub>eq</sub> (%)	<b>79.97</b>	<b>73.55</b>	<b>80.57</b>	<b>79.07</b>
η <sub>ex</sub> (%)	<b>76.82</b>	<b>71.92</b>	<b>75.20</b>	<b>75.69</b>
Massa CO <sub>2</sub> catturata (kg/s)	-	5.62	6.33	6.39
Massa CO <sub>2</sub> emessa (kg/s)	7.05	1.69	0.82	0.58
Efficienza di cattura (%)	-	<b>76.86</b>	<b>88.54</b>	<b>91.73</b>
Emissioni CO <sub>2</sub> equivalenti (kgCO <sub>2</sub> /MJH <sub>2out</sub> )	71.26	17.93	8.22	6.04
SPECCA (MJ/kgCO <sub>2</sub> )	-	<b>2.05</b>	<b>-0.24</b>	<b>0.12</b>

Il fatto che le prestazioni intese come SPECCA peggiorino è dettato dalla definizione stessa di SPECCA che, in questo caso, utilizza il rendimento equivalente come indice di efficienza del processo. L'impianto però è stato ottimizzato, come già detto, per raggiungere la massima CGE e non il massimo rendimento equivalente.

Il rendimento exergetico al contrario cresce, passando da 75.20% a 75.69%, e indica perciò che la seconda configurazione dell'impianto sfrutta meglio l'exergia del combustibile disponibile.

E' importante quindi sottolineare che utilizzando un rendimento rispetto ad un altro, non cambiano solo i valori assoluti delle prestazioni ma anche la positività o negatività delle variazioni. Non si può in definitiva dire se un impianto sia migliore di un altro in senso assoluto, ma è necessario capire che priorità, vincoli ed obiettivi vuole perseguire quell'impianto e scegliere di conseguenza il parametro di merito più appropriato anche in relazione al contesto industriale in cui l'impianto andrà ad inserirsi.

## Conclusioni

Il processo SE-SMR permette di ottenere la produzione di idrogeno ad elevata purezza garantendo una elevata ed efficace conversione del gas naturale ed una contemporanea cattura dell'anidride carbonica. Il processo è inoltre caratterizzato da una semplificazione impiantistica, rispetto ai tradizionali impianti di reforming con cattura pre-combustione, in quanto non sono necessari i reattori di WGS per la conversione completa di CO e le sezioni di purificazione del syngas come i processi a base di ammina e PSA. L'assorbimento della CO<sub>2</sub> nel reattore di reforming avviene attraverso l'utilizzo di CaO, che reagendo con l'anidride carbonica forma CaCO<sub>3</sub>.

Un problema rilevante dei sistemi SE-SMR è la rigenerazione del sorbente che, per consentire l'ottenimento di una corrente pura di CO<sub>2</sub>, deve avvenire ad elevate temperature richiedendo un elevato dispendio energetico.

Il punto centrale del processo proposto è la rigenerazione del CaCO<sub>3</sub>, che avviene sfruttando il calore di riduzione del CuO con il gas naturale o una corrente di syngas all'interno di un secondo ciclo solido Cu/CuO. Il processo proposto avviene all'interno di letti fissi dove la matrice solida contiene sia il catalizzatore sia il sorbente sia il portatore di ossigeno. Paragonata agli altri metodi di rigenerazione del CaCO<sub>3</sub> in atmosfere ricche di CO<sub>2</sub>, la sinergia che nasce dalla riduzione e calcinazione simultanea permette di ottenere una non trascurabile semplificazione tecnologica. L'accoppiamento di una reazione endotermica ed una esotermica sullo stesso letto permette di trasferire direttamente il calore sviluppato al carbonato di calcio evitando l'utilizzo di scambiatori di calore aggiuntivi e materiali speciali per la costruzione dei reattori. La rigenerazione è perciò analoga ad una ossicombustione.

A seguito di una dettagliata analisi del processo a doppio ciclo solido Cu-Ca è stata discussa una sua possibile integrazione all'interno di un ciclo combinato per la produzione di energia elettrica a basse emissioni. Le simulazioni hanno riportato che l'impianto così strutturato (nelle sue condizioni operative ottime) è caratterizzato da un rendimento elettrico di 51.25%, con una perdita di circa 7 punti percentuali rispetto alla tecnologia base di un ciclo combinato. Rispetto alla tecnologia di riferimento ATR+MDEA presenta un miglioramento delle prestazioni in quanto il rendimento di questo impianto risulta pari a 50.65%. La principale debolezza emersa dall'analisi e dal confronto risulta l'efficienza di cattura della CO<sub>2</sub> che risulta di 80.26%, valore significativamente inferiore rispetto al 91.56% dell'impianto ATR+MDEA. Il motivo principale della ridotta efficienza risiede nel fatto che nelle condizioni operative dell'oxidator si ha un

rilascio di CO<sub>2</sub> che non viene mandata a cattura durante la calcinazione del sorbente. L'unione del rendimento elettrico e dell'efficienza di cattura portano ad ottenere un valore dello SPECCA di 3.01 MJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub> per l'impianto Cu-Ca, valore di poco inferiore rispetto a quello dell'impianto ATR+MDEA (3.05 MJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>). Questo significa che i due impianti sono caratterizzati da un medesimo consumo di energia primaria per la cattura dell'anidride carbonica.

In conclusione, l'integrazione del processo a doppio ciclo solido in un ciclo combinato, sebbene teoricamente avrebbe dovuto portare ad una riduzione dei consumi per la rigenerazione, non ha evidenziato un significativo miglioramento delle prestazioni che anzi sul fronte dell'efficienza di cattura risultano nettamente inferiori rispetto alla tecnologia di riferimento.

Si è poi discussa la possibilità di integrare il processo a doppio ciclo solido anche all'interno di un impianto per la produzione e l'export di idrogeno. L'impianto è stato testato in due configurazioni: una per perseguire un elevato rendimento equivalente ed una per massimizzare l'efficienza di produzione di idrogeno. Le simulazioni hanno mostrato che l'impianto, in entrambe le configurazioni, è caratterizzato da un rendimento equivalente simile a quello dell'impianto FTR senza cattura (rispettivamente 80.57% e 79.07%). L'efficienza di cattura invece risulta nettamente superiore rispetto a quelle delle tecnologie di riferimento: infatti si passa dal 76.86% dell'FTR ad alta cattura, al 84.54% del Cu-Ca(I), fino ad arrivare al 91.73% della seconda configurazione. Lo SPECCA dell'impianto, in conclusione, risulta essere prossimo a zero, indicando che la cattura della CO<sub>2</sub> in questo tipo di impianto comporta una spesa energetica supplementare circa nulla rispetto alla tecnologia di riferimento.

L'integrazione del processo a doppio ciclo solido in un impianto per la produzione di idrogeno sembra essere la sua applicazione più promettente rispetto alle tecnologie disponibili. Il processo si trova ai suoi primi stadi di sviluppo ed è lontano dall'essere considerato una tecnologia commerciale. La presente analisi ha preso in considerazione soltanto gli aspetti chimici ed energetici del processo. Non sono stati presi in considerazione gli aspetti legati ad una effettiva realizzazione del processo, in termine di funzionamento reale di letti fissi e di dimensionamento dell'isola chimica. Inoltre non è stata sviluppata nessuna analisi di tipo economico.

In conclusione, dall'analisi effettuata è emerso che il processo sembra essere promettente, soprattutto nella sua applicazione per la produzione di idrogeno. Si auspicano pertanto nuove analisi atte ad entrare maggiormente nei dettagli del processo prima elencati al fine di ottenere indicazioni approfondite circa la reale possibilità di rendere il processo una tecnologia commerciale.

# Abbreviazioni

ASU	Air Separation Unit
ATR	Auto-Thermal reforming
CCS	Carbon Capture and Storage
CGE	Cold Gas Efficiency
CLC	Chemical Looping Combustion
DLN	Dry Low NO <sub>x</sub>
EBTF	European Benchmarking Task Force
ECBM	Enhanced Coal Bed Methane
EOR	Enhanced Oil Recovery
ESP	ElectroStatic Precipitator
FGD	Flue-Gas Desulfurization
FTR	Fired Tubular Reforming
GS	Gas-Steam Cycle Simulation Code
HRSC	Heat Recovery Steam Cycle
IEA	International Energy Agency
IGCC	Integrated Gassification Combined Cycle
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
MDEA	Metil Di-Etanol Ammina
MEA	Mono Etanol Ammina
NGCC	Natural Gas Combined Cycle
PCI	Potere Calorifico Inferiore
PSA	Pressure Swing Adsorption
SE-SMR	Sorption Enhanced Steam Methane Reforming
SMR	Steam Methane Reforming
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SPECCA	Specific Primary Energy Consumption for CO <sub>2</sub> Avoided
TIT	Turbine Inlet Temperature
USC	Ultra Super Critico
VGW	Variable Guide Vane
WGS	Water Gas Shift





# Glossario

## Simboli latini

$CGE$	Cold Gas Efficiency [%]
$C_p$	Calore specifico molare [J/(K·mol)]
$E$	Emissioni specifiche di CO <sub>2</sub> [gCO <sub>2</sub> /kWh <sub>el</sub> ]
$Ex$	Exergia [MW]
$e_{x,x}$	Exergia specifica, x indica la sostanza [kJ/kg]
$f_m$	Parametro di regressione per $\epsilon_m$
$f_w$	Parametro di regressione per $\epsilon_w$
$HR$	Heat rate [kJ <sub>PCI</sub> /kWh <sub>el</sub> ]
$k$	Costante di disattivazione del CaO [adim]
$K_{eq}$	Costante di equilibrio [adim]
$K_p$	Costante di equilibrio dei prodotti [adim]
$K_{SMR}$	Costante di equilibrio della reazione SMR [adim]
$K_{WGS}$	Costante di equilibrio della reazione WGS [adim]
$m_{ox}$	Massa di solido ossidata [kg]
$m_{red}$	Massa di solido che rimane ridotta [kg]
$m_x$	Massa, x indica la sostanza [kg]
$\dot{m}_x$	Portata massica, x indica la sostanza [kg/s]
$n_O$	Moli di ossigeno alimentate [mol]
$n_{O,stech}$	Moli di ossigeno stechiometriche [mol]
$n_x$	Numero di moli, x è la formula chimica della sostanza [mol]
$\dot{n}_x$	Portata molare, x indica la sostanza [kmol/s]
$P_{CO_2,eq}$	Pressione parziale della CO <sub>2</sub> all'equilibrio [bar]
$P_{el}$	Potenza elettrica [MW]
$P_{TOT}$	Pressione totale [bar]
$P_x$	Pressione parziale, x indica la sostanza [bar]
$Q_{th}$	Potenza termica [MW]
$R$	Costante universale dei gas [J/(K·mol)]
$R_0$	Capacità di trasporto dell'ossigeno [adim]
$S/C$	Rapporto steam to carbon [molH <sub>2</sub> O/molC]
$s^0$	Entropia standard [J/(K·mol)]
$SPECCA$	Specific Primary Energy Consumption for CO <sub>2</sub> Avoided [MJ/kg <sub>CO<sub>2</sub></sub> ]
$t$	Tempo [s]
$T_0$	Temperatura dello stato morto [K]

$T_{comb}$	Temperatura dei gas in ingresso al combustore [°C]
$T_{eva}$	Temperatura di evaporazione [K]
$T_{g,in}$	Temperatura del flusso gassoso in ingresso ad un reattore a letto fisso [°C]
$T_{g,out ave}$	Temperatura media dei gas in uscita di un reattore a letto fisso [°C]
$T_{g,out}$	Temperatura del flusso gassoso in uscita ad un reattore a letto fisso [°C]
$T_{max}$	Temperatura massima in un reattore a letto fisso [°C]
$T_{ml}$	Temperatura media logaritmica della sorgente che scambia calore [K]
$T_{s,0}$	Temperatura iniziale dei solidi in un reattore a letto fisso [°C]
$u_e$	Velocità del fronte di scambio termico in un reattore a letto fisso [m/s]
$u_g$	Velocità della corrente gassosa in un reattore a letto fisso [m/s]
$u_r$	Velocità del fronte di reazione in un reattore a letto fisso [m/s]
$X_{max,N}$	massima frazione di CaO convertibile in CaCO <sub>3</sub> all'N-esimo ciclo [adim]
$X_r$	Conversione residua del CaO [adim]

### Simboli greci

$\varepsilon$	Efficienza di cattura della CO <sub>2</sub> [%]
$\varepsilon_{CaO}$	Efficienza di conversione del CaO [adim]
$\beta$	Rapporto di compressione [adim]
$\Delta G_R^0$	Energia libera molare standard di reazione [kJ/mol]
$\Delta H_{ev}$	Entalpia di evaporazione [kJ/kg]
$\Delta H_f^0$	Entalpia standard di formazione [kJ/mol]
$\Delta H_R^0$	Entalpia standard di reazione [kJ/mol]
$\Delta H_x$	Entalpia di reazione, x indica la temperatura in Kelvin [kJ/mol]
$\Delta T_{max}$	incremento massimo di temperatura in un reattore a letto fisso [°C]
$\Delta T_{pp}$	Differenza di temperatura al pinch-point [°C]
$\epsilon_m$	Porosità dei micro-grani del CaO [adim]
$\epsilon_w$	Porosità dei grani di grandi dimensioni [adim]
$\eta_{el}$	Rendimento elettrico [%]

$\eta_{eq}$	Rendimento equivalente [%]
$\eta_{ex}$	Rendimento exergetico [%]
$\eta_{H_2}$	Efficienza di conversione molare [%]
$\eta_{th}$	Rendimento termico [%]
$\theta$	Fattore di Carnot [adim]
$\rho_x$	Densità, x indica la sostanza [kg/m <sup>3</sup> ]
$\varsigma$	Eccesso di ossigeno relativo [adim]



# Bibliografia

- [1] International Energy Agency, «Key World Energy Statistics,» 2010.
- [2] International Energy Agency, «CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion,» 2009.
- [3] Energy Information Administration – US Department Of Energy, «International Energy Outlook,» 2009.
- [4] IPCC, «IPCC Fourth Assessment Report – Climate Change 2007 Synthesis Report,» 2007.
- [5] B. Metz e O. Davidson, «IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage,» 2005.
- [6] «Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 12: Gas production».
- [7] P. Chiesa, *Syngas/Hydrogen production*, Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano, 2009.
- [8] J. A. Moulijn, M. Makkee e A. v. Diepen, *Chemical Process Technology*, John Wiley & Sons.
- [9] G. Groppi, «Processi per la produzione di idrogeno».
- [10] J. R. Hufton, S. Mayorga e S. Sircar, «Sorption – enhanced reaction process for hydrogen production,» 1999.
- [11] J. R. Rostrup-Nielsen, «Catalytic Steam Reforming,» 1984.
- [12] A. Brun-Tsekhoi, «The Process of Catalytic Steam Reforming of Hydrocarbons in the Presence of a Carbon Dioxide Acceptor,» 1988.
- [13] A. Lopez, D. Harrison e al, «Hydrogen Production Using Sorption Enhanced Reaction,» 2001.
- [14] D. Harrison, «Sorption-Enhanced Hydrogen Production: A Review,» 2008.
- [15] F. Garcia-Labiano, A. Abad e al, «Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO<sub>2</sub> concentrations,» 2002.
- [16] M. C. Romano, E. N. Cassotti, P. Chiesa e al, «Application of the Sorption Enhanced-Steam Reforming process in combined cycle-based power plants,» 2010.
- [17] J. C. Abanades e D. Alvarez, «Conversion Limits in the Reaction of CO<sub>2</sub> with Lime,» 2003.

- [18] K. Johnsen, «Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming in Fluidized Bed Reactors,» June 2006.
- [19] G. S. Grasa e J. C. Abanades, «CO<sub>2</sub> Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles,» 2006.
- [20] R. W. Hughes, D. Lu e E. J. Anthony, «Improved Long-Term Conversion of Limestone Derived Sorbents for In-Situ Capture of CO<sub>2</sub> in a Fluidized Bed Combustor,» 2004.
- [21] J. Abanades, E. Rubin e E. Anthony, «Sorbent Cost and Performance in CO<sub>2</sub> Capture Systems,» 2004.
- [22] E. Ochoa-Fernandez e G. H. e. al., «Process design simulation of H<sub>2</sub> production by sorption enhanced steam methane reforming: evaluation of potential CO<sub>2</sub> acceptors,» 2007.
- [23] H. T. J. Reijers e al., «A New Route for Hydrogen Production With Simultaneous CO<sub>2</sub> Capture,» in *16th World Hydrogen Energy Conference*, Lione, Francia, Giugno 2006.
- [24] M. Ishida, D. Zheng e T. Akehata, «Evaluation of a chemical-looping combustion power-generation system by graphic energy analysis,» vol. Energy 12, 1987.
- [25] M. M. Hossain e H. I. d. Lasa, «Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO<sub>2</sub> separations—a review,» 2008.
- [26] J. Wolf, «CO<sub>2</sub> mitigation in advanced power cycles—Chemical looping combustion and steam-based gasification,» 2004.
- [27] Y. Cao, B. Casenas e W. Pan, «Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 2. Redox reaction kinetics and product characterization with coal, biomass, and solid waste as solid fuels and CuO as an oxygen carrier.,» vol. Energy & Fuels 20, 2006.
- [28] E. Jerndal, T. Mattisson e al., «Thermal analysis of chemical-looping combustion,» 2006.
- [29] P. Chiesa, G. Lozza e L. Mazzocchi, «Using hydrogen as gas turbine fuel,» vol. 127, n. 73–80, 2005.
- [30] I. Drell e F. Belles, «Survey of Hydrogen Combustion Properties,» n. Research Memorandum E57D24, 1957.
- [31] D. M. Todd e R. A. Battista, «Demonstrated Applicability of Hydrogen Fuel for Gas Turbines,» 2000.
- [32] J. Abanades, R. Murillo e al., «New CO<sub>2</sub> Capture Process for Hydrogen Production Combining Ca and Cu Chemical Loops,» 2010.
- [33] NASA, «[www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaThermoBuild.htm](http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaThermoBuild.htm),»

- [34] NIST, «[webbook.nist.gov/chemistry/](http://webbook.nist.gov/chemistry/),»
- [35] Dipartimento di Energia - Politecnico di Milano, «Short mid term plants with CO<sub>2</sub> capture».
- [36] L. F. de Diego, F. García-Labiano e J. Adànez, «Development of Cu-based oxygen carriers,» 2004.
- [37] S. Chuang, J. Dennis e al., «Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion,» 2008.
- [38] J. Fernandez, J. Abanades e al., «Conceptual design of a hydrogen production process from natural gas with CO<sub>2</sub> capture using a Ca-Cu chemical loop,» 2011, submitted to publication.
- [39] P. Borman, J. Borkink e K. Westerterp, «Heat transport in a wall heated tubular packed bed reactor at elevated pressures and temperatures,» 1992.
- [40] J. Holman, Heat transfer, McGraw-Hill, 1976.
- [41] M. C. Romano, P. Chiesa e G. Lozza, «Pre-combustion CO<sub>2</sub> capture from natural gas power plants, with ATR and MDEA process,» 2010.
- [42] R. Meissner III, «Low-energy process recovers CO<sub>2</sub>,» vol. 18, 1983.
- [43] «Gas Purification,» Gulf Publishing Company.
- [44] Politecnico di Milano – Alstom UK, «European best practice guidelines for assessment of CO<sub>2</sub> capture technologies,» 2011.
- [45] D. Fluor, «CO<sub>2</sub> capture via partial oxidation of natural gas,» 2000.
- [46] P. Chiesa, M. Romano e V. Spallina, «Thermal balance and performance evaluation of coal and natural gas fired plants for hydrogen production and power generation,» 2011, submitted to publication.
- [47] E. Pedrocchi e A. Galliani, Analisi Energetica, Polipress.

