

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in
Ingegneria Meccanica



CATTURA DELLA CO₂ IN IMPIANTI CON AUTO-THERMAL
REFORMING (ATR) ALIMENTATI A ENERGIA SOLARE

Relatore: Prof. Paolo CHIESA

Co-relatore: Ing. Andrea GIOSTRI

Co-relatore: Ing. Vincenzo SPALLINA

Tesi di Laurea di:
Diego LA MANTIA Matr.753687

Anno Accademico 2011 - 2012

Ringraziamenti

Desidero ringraziare innanzitutto il prof. Paolo CHIESA per il continuo e prezioso supporto fornito lungo tutto il periodo di svolgimento della tesi.

Ringrazio calorosamente gli ing. GIOSTRI e SPALLINA sempre presenti e generosi nell'aiutarmi ogni qualvolta ho varcato le porte della saletta dottorandi (e talvolta anche con supporto dall'estero).

Un ringraziamento va anche al prof. Paolo SILVA per gli opportuni suggerimenti riguardanti la parte "solare" del progetto.

Un grazie a MAMMA e PAPA' perché senza di loro non ci sarebbe stato nulla nella mia vita.

Un immenso grazie a SERENA, perché averla al mio fianco è stato il supporto migliore che ogni studente, ragazzo, uomo avrebbe potuto desiderare.

Un grazie ai NONNI, FRANCA, GIU' GIU', tutti gli zii e i cugini sempre pronti a elargire motivanti attestati di stima nei miei confronti.

Un grazie a tutti i miei amici lontani, che mai ho sentito così vicini come durante questa esperienza fuori dalla mia terra.

Grazie agli amici e ai colleghi incontrati lungo questo percorso di crescita, ai coinquilini, compagni di mille emozioni, e agli "inattesi" affetti trovati presso la Residenza Galilei che mi hanno permesso di vivere un ultimo anno bello come mai avrei potuto immaginare.

Indice generale

ELENCO DELLE FIGURE	V
ELENCO DELLE TABELLE	VII
SOMMARIO	IX
ABSTRACT	XI
1 IL PROBLEMA DELLA CO₂ E LE POSSIBILI SOLUZIONI	1
1.1 CO₂ ed effetto serra	1
1.2 Le soluzioni possibili.....	2
1.3 L'energia solare e il suo sfruttamento	3
1.3.1 La radiazione solare	3
1.3.2 Solare fotovoltaico	6
1.3.3 Solare termodinamico	7
1.3.4 Sistemi senza concentrazione	7
1.3.5 Sistemi a concentrazione	9
1.3.6 Sistemi a un grado di libertà	9
1.3.7 Sistemi a due gradi di libertà	11
1.4 Le tecniche CCS.....	12
1.5 L'idrogeno come vettore energetico.....	15
2 L'IMPIANTO DI SOLAR STEAM REFORMING.....	17
2.1 Obiettivi del progetto.....	17
2.1.1 Cattura pre-combustione e idrogeno	17
2.1.2 Steam Reforming	18
2.1.3 Torre solare	20
2.1.4 Differenti modalità di funzionamento	21
2.2 Descrizione generale dell'impianto	21
2.2.1 Idrodesolforazione e pre-riscaldamento	24

2.2.2	Steam to Carbon	25
2.2.3	Pre-reforming a scambio termico	26
2.2.4	Reattore di reforming e ricevitore	28
2.2.5	Water Gas Shift	32
2.2.6	Rimozione della CO ₂	34
2.2.7	Blocco di Potenza	38
2.3	Dimensionamento del campo solare.....	38
2.3.1	Problematiche del dimensionamento	39
2.3.2	Layout del campo	42
2.3.3	Parametri di prestazione di un impianto con torre solare	44
2.3.4	Descrizione del software SAM	45
2.4	Utilizzo dell'idrogeno nelle turbine a gas	47
2.4.1	Diluizione del syngas	50
3	SIMULAZIONE DELL'IMPIANTO.....	53
3.1	Descrizione del software GS	53
3.2	Ipotesi e approssimazioni adottate	55
3.2.1	Pressione del reforming	55
3.2.2	Separazione del metano prima del WGS	55
3.2.3	Dimensionamento pre-reformer	56
3.2.4	Dimensionamento ASU	58
3.2.5	Rigenerazione delle ammine e compressione della CO ₂	60
3.3	Impianto in modalità ATR.....	61
3.4	Impianto in modalità Solare	64
3.4.1	Risultati della simulazione per il dimensionamento del campo solare	66
3.5	Impianto in modalità Ibrida	75
4	CONFRONTO CON ALTRE TECNOLOGIE.....	81
4.1	Confronto con impianto ATR con cattura della CO₂ e ciclo combinato	81
4.2	Confronto con tecnologie simili	83
4.2.1	Descrizione impianto e assunzioni adottate	83
4.2.2	Risultati del confronto	90

5 CONCLUSIONI.....	93
LISTA DEGLI ACRONIMI.....	95
BIBLIOGRAFIA	97

Elenco delle Figure

Figura 1.1. Spettro dell'irradianza depurata dall'assorbimento selettivo	4
Figura 1.2. Spettro dell'irradianza al variare dell'Air Mass	5
Figura 1.3. Impianto ad effetto camino di Manzanares	8
Figura 1.4. Impianto sperimentale Solar Pond ad Ancona	8
Figura 1.5. Collettori Fresnel dell'impianto di Almeria	10
Figura 1.6. Centrale a collettori parabolici lineari di Priolo Gargallo (SR)	10
Figura 1.7. Parabolic dish	11
Figura 1.8. Impianto con torre solare	12
Figura 1.9. Panoramica sulle tecniche CCS.....	13
Figura 1.10. Possibili soluzioni per lo stoccaggio della CO ₂ [5]	14
Figura 2.1. Influenza della temperatura sulla costante di equilibrio della reazione di reforming.....	19
Figura 2.2. Schema impianto in modalità ATR.....	22
Figura 2.3. Schema impianto in modalità Solare.....	23
Figura 2.4. Reattore ATR [35].....	28
Figura 2.5. Schema del reattore di reforming [43]	30
Figura 2.6. Modello 3D del reformer [43].....	31
Figura 2.7. Andamento della costante di equilibrio della reazione di WGS al variare della temperatura	34
Figura 2.8. Schema del processo di rigenerazione della soluzione MDEA [51].....	37
Figura 2.9. Errori di riflessione dovuti alla dimensione del sole e all'interazione con l'atmosfera	40
Figura 2.10. Perdite ottiche del campo	41
Figura 2.11. Trasmittanza atmosferica al variare della distanza, per atmosfera limpida o con foschia	42
Figura 2.12. Tipica configurazione con specchi a nord della torre	43
Figura 2.13. Efficienza ottica del campo dell'impianto PS10 in base alla disposizione degli eliostati [54].....	44
Figura 2.14. Influenza della diluizione con azoto e vapore sulla temperatura adiabatica di fiamma, salto entalpico disponibile e portata volumetrica in una turbina a gas	48
Figura 2.15. Riduzione dell'emissione di NO _x al variare della diluizione con azoto per differenti Thermal Input [60]	49
Figura 2.16. Adattabilità del compressore di un Turbogas per l'utilizzo di idrogeno come combustibile [61]	50
Figura 3.1. Scambio termico in modalità ATR.....	56
Figura 3.2. Scambio termico in modalità Solare	57
Figura 3.3. Tipologie di serbatoi per ossigeno liquido	60

Figura 3.4. Curva di durata della radiazione normale diretta a Daggett.....	67
Figura 3.5. Curva di durata della radiazione normale diretta a Siviglia.....	68
Figura 3.6. Grafico Energie Annuali DAGGETT	72
Figura 3.7. Grafico Energie annuali SEVILLA.....	72
Figura 3.8. Scambio termico nel pre-reformer in modalità Ibrida.....	76
Figura 4.1. Schema impianto ATR standard [65].....	81
Figura 4.2. Schema mix di confronto	84
Figura 4.3. Schema impianto ISCC	86

Elenco delle tabelle

Tabella 2.1. Rapporto S/C	26
Tabella 2.2. Dati del reattore SOLREF [43].....	31
Tabella 2.3. Nomi commerciali e solventi impiegati nell'assorbimento chimico [47].....	35
Tabella 2.4. Concentrazioni per assorbimento chimico [49].....	36
Tabella 2.5. Energia per la rigenerazione di alcuni solventi [50].....	36
Tabella 2.6. Confronto proprietà idrogeno e metano [59].....	47
Tabella 3.1. Fattori di scambio termico	58
Tabella 3.2. Portate di ossigeno nelle modalità di funzionamento	59
Tabella 3.3. Serbatoi di Ossigeno liquido necessari	59
Tabella 3.4. Consumi per Rigenerazione ammine e compressione CO ₂	60
Tabella 3.5. Punti caratteristici modalità ATR	61
Tabella 3.6. Prestazioni impianto in modalità ATR	62
Tabella 3.7. Composizione del gas naturale	63
Tabella 3.8. Caratteristiche del Gas Naturale	63
Tabella 3.9. Punti caratteristici modalità Solare	64
Tabella 3.10. Prestazioni impianto in modalità Solare	65
Tabella 3.11. Dati Daggett.....	67
Tabella 3.12. Dati Siviglia	68
Tabella 3.13. Parametri ottici Solar Tres	69
Tabella 3.14. Energie riferite al giorno medio annuale, DAGGETT	70
Tabella 3.15. Energie riferite al giorno medio annuale, SEVILLA.....	71
Tabella 3.16. Confronto campi solari per le due località.....	73
Tabella 3.17. Confronto prestazioni impianti CSP a torre [57].....	74
Tabella 3.18. Confronto Fattore US in modalità Ibrida.....	76
Tabella 3.19. Prestazioni impianto in modalità Ibrida.....	77
Tabella 3.20. Prestazioni annuali con utilizzo modalità Ibrida	79
Tabella 4.1. Prestazioni impianto ATR con cattura e CC.....	82
Tabella 4.2. Rendimenti ricevitore per impianto DSG	85
Tabella 4.3. Potenza solare media per impianto DSG	85
Tabella 4.4. Parametri impianti ISCC e confronto con CC Standard.....	87
Tabella 4.5. Parametri del sistema.....	89
Tabella 4.6. Parametri impianto ATR-Solare da confrontare.....	90
Tabella 4.7. Risultati mix con ISCC a vapore saturo	90
Tabella 4.8. Risultati mix con ISCC a vapore surriscaldato.....	91
Tabella 4.9. Confronto consumo annuo NG.....	91
Tabella 4.10. Confronto consumo specifico	92

Sommario

Il presente lavoro, partendo dalle tematiche relative all'emissione di gas serra, descrive il progetto di massima di un impianto per la produzione di energia elettrica con cattura della CO₂ e con un innovativo utilizzo della fonte solare.

Il primo capitolo è dedicato alla descrizione della problematica dell'effetto serra e alle sue possibili soluzioni, con particolare attenzione verso la tecnologia del solare a concentrazione e verso le tecniche di cattura della CO₂ che prevedono l'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico.

Successivamente si descrive l'impianto oggetto della tesi, riportando il funzionamento dei principali componenti e il dimensionamento del campo solare.

Nel terzo capitolo sono riportati, dopo una breve descrizione del software utilizzato e delle ipotesi assunte, i risultati della modellazione dell'impianto nelle varie modalità di utilizzo.

Infine viene impostato un confronto in termini di prestazioni tra l'impianto proposto e impianti basati su tecnologie simili, con particolare riferimento alla capacità di sfruttamento dell'energia termica solare e di cattura della CO₂.

Parole chiave: Steam Methane Reforming, Idrogeno, Cattura della CO₂, Solar Reforming, Torre Solare, Concentrating Solar Power

Abstract

This work, starting from Greenhouse Gas emissions issues, describes the concept design and performances of a Solar Energy Assisted - Carbon Sequestration Power Plant based on ATR technology.

In the first chapter, the greenhouse topic and its possible solution are described, focusing in particular on solar concentration and Carbon Dioxide Capture technologies, and referring to hydrogen as energy vector.

Following this, the power plant is described, presenting details of the most important components and solar field design.

In the third chapter, performances of the power plant in different configurations are presented after a brief review of software used for modelling the plant itself, and a description of assumptions which have been made.

Finally, proposed plant is compared with existing ones based on similar technologies, focusing on CO₂ capture and efficiency in using solar energy.

Keywords: Steam Methane Reforming, Hydrogen, Carbon Capture, Solar Reforming, Solar Tower, Concentrating Solar Power

1 Il problema della CO₂ e le possibili soluzioni

1.1 CO₂ ed effetto serra

A partire dal 1990, uno degli argomenti più dibattuti e controversi che coinvolgono la comunità scientifica internazionale è costituito dalla ricerca della correlazione tra l'aumento dell'anidride carbonica (CO₂) in atmosfera e riscaldamento globale legato al cosiddetto "effetto serra".

Non è intenzione di questa tesi entrare nel dibattito, né, tantomeno, spendere parole a riguardo delle molteplici argomentazioni che affrancano l'una o l'altra tesi. Tuttavia, è quantomeno necessario dare una breve descrizione del fenomeno.

L'effetto serra è quel fenomeno per il quale, parte del calore ricevuto dalla Terra, proveniente dal Sole, viene trattenuto dall'atmosfera, contribuendo all'instaurarsi di un ambiente favorevole alla vita così per come la conosciamo ed evitando, ad esempio, gli sbalzi termici elevati tra giorno e notte presenti nei pianeti privi di atmosfera.

Tale fenomeno è dovuto alle proprietà di alcuni gas, chiamati appunto gas-serra, di riflettere la radiazione infrarossa proveniente dalla Terra e diretta verso lo spazio.

L'anidride carbonica è uno dei gas-serra e, pur essendo tra quelli meno efficaci nel riflettere la radiazione infrarossa, è di gran lunga il più diffuso nell'atmosfera terrestre. [1]

La problematica di cui sopra nasce in quanto, l'anidride carbonica, oltre ad essere presente in modeste quantità nell'aria, viene prodotta dall'uomo nella combustione di combustibili fossili basati sul carbonio. Poiché a partire dalla Rivoluzione Industriale è aumentato, e continua ad aumentare il fabbisogno di energia da parte dell'uomo, con esso è aumentata la quantità di combustibile bruciato per assolvervi e quindi la quantità di CO₂ immessa in atmosfera.

Tale incremento ha finito per alterare gli equilibri di produzione e decomposizione naturale della CO₂ col risultato che dal 1750 ad oggi la concentrazione in atmosfera è passata da 280 ppm a 390.5 ppm. [1]

A prescindere dalle tesi contrapposte che animano il dibattito internazionale, è comunque oggettivo che, ai ritmi di crescita attuali, tra qualche anno, la concentrazione di anidride carbonica in atmosfera aumenterà ancora, contribuendo all'alterazione degli equilibri esistenti. [2]
[3]

1.2 Le soluzioni possibili

E' evidente che il problema che si presenta sia di difficile soluzione.

Non è possibile frenare lo sviluppo mondiale e non è nemmeno pensabile uno sviluppo senza un'appropriate fonte di energia.

Le soluzioni allo studio o già applicate non sono definitive e si possono dividere in tre grandi categorie [4]

- Risparmio energetico, aumento dei rendimenti e utilizzo di combustibili con basso contenuto di carbonio;
- Fonti energetiche CO₂ – free;
- Utilizzo di combustibili fossili con Carbon Capture & Sequestration (CCS).

La prima categoria prevede iniziative non risolutive, che comportino una riduzione delle emissioni rispetto alla situazione attuale. Esse consistono nel miglioramento delle tecnologie di produzione energetica da combustibili fossili quali, ad esempio, un maggior ricorso ai cicli combinati, che rappresentano la tecnologia tradizionale più efficiente al momento, e allo sfruttamento del metano (in quanto è l'idrocarburo con il minor rapporto carbonio/idrogeno), la diffusione di campagne volte a sensibilizzare l'opinione pubblica sul risparmio energetico e l'adozione di regolamenti e normative volte a incentivare il risparmio energetico nell'ambito industriale ed edile [5].

Alla seconda categoria appartengono tutte quelle fonti energetiche che, non prevedono la combustione di atomi di carbonio per estrarre energia: nucleare, eolico, solare, geotermico, idroelettrico, biomasse...

Queste soluzioni presentano diversi problemi che, per quanto riguarda l'energia solare, verranno descritti approfonditamente in seguito.

Si può però subito dire che due degli svantaggi delle fonti rinnovabili immediatamente riconoscibili sono l'aleatorietà della fonte, con conseguenti problemi di dispacciamento sulla rete elettrica [6], e il costo dell'installazione che si ripercuote sul costo effettivo dell'energia [7].

La fonte nucleare oltre ad essere anch'essa molto costosa (soprattutto nella fase di installazione) [8], non incontra il favore dell'opinione pubblica soprattutto a causa degli incidenti occorsi negli anni che, seppure pochi dal punto di vista numerico, hanno avuto un enorme risalto mediatico, influenzando o talvolta stravolgendo le politiche energetiche di alcuni paesi. [9]

La terza ed ultima categoria invece include innovative modalità di utilizzo di combustibili fossili che riducano o eliminino del tutto la produzione di anidride carbonica.

Questi metodi non sono molto diffusi al momento, in quanto presentano costi più alti rispetto alle modalità tradizionali di sfruttamento dei combustibili fossili e, d'altro canto, non sono incentivati in quanto non esistono legislazioni severe in merito alle emissioni di CO₂. [10]

1.3 L'energia solare e il suo sfruttamento

1.3.1 La radiazione solare

Il sole è una stella all'interno del quale diverse reazioni di fusione nucleare generano energia che viene successivamente irradiata verso lo spazio.

Dal punto di vista termico, il sole si comporta come un corpo nero alla temperatura di 5777 K (peraltro molto vicina alla temperatura della superficie) ed emette, in totale, circa 3.8×10^{14} TW su una lunghezza d'onda compresa tra 0.15 e 4 μm , con un picco su lunghezze di 0.5 μm .

A causa della distanza (1.495×10^{11} m) e della differenza di dimensione tra la stella e il nostro pianeta, l'apertura angolare dei raggi che raggiungono la Terra è di circa 32' e l'angolo solido è di $1/140000000$ steradiani, di conseguenza la potenza termica che ci raggiunge si aggira intorno ai 172500 TW (ovvero circa 2.2 miliardi di volte inferiore alla totale).

Tale valore è da considerare come una media annua in quanto variazioni della potenza effettiva sono dovute al periodico cambiamento di distanza tra Terra e Sole oltre che a periodiche oscillazioni dell'attività di emissione solare. Per comodità si è introdotta la costante solare I_{sc} che rappresenta l'energia per unità di tempo che raggiunge una superficie unitaria posta immediatamente fuori dall'atmosfera terrestre ed è pari a $1366,1 \text{ W/m}^2$. [11]

L'energia disponibile sulla superficie terrestre risulta tuttavia sensibilmente inferiore e varia da luogo a luogo a causa di fenomeni che riguardano l'interazione tra l'atmosfera e i raggi del sole.

I principali fenomeni a cui è imputabile l'attenuazione dell'irraggiamento solare sono *scattering* e *assorbimento*.

Lo *scattering* è un fenomeno di dispersione dovuto all'interazione della radiazione con molecole e agglomerati aventi dimensioni maggiori rispetto alle lunghezze d'onda della radiazione stessa maggiormente riscontrabile nelle basse lunghezze.

Si possono distinguere tre tipologie:

- Scattering di Rayleigh: la radiazione non modifica la propria energia ma viene deviata in ogni direzione (isotropia). Risulta proporzionale allo spessore dell'atmosfera e significativo per $\lambda < 0.6 \mu\text{m}$ in quanto è inversamente proporzionale alla quarta potenza della lunghezza d'onda ed è causato da molecole di dimensioni pari a circa un decimo della lunghezza d'onda della radiazione incidente;
- Scattering di Mie: anisotropo, è generato da molecole di dimensioni comprese tra un decimo e dieci volte la lunghezza d'onda della radiazione quali sono vapore, fumi, cristalli di sale. È inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda e direttamente correlato allo spessore dell'atmosfera;
- Scattering non selettivo: anisotropo, attivo su tutte le lunghezze d'onda riemette l'energia tramite una luce diffusa bianca. È causato da molecole di grosse dimensioni quali gocce d'acqua e cristalli di ghiaccio e per questo motiva risulta essere influenzabile dalle condizioni atmosferiche e pertanto, difficilmente prevedibile.

L'assorbimento è dovuto ad alcune molecole gassose presenti in atmosfera (O_3 , CO_2 , H_2O , N_2O e CH_4) che assorbono l'energia a diverse lunghezze e la riemettono nel campo dell'infrarosso.

A tale fenomeno è imputabile una riduzione dell'energia abbastanza poco significativa (di circa il 6%) in quanto riguarda lunghezze d'onda appartenenti in genere all'infrarosso.

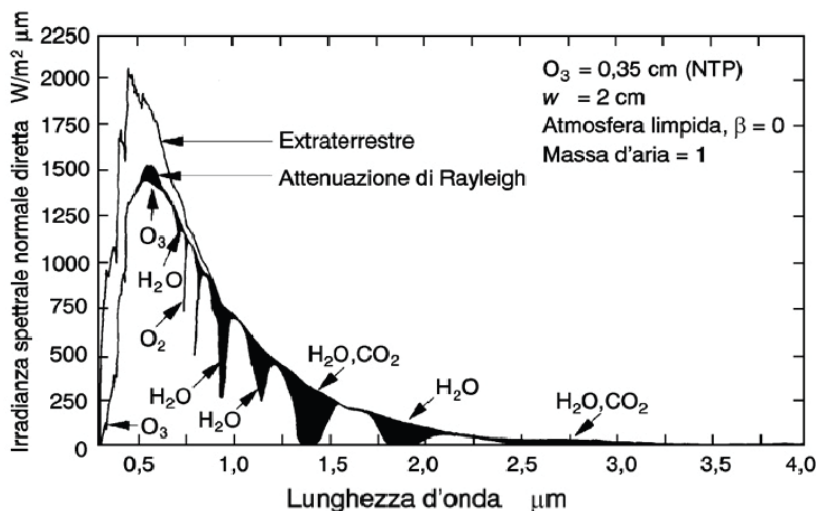


Figura 1.1. Spettro dell'irradianza depurata dall'assorbimento selettivo

Alla luce dei fenomeni appena descritti appare importante il contributo dello spessore di atmosfera attraversato al fine di determinare l'energia disponibile sulla superficie. Ci si riferisce dunque ad un indice detto Air Mass che è definito unitario quando la trasmittanza del cielo è equivalente a quella in corrispondenza dell'equatore, con sole in posizione zenitale ed al livello del mare. Per ogni altra situazione esistono correlazioni che permettono di calcolare l'AM per un dato angolo zenitale, al variare dell'altitudine (che determina variazione di AM proporzionale alla variazione di pressione atmosferica).

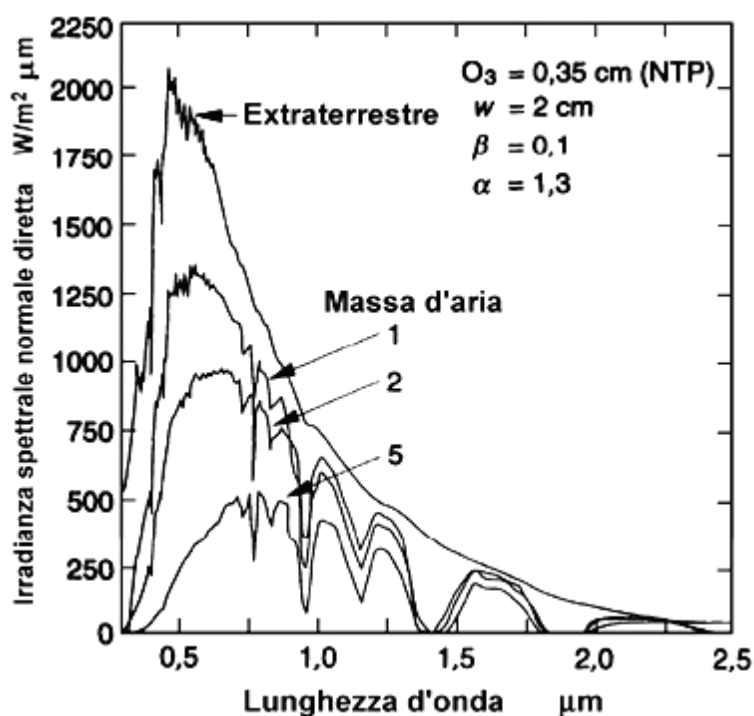


Figura 1.2. Spettro dell'irradianza al variare dell'Air Mass

A causa di questi fenomeni, la radiazione che raggiunge la superficie risulta fortemente attenuata e divisa in due componenti la radiazione diretta costituita da i raggi solari che arrivano al suolo senza aver subito modifiche e quella indiretta generata dai raggi che raggiungono il suolo dopo una deviazione dovuta alle molecole incontrate.

La quantità di energia disponibile viene espressa in termini di irraggiamento rispetto ad un piano normale al fascio luminoso I_{bn} (normal beam irradiance) oppure DNI (Direct Normal Insolation). Tali valori sono variabili da luogo a luogo e si possono ricavare da diversi database presenti su internet.

1.3.2 Solare fotovoltaico

Uno dei possibili modi di sfruttare l'energia proveniente dal sole è per mezzo dei pannelli fotovoltaici che riescono a sfruttare sia la radiazione diretta che quella diffusa.

Il principio sul quale si basa questa tecnologia è *l'effetto fotoelettrico*. Alcuni materiali semiconduttori (tra i quali silicio e arseniuro di gallio) irradiati dalla luce creano all'interno della loro struttura una differenza di potenziale, con un conseguente flusso di elettroni. Tale flusso deve essere opportunamente convogliato per poter essere sfruttato.

I materiali vengono inoltre drogati per garantire la presenza di un campo elettrico al loro interno che eviti la ricombinazione degli elettroni con le lacune lasciate libere dagli elettroni sfuggiti.

L'elemento base del pannello fotovoltaico è la *cella*, capace di produrre 1,5 W. Ogni pannello è formato da moduli da 36 celle capaci in totale di produrre circa 50 W in mezzo metro quadrato.

I moduli a loro volta possono essere collegati in serie o in parallelo fino a generare impianti della potenza desiderata.

L'utilizzo può essere:

- *Stand alone*: pochi moduli per utenze isolate, supportati da un sistema di accumulo e dimensionati per uno specifico carico;
- *Grid-connected*: connessi alla rete elettrica.

A causa dell'aleatorietà della fonte è comunque necessaria la presenza di un sistema di accumulo nel caso degli impianti stand-alone, mentre per un inserimento in rete bisogna avere a disposizione altre fonti di energia per immettere corrente quando l'impianto fotovoltaico smette di funzionare.

Il principale ostacolo alla diffusione di questa tecnologia è l'elevato costo, dovuto essenzialmente al materiale di base (silicio) che, combinato con una bassa efficienza di conversione, comporta un costo dell'energia molto elevato. [7]

Ciononostante molti governi hanno investito consistenti somme su questa tecnologia contribuendo ad una rapida diffusione sia nel campo delle utenze isolate, spesso implementate da privati o piccole aziende sui tetti degli edifici, sia nella costruzione di vere e proprie centrali fotovoltaiche. [12]

1.3.3 Solare termodinamico

Un impianto solare termodinamico è costruito per convertire la radiazione solare in energia termica da trasmettere ad un fluido termovettore che costituirà la fonte di calore per un ciclo termodinamico oppure generando direttamente il vapore da utilizzare nel ciclo (impianti DSG – Direct Steam Generation).

Contrariamente alla tecnologia fotovoltaica ormai quasi completamente consolidata, il solare termodinamico ha cominciato ad essere studiato a partire dagli anni '80 del secolo scorso, e solo negli anni 2000, a seguito di un rinnovato interesse, ha raggiunto buoni livelli di sviluppo. Nonostante ciò le tecnologie utilizzate al momento non sono ancora completamente mature e offrono buoni margini di miglioramento nell'ambito dell'efficienza e della riduzione dei costi [13] [14].

Essenzialmente il solare termodinamico si divide in due famiglie:

- Sistemi senza concentrazione: essi non concentrano i raggi solari e quindi possono sfruttare anche la radiazione diffusa;
- Sistemi a concentrazione (CSP): cercano di limitare il principale difetto della radiazione solare, ovvero la bassa densità energetica, concentrandola su un ricevitore lineare o puntuale.

1.3.4 Sistemi senza concentrazione

Sono due le principali tecniche senza concentrazione e finora non hanno avuto particolare successo.

Una si basa sull'*effetto camino* e prevede la costruzione di una serra entro il quale l'aria viene scaldata e, per effetto camino, convogliata verso una torre alla cui base, oppure all'interno, sono collocate delle turbine eoliche. Necessita di elevate occupazioni di suolo per la realizzazione della serra e la torre deve essere molto alta se si vogliono raggiungere potenze considerevoli. L'unico impianto finora realizzato è quello di Manzanares in Spagna riportato in Figura 1.3 [15].



Figura 1.3. Impianto ad effetto camino di Manzanares

L'altra tecnica è detta *solar pond* e prevede il riscaldamento di piccoli invasi artificiali contenenti una soluzione di acqua e sali. I sali modificano il comportamento dell'acqua che, per convezione, si porterebbe ad una temperatura uniforme, permettendo il mantenimento di uno strato caldo sul fondo e uno più freddo in superficie. Le basse temperature raggiungibili prevedono l'utilizzo di cicli ORC (Organic Rankine Cycle) e il rendimento da energia solare a elettrica rimane molto basso (nell'ordine dell'1%) [16]. Tuttavia i costi sono esigui e sono soprattutto dovuti ai sali utilizzati (attualmente a base di carbonati di sodio) per i quali si stanno sviluppando alternative più convenienti (cloruro di sodio).



Figura 1.4. Impianto sperimentale Solar Pond ad Ancona

1.3.5 Sistemi a concentrazione

I sistemi a concentrazione consentono di riflettere la radiazione solare incidente sulla superficie di uno specchio verso un ricevitore che può avere differenti geometrie.

L'energia concentrata può servire per alimentare processi chimici [17] oppure per scaldare un fluido termovettore che costituirà la fonte di calore di un ciclo termodinamico o ancora per la generazione diretta di vapore (DSG). Le temperature raggiungibili con questa tecnologia possono essere superiori ai 1000°C ma sono spesso limitate dalla resistenza dei materiali utilizzati e dalla stabilità chimica del fluido stesso.

Per mantenere i raggi concentrati su un determinato punto o su una linea lungo l'arco della giornata è necessario muovere gli apparati che riflettono la radiazione incidente. Dalla tipologia di movimento possibile per l'inseguimento nasce una prima distinzione tra le tecnologie disponibili:

- Sistemi di inseguimento a 1 grado di libertà (Fresnel, Parabolic Trough);
- Sistemi di inseguimento a 2 gradi di libertà (Solar Tower, Solar Dish).

1.3.6 Sistemi a un grado di libertà

Sono sistemi che concentrano i raggi su un ricevitore lineare contenente un fluido termovettore, i cui specchi dispongono della possibilità di movimento lungo un asse.

Esistono due categorie principali:

- Sistemi Fresnel: costituiti da specchi piani facili da movimentare, posti su un piano orizzontale che convogliano la radiazione su un ricevitore (o più ricevitori in parallelo) posto ad una decina di metri di altezza da terra;



Figura 1.5. Collettori Fresnel dell'impianto di Almeria

- Sistemi Parabolic Trough: consistono in collettori parabolici lineari nei quali il ricevitore, contenente un fluido termovettore in genere costituito da sali fusi, è posto nel fuoco. Rappresenta la tecnologia a concentrazione più usata al momento [18] [19].



Figura 1.6. Centrale a collettori parabolici lineari di Priolo Gargallo (SR)

1.3.7 Sistemi a due gradi di libertà

Sono sistemi che prevedono la concentrazione su un ricevitore puntuale. Per tale motivo gli specchi hanno la possibilità di ruotare intorno a due differenti assi rendendo il sistema di movimentazione più complesso e costoso.

Sono principalmente di due tipologie:

- Parabolic Dish (disco parabolico): sono costituiti da uno specchio di forma parabolica (formato in realtà da un insieme di specchi sferici) nel cui fuoco è posto un ricevitore all'interno del quale scorre un fluido termovettore, in genere gassoso, che alimenta un motore a ciclo Stirling posto anch'esso nel fuoco. Per ovvi motivi esistono delle limitazioni di potenza (25 kW_{el} per specchi di 10 m di diametro);



Figura 1.7. Parabolic dish

- Solar Tower (torri solari): un campo specchi molto esteso concentra la radiazione su un ricevitore posto su una torre metallica o in calcestruzzo sufficientemente alta (superiore a 100 m). Non vi sono teoriche limitazioni di potenza raggiungibile ma si hanno problemi relativi alla resistenza e alla dispersione termica del ricevitore oltre che una progressiva diminuzione di rendimento del campo con l'aumento della sua estensione. Si discuterà di questa tecnologia più approfonditamente nei capitoli successivi.



Figura 1.8. Impianto con torre solare

1.4 Le tecniche CCS

Vengono chiamate tecniche CCS (Carbon Capture & Sequestration) quelle innovative modalità di utilizzo dei combustibili fossili che prevedono la separazione del carbonio presente negli elementi costituenti il combustibile o dopo l'ossidazione a CO_2 .

Queste tecniche sono al momento poco applicate e sono possibili numerose modalità perseguibili, in generale però, le tecnologie attuali possono essere suddivise in tre categorie [4]:

- Tecniche di separazione pre-combustione;
- Ossi-combustione;
- Tecniche di separazione post-combustione.

Le prime prevedono il trattamento dell'idrocarburo in ingresso in modo da creare un combustibile di sintesi, in genere gassoso (syngas), quasi totalmente costituito da idrogeno e anidride carbonica, che può essere catturata prima della combustione trattando un flusso relativamente esiguo. Tra queste tecniche ricordiamo i processi di gassificazione del carbone e dei residui di raffineria e i processi di produzione di idrogeno da reforming di gas naturale.

Le seconde prevedono l'utilizzo di ossigeno come comburente, in questo modo i prodotti della combustione sono solo CO_2 e vapor d'acqua e la

separazione della prima è ottenuta semplicemente essiccando i fumi [4]. La necessità di ossigeno richiede però la presenza di un impianto di separazione aria (ASU) che comporta un notevole dispendio energetico.

Le tecniche di separazione post-combustione prevedono l'utilizzo di impianti e combustibili tradizionali e l'adozione di impianti di trattamento dei fumi volti alla separazione chimica dell'anidride carbonica dal resto dei gas combustibili [4].

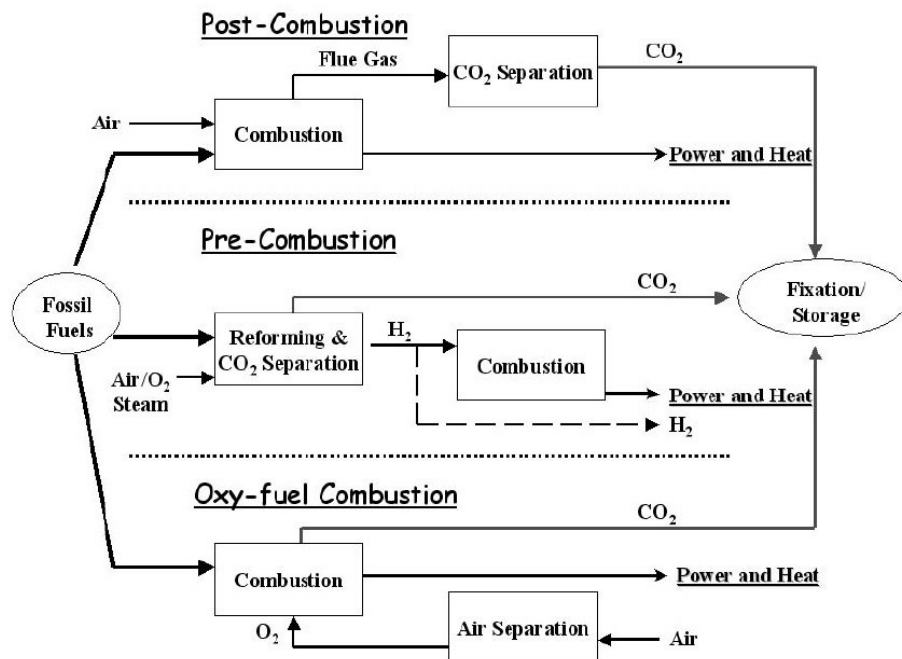


Figura 1.9. Panoramica sulle tecniche CCS

In tutti i casi, la CO₂ separata deve essere compressa fino ad almeno 100 bar per essere liquefatta e trasportata tramite apposite condotte fino ai luoghi di sequestro geologico prescelti. Questi ultimi sono forse la difficoltà maggiore che si presenta all'utilizzo di questa tecnologia, in quanto solo in rare occasioni sono stati sfruttati praticamente (dando però buoni risultati) e che sono stati selezionati solo sulla base di studi teorici. I luoghi di sequestro più idonei possono essere [20] [21] (vedi Figura 1.10):

- Giacimenti di gas e petrolio: l'iniezione di CO₂ e il conseguente aumento di pressione aumenterebbero la capacità di estrazione dal giacimento stesso (pratica consolidata negli USA);

- Acquiferi profondi: permetterebbero di stoccare ingenti quantità di CO₂ ma non è nota la solidità e la capacità di tenuta;
- Vene carbonifere: l'iniezione di CO₂ favorirebbe la fuoriuscita del metano intrappolato negli strati di carbone rendendolo estraibile, le tecnologie disponibili vengono comunque considerate non mature;
- Miniere di Sale: potrebbero essere lavorate in modo da ottenere la voluta capacità ma presenterebbero costi maggiori
- Deposito negli oceani: si potrebbe portare la CO₂ a profondità tali da avere pressioni sufficienti a mantenerla allo stato liquido e, a causa del maggior peso molecolare, si depositerebbe sul fondo
- Stoccaggio minerale: l'anidride carbonica viene fatta reagire con un ossido minerale formando il corrispondente carbonato ed, eventualmente un sottoprodotto solido [22] [23] [24].

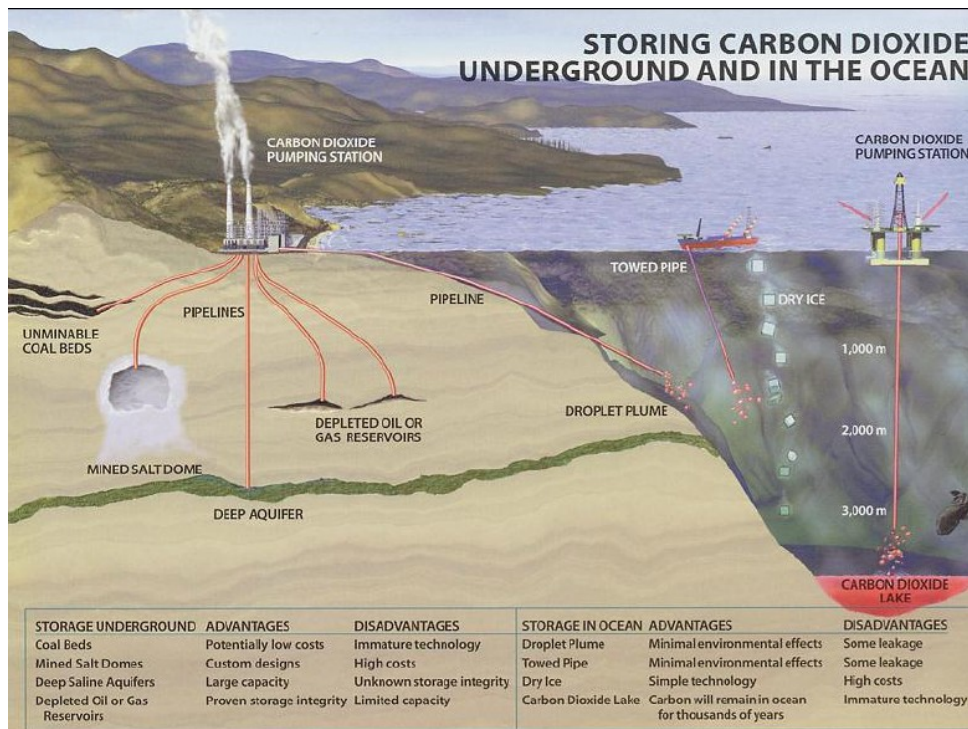


Figura 1.10. Possibili soluzioni per lo stoccaggio della CO₂ [5]

Qualunque sia la tecnica di stoccaggio scelta, bisogna ricordare, che, la separazione della CO₂ comporta sempre un lavoro aggiuntivo e una perdita di rendimento rispetto ad un impianto tradizionale. Ciò avviene perché la CO₂ liquida e compressa rappresenta, di fatto, un “bene termodinamico” [25] [26].

1.5 L'idrogeno come vettore energetico

Appare chiaro, da quanto scritto fino a questo punto, che significativi risultati nella riduzione delle emissioni di CO₂ in tempi recenti, debbano derivare da soluzioni capaci di incontrare il favore dei produttori di energia elettrica. Ciò comporta lo sviluppo e di tecnologie il più possibile consolidate e che non comportino significativi aggravii rispetto alla produzione convenzionale.

Da questo punto di vista, risulta ancora lontano il tempo per un distacco definitivo dall'approvvigionamento di combustibili fossili.

Si può pensare quindi, che la soluzione al momento più facilmente percorribile sia rappresentata dall'utilizzo di un vettore energetico, ovvero di un elemento non necessariamente presente in natura nella forma a noi utile, che riassume le caratteristiche desiderate e che sia ricavabile dai combustibili tradizionali.

In tal senso, l'idrogeno, si presenta come la soluzione ideale. Esso infatti, può essere utilizzato in via tradizionale in reazioni di combustione che non producono anidride carbonica oppure, con processi elettrochimici nelle promettente tecnologia delle celle a combustibile [27].

Alcuni studi prevedono addirittura la nascita di una Hydrogen Economy ovvero di una produzione energetica interamente basata su questo elemento che può essere sfruttato indistintamente per soddisfare le necessità del mondo dei trasporti (tramite le fuel cells) e della generazione elettrica [28] [27] [29].

Attualmente il consumo annuo di idrogeno è di oltre 400 miliardi di normal metri cubi, la gran parte della produzione (oltre il 90 %) viene sfruttata in campo industriale per due tipi di applicazioni:

- idrodesolforazione del greggio negli impianti di raffinazione;
- sintesi di ammoniaca e metanolo;

Tuttavia si prevede, per i prossimi decenni un aumento della richiesta, dovuto soprattutto all'incremento del consumo nei trasporti, conseguente ad una cospicua diffusione della tecnologia fuel-cell in campo automobilistico [30] [31].

I processi di produzione possibili sono numerosi ma quelli utilizzati dal punto di vista industriale prevedono l'utilizzo di cariche di idrocarburi da trattare opportunamente. Si possono distinguere in due grandi famiglie:

- la gassificazione: prevede il trattamento di oli combustibili liquidi pesanti o residui solidi di raffineria;
- il reforming: nel quale si utilizzano idrocarburi leggeri quali GPL nafta e gas naturale.

2 L'impianto di Solar Steam Reforming

2.1 Obiettivi del progetto

L'obiettivo di partenza per il lavoro oggetto della tesi è stato quello di progettare un impianto per la produzione di energia elettrica capace di sfruttare in maniera più efficiente la fonte solare rispetto alle tecnologie attualmente utilizzate.

Facendo uso delle tecnologie CSP diventa possibile utilizzare l'energia solare disponibile alle alte temperature per alimentare processi chimici endotermici. Uno dei più promettenti utilizzi [32] sembra essere quello relativo al solar reforming, ovvero l'applicazione di energia solare nella reazione di Steam Methane Reforming (SMR) che prevede la reazione di gas naturale e vapore acqueo a formare un gas di sintesi ad alto contenuto di idrogeno.

Tale applicazione, si coniuga molto bene con l'obiettivo di minimizzare le emissioni di CO₂ attraverso la tecnica di cattura pre-combustione.

L'output del processo di reforming è infatti rappresentato da un gas prevalentemente costituito da idrogeno e CO₂ nel quale l'elemento combustibile (ovvero l'idrogeno) risulta separato dal carbonio. È quindi evidente come, a fronte di un modesto accrescimento dei costi dell'impianto, si possa implementare una tecnica di cattura pre-combustione.

Lo scopo della tesi è quindi quello di studiare un impianto che combina un utilizzo innovativo dell'energia solare con la cattura della CO₂ e valutarne le prestazioni, confrontandole con quelle relative alle tecnologie convenzionali impiegate attualmente.

2.1.1 Cattura pre-combustione e idrogeno

Tra le tecniche CCS il metodo pre-combustione è quella che, secondo studi recenti [25] [26], comporta il minor costo specifico per la cattura della CO₂ in particolar modo se abbinata ad impianti efficienti come ad esempio i cicli combinati (che raggiungono rendimenti vicini al 60%). Oltre a ciò tale tecnica risulta la più affidabile in quanto impedisce che le sostanze chimiche utilizzate per la separazione raggiungano l'atmosfera (come potrebbe avvenire nel caso post-combustione) e rappresenta, anche se non

in questo specifico caso, uno dei possibili processi produttivi per un futuro scenario di diffusione di questo vettore energetico.

Il nostro impianto quindi prevederà l'adozione di un ciclo combinato per la produzione di potenza alimentato da un syngas derivato da combustibile fossile dal quale è stata separata la CO₂.

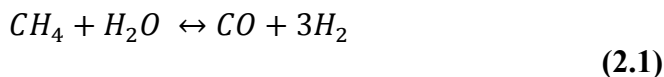
2.1.2 Steam Reforming

Come accennato in precedenza (1.5) la produzione di idrogeno attuale è basata sulla conversione di combustibili fossili.

Appare dunque logico, ai fini di utilizzare tecnologie consolidate, pensare di progettare il nostro impianto servendoci del processo più diffuso, al quale si deve la preponderante parte della produzione mondiale di idrogeno [33] e che risulta anche essere la tecnologia che comporta la minore produzione di CO₂ [34], ovvero lo Steam Reforming, che prende il nome dalla principale reazione chimica utilizzata.

Esso prevede che la carica di idrocarburi leggeri (quali ad esempio gas naturale, GPL o altri idrocarburi liquidi), opportunamente trattata, reagisca insieme a vapore acqueo per formare un gas di sintesi composto prevalentemente da idrogeno, monossido e biossido di carbonio.

Focalizziamo la nostra attenzione sulla reazione principale del processo, ovvero lo steam reforming del metano:



Si tratta di una reazione endotermica che richiede circa 206 kJ per mole di metano convertita e risulta favorita dalle alte temperature e basse pressioni, come dimostrano l'espressione analitica della costante di equilibrio e il suo andamento in funzione della temperatura:

$$K_{p,ref} = \frac{p_{H_2}^3 \cdot p_{CO}}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}} = \frac{x_{H_2} \cdot x_{CO}}{x_{CH_4} \cdot x_{H_2O}} \cdot p_{TOT}^2 = f(T) \quad (2.2)$$

$$K_p = e^{(30,42 - \frac{27106}{T})} \quad (2.3)$$

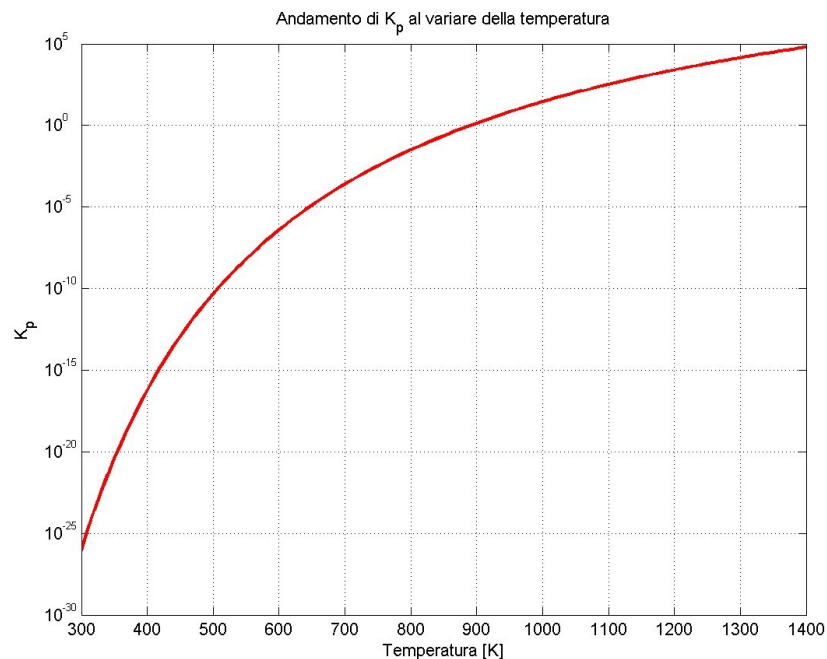


Figura 2.1. Influenza della temperatura sulla costante di equilibrio della reazione di reforming

Nelle applicazioni industriali il flusso viene scaldato a temperature comprese tra gli 800 e i 1200°C e la pressione all'interno del reattore viene mantenuta intorno ai 20 bar [35].

Per fornire il calore necessario sono possibili due soluzioni che differenziano le principali tipologie di reattori adottate.

Nel caso dell'Auto Thermal Reforming (ATR) parte della carica viene ossidata ad anidride carbonica, in tal modo tutto il flusso entrante nel reattore si porta ad una temperatura superiore a quella necessaria alla reazione che procederà su un apposito letto catalitico, sottraendo calore al flusso stesso.

L'ossidazione può avvenire sfruttando aria oppure ossigeno puro (al 95%). Nel primo caso si ha una perdita di rendimento generale dell'impianto a causa della presenza dell'azoto che si comporta come un inerte ma che deve comunque essere portato alle temperature necessarie al reforming. Oltre a ciò, l'utilizzo di aria comporta un maggiore flusso da trattare nei componenti successivi dell'impianto, nonché un maggior dispendio per la separazione dell'idrogeno nel caso in cui si voglia avere un prodotto ad elevata purezza, l'utilizzo di ATR ad aria è quindi diffuso solo nei processi

per la produzione di ammoniaca nei quali l'azoto dovrebbe comunque essere aggiunto in una fase successiva del processo.

Utilizzando ossigeno puro si evitano i problemi appena citati ma bisogna considerare l'elevato dispendio energetico richiesto per la produzione dello stesso da parte dell'Air Separator Unit (ASU).

Nel caso del Fired Tubular Reforming (FTR) il flusso di metano e vapore viene fatto passare attraverso dei tubi riempiti di catalizzatore, che vengono irraggiati esternamente da fiamme generate dalla combustione di metano o di gas di sintesi prelevato a valle del processo o da altri combustibili.

2.1.3 Torre solare

Come già accennato in precedenza, le tecnologie solari a concentrazione con l'utilizzo di torri solari sono idonee al raggiungimento di alte temperature (anche superiori a 1000°C), compatibilmente con i materiali utilizzati nel ricevitore.

Poiché la tecnologia del reforming prevede già, nella sua accezione tradizionale, l'utilizzo di materiali ad alte temperature si è pensato di utilizzare l'energia solare concentrata da un campo specchi per alimentare la reazione di reforming.

Diversi studi, hanno messo in luce la possibilità dello sfruttamento della fonte solare nei processi chimici endotermici ad alte o medie temperature scegliendo opportuni materiali in grado di resistere agli elevati stress e flussi termici tipici dei ricevitori solari [36].

Lo sfruttamento della tecnologia solare termodinamica inoltre, rappresenta il modo più efficiente di utilizzare una fonte rinnovabile per la produzione di idrogeno [37].

Si è scelto quindi di adottare un ricevitore a cavità, idoneo alle temperature necessarie al processo, posto sulla cima della torre.

All'interno dello stesso è posto un reattore costituito da una matrice ceramica contenente opportuni catalizzatori metallici resistenti alle alte temperature, che viene riscaldato dal flusso termico proveniente dal campo specchi.

2.1.4 Differenti modalità di funzionamento

Abbiamo già scritto di come l'aleatorietà della radiazione sia uno dei difetti principali dell'energia solare.

Tale variazione, in un impianto come il nostro nel quale il processo di reforming produce il combustibile che servirà ad azionare un ciclo di potenza, comporterebbe problemi molto importanti a tutti gli apparati che asserviscono all'impianto stesso tra i quali il blocco di potenza (che verrebbe sotto sfruttato) e i reattori per la rimozione della CO₂.

Per questo motivo l'impianto è stato progettato per ottenere condizioni di utilizzo simili ad un impianto tradizionale senza cattura, alternando il reforming alimentato dall'energia solare con un processo ATR tradizionale che ci permette di continuare ad alimentare il ciclo di potenza gli impianti per la rimozione della CO₂ anche in mancanza di una radiazione solare adeguata

2.2 Descrizione generale dell'impianto

Come accennato nel 2.1.4, l'impianto alterna (o talvolta unisce) l'utilizzo di due differenti modalità al fine di coniugare lo sfruttamento dell'energia solare e un funzionamento continuo per un tempo complessivo confrontabile con gli impianti tradizionali per la produzione di energia elettrica, che è stato quantificato in 7000 ore per anno.

A seconda che il reforming avvenga tramite ATR o con lo sfruttamento dell'energia solare cambieranno alcuni parametri di processo quali portate, apporti energetici, rendimenti e produzione di energia elettrica, ma tutti i componenti vengono comunque utilizzati.

Si riportano di seguito due figure rappresentative delle modalità di funzionamento cui seguirà la descrizione dei vari blocchi.

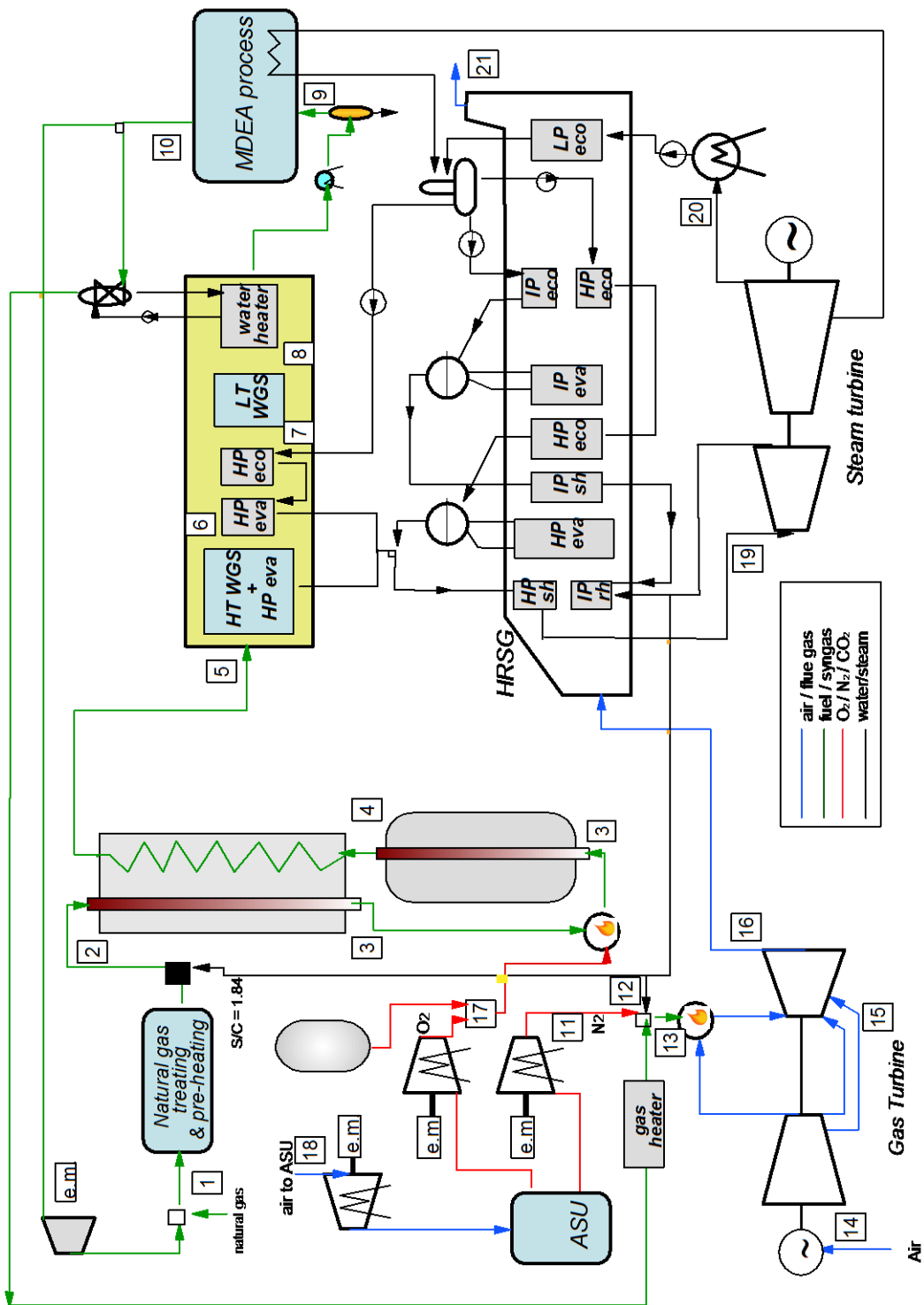


Figura 2.2. Schema impianto in modalità ATR

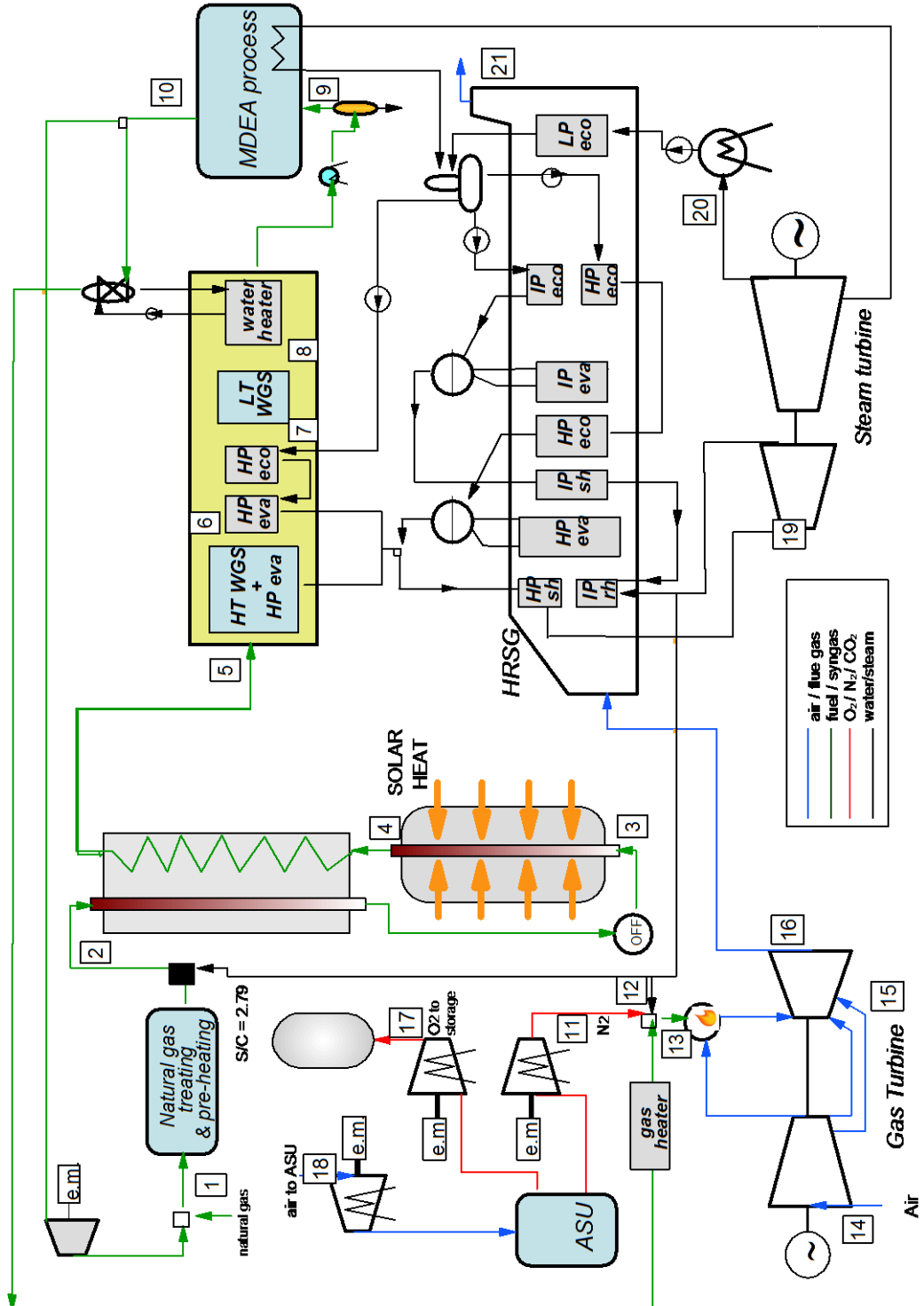


Figura 2.3. Schema impianto in modalità Solare

Nella Figura 2.2 è illustrato il funzionamento ATR senza energia solare, nella Figura 2.3 invece, viene raffigurata la modalità che utilizza l'apporto termico proveniente dal campo specchi.

In entrambe le figure sono riportati dei numeri che rappresentano punti particolarmente rappresentativi del processo che risultano altresì utili per confrontare le prestazioni nelle due modalità di utilizzo.

Le proprietà di tali punti sono espone nelle tabelle che verranno riportate nel capitolo successivo, nel quale verranno esposti i risultati della simulazione.

Nei paragrafi seguenti verranno descritti in dettaglio i principali componenti, corrispondenti ai vari blocchi presenti nelle figure e il campo solare dimensionato per fornire la necessaria potenza termica al reformer.

2.2.1 Idrodesolforazione e pre-riscaldamento

Il gas naturale proveniente dalla rete di distribuzione si trova, nelle condotte principali, ad una pressione di 40 bar e temperatura prossima a quella ambiente.

Prima di essere compresso per l'immissione alla rete il gas viene di solito trattato direttamente sul luogo di estrazione per evitare che lo zolfo, presente in composti quali H_2S (idrogeno solforato) e COS (solfo di carbonile) e altre impurità presenti possano danneggiare i compressori e le tubature della rete stessa.

Tuttavia, poiché i catalizzatori utilizzati nel processo di reforming sono particolarmente esposti a fenomeni di avvelenamento da zolfo, si ritiene necessario eseguire il processo di idrodesolforazione prima di ogni altra operazione sul gas.

In generale, non è noto un valore massimo ammissibile per la concentrazione di composti contenenti zolfo nel gas purificato, ma di solito, affinché i catalizzatori abbiano una durata operativa accettabile è necessario che tale valore non superi i 10 ppb (parts per billion) [35]

La desolforazione del gas naturale è un processo in due stadi. Il primo consiste nell'idrogenazione dei composti a base di zolfo e di cloro a formare H_2S e HCl . Ciò avviene mescolando alla carica in ingresso una piccola quantità di idrogeno prelevato a valle dei processi dopo la cattura della CO_2 fino ad avere un contenuto del 2% di H_2 nel gas in uscita dal mixer. A questo punto la carica viene scaldata fino a $300^\circ C$ e messa in

contatto con un catalizzatore di idrogenazione a base di Cobalto e Molibdeno o Nichel e Molibdeno.

Dopo l'idrogenazione il flusso raggiunge un reattore di adsorbimento contenente un allumina attivata (qualora siano presenti composti a base di cloro) e un letto di ossido di zinco ZnO che consente la rimozione dei composti solforati. [35]

Il gas caldo purificato a questo punto viene inviato ad uno scambiatore rigenerativo nel quale cede calore alla carica impura che viene inviata al reattore di idrogenazione, fino a portarsi ad una temperatura di 50°C. Del vapore di alta pressione viene utilizzato come ulteriore fonte energetica per permettere il raggiungimento dei 300°C alla carica da purificare.

A questo punto il gas purificato e raffreddato viene inviato ad un saturatore.

Poiché tale componente viene utilizzato più volte nell'impianto è bene spendere qualche parola in una breve descrizione dello stesso.

Il saturatore è un particolare scambiatore di massa e calore costituito da una camera che presenta nella parte superiore uno spruzzatore.

Il gas da saturare viene inserito dal basso mentre acqua ad alta temperatura viene iniettata dall'alto. Lungo il percorso il gas viene riscaldato dal flusso di acqua calda che in parte evapora cedendo calore e massa (sotto forma di vapore) al gas. In uscita, il flusso sarà quindi maggiore che all'ingresso e ad una maggiore temperatura. I parametri di funzionamento dipendono dalla pressione e dalla temperatura in ingresso del gas (dal quale dipende anche la pressione di ingresso dell'acqua).

2.2.2 Steam to Carbon

A questo punto la carica viene ulteriormente riscaldata utilizzando sempre vapore di alta pressione prelevato dall'evaporatore del generatore di vapore a recupero (Heat Recovery Steam Generator – HRSG) e miscelata con altro vapore (di media pressione) fino a raggiungere un rapporto Steam to Carbon (di seguito rapporto S/C) idoneo al processo di reforming.

Il rapporto S/C riveste una particolare importanza nel processo SMR in quanto la concentrazione di vapore influenza l'equilibrio chimico della reazione spostandolo verso i prodotti o i reagenti a seconda che questa aumenti o diminuisca. Esso risulta quindi una variabile importante con la quale regolare il processo, assieme alla temperatura nel reattore.

Dalla 2.2 si evince che a parità di temperatura, quindi di $K_{p.ref}$ un aumento di vapore tra i reagenti comporta un avanzamento della reazione.

Oltre alla chimica, bisogna considerare che il rapporto S/C avrà delle conseguenze anche dal punto di vista impiantistico. Un aumento dell'apporto di vapore infatti se da un lato migliora la conversione del metano dall'altro comporta una maggiore penalizzazione del ciclo a vapore a causa dei maggiori spillamenti necessari e un maggiore flusso da trattare nei componenti successivi al reattore di reforming tra cui i reattori WGS e il processo di rimozione della CO₂ dal syngas.

Nel nostro caso il calcolo dell'apporto di vapore è stato effettuato imponendo che all'uscita del reattore di reforming la concentrazione di vapore nel syngas fosse pari al 33% (v. punto 5 Figura 2.2 e Figura 2.3).

Tale valore è considerato un buon compromesso per ottenere un sufficiente avanzamento delle reazioni WGS unito ad una non eccessiva penalizzazione impiantistica dovuta ad un flusso troppo elevato (cfr. 2.2.5). Nella tabella seguente i valori del rapporto S/C nelle due modalità di utilizzo.

Tabella 2.1. Rapporto S/C

	Steam to Carbon Ratio
ATR mode	1,8363
Solar mode	2,7858

I valori nelle due modalità differiscono notevolmente, la principale causa di questa differenza è dovuta al fatto che, in modalità ATR, una buona quantità di vapore acqueo è prodotta dalla combustione del metano necessaria a fornire calore per la successiva reazione di reforming.

Inoltre l'influenza tra l'aumento del rapporto S/C e la percentuale di vapore presente nel syngas in entrata al WGS non è univoca.

Un aumento del rapporto S/C:

- comporta una maggiore quantità di vapore in ingresso al reattore di reforming che in parte si conserverà anche all'uscita
- maggior vapore comporta un maggior avanzamento della reazione di reforming, che può dunque portare ad una minore presenza dello stesso all'uscita.

2.2.3 Pre-reforming a scambio termico

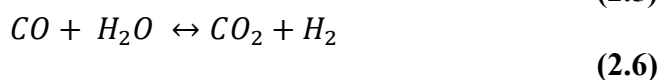
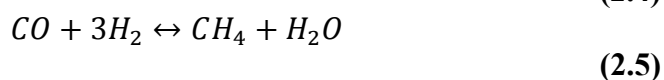
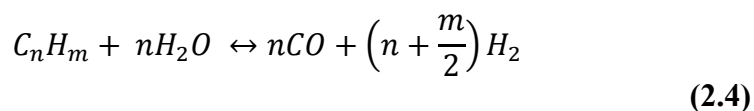
Il flusso di gas naturale purificato e vapore può quindi essere inviato al reattore di pre-reforming.

Il processo di pre-reforming è una fase molto importante nella produzione di gas di sintesi ad alto contenuto di idrogeno. Lo scopo di questa fase consiste principalmente nel compiere le reazioni di decomposizione di tutti i composti contenenti più di un atomo di carbonio che sono presenti, seppure in piccole quantità, anche nel gas naturale [38].

Esistono differenti tecnologie per il prereforming, la più diffusa è quella che prevede un reattore adiabatico nel quale la carica entra a temperature comprese tra i 350°C e i 550°C.

I catalizzatori utilizzati sono, in genere, a base di nichel o di altri metalli nobili e si presentano sotto forma di piccoli cilindri di diametro compreso tra i 3 e i 5 mm [35].

Le principali reazioni chimiche presenti nel reattore di prereforming sono le seguenti.



Nel caso in cui la carica sia costituita da idrocarburi pesanti come la naphtha, la prima delle reazioni indicate è esotermica, mentre se si prevede l'utilizzo di idrocarburi leggeri, come accade nel nostro impianto, le reazioni risulteranno debolmente endotermiche. [35] [38]

La seconda reazione indicata è detta di metanazione e costituisce l'inversa della reazione di reforming risulta quindi esotermica.

La terza reazione è quella di Water Gas Shift e risulta anch'essa debolmente esotermica.

Poiché nel nostro caso la carica in ingresso è costituita da gas naturale e la prima reazione è quella che riveste la maggiore importanza nel prereforming, il bilancio entalpico totale nel reattore sarà negativo ovvero necessitiamo di calore entrante, per questo motivo, la configurazione scelta prevede un prereformer a scambio termico.

Il calore viene fornito dal gas in uscita dal reformer che si trova ad una temperatura di 900°C che viene raffreddato fornendo l'energia necessaria alle reazioni e per ottenere un riscaldamento della carica in uscita fino al raggiungimento di una temperatura di 650°C alla quale seguirà l'entrata al reformer.

2.2.4 Reattore di reforming e ricevitore

Lo schema di un reattore ATR tradizionale è riportato nella Figura 2.4.

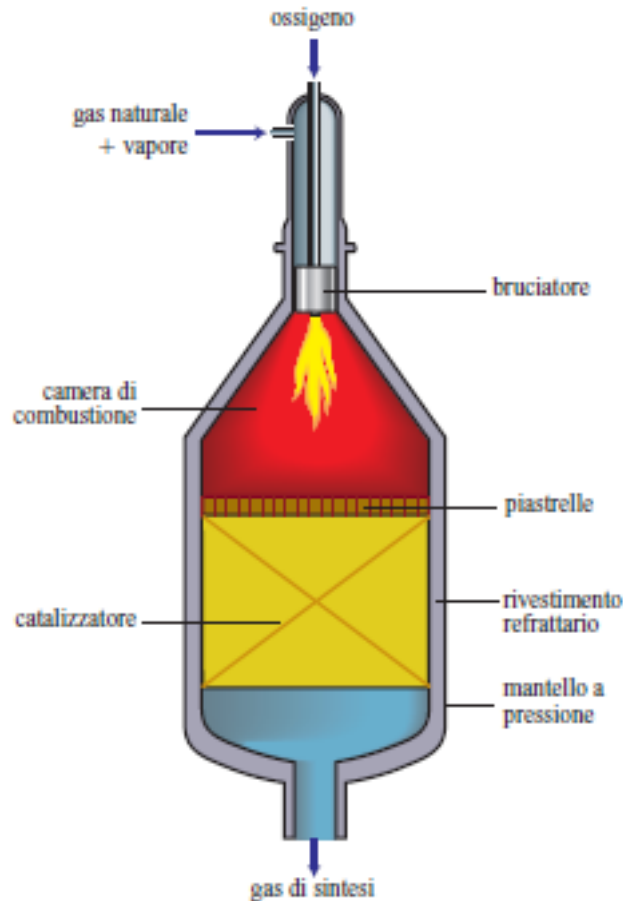


Figura 2.4. Reattore ATR [35]

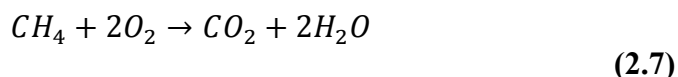
Esso è costituito essenzialmente da un recipiente adiabatico diviso in due parti:

- Nella parte superiore è presente un bruciatore che può funzionare con aria oppure ossigeno come comburente che porta il flusso ad una temperatura idonea;
- Nella parte inferiore è presente un letto reattivo di solito costituito da una matrice ceramica al cui interno sono presenti dei catalizzatori metallici (Rodio, Cobalto, leghe di Nichel-Magnesio-Allumina e altri metalli nobili) [39] [40] [35].

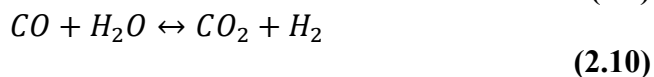
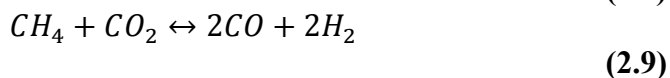
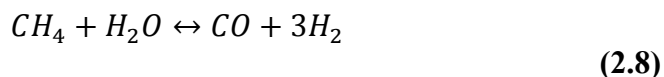
I vantaggi principali dell'ATR rispetto al processo FTR sono principalmente due:

- Bruciare parte del metano presente nel flusso che deve essere trattato consente di rimuovere la CO₂ generata senza la necessità di ulteriori impianti e senza dover miscelare i gas combustibili al syngas;
- Riduce il fenomeno del metal dusting ovvero della disgregazione del metallo dovuto alla sua carburazione [35].

Nel reattore avviene innanzitutto la reazione di combustione al bruciatore che può essere caratterizzata dalla presenza di aria oppure ossigeno (come nel nostro caso) come comburente:



Successivamente nella matrice ceramica avvengono le seguenti:



La reazione di reforming (2.8) è favorita dalle alte temperature e da basse pressioni come si evince dalla formula per il calcolo della costante di equilibrio (2.1) e dall'andamento della stessa al variare della temperatura (Figura 2.1), anche la reazione di metanazione inversa (2.8) risulta endotermica ($\Delta H_{298K} = -247$ kJ/mol) e risulta favorita nelle medesime condizioni.

La terza reazione è quella di Water Gas Shift che invece è leggermente esotermica ($\Delta H_{298K} = +41$ kJ/mol) e può quindi avvenire in senso opposto a quello indicato.

Nei processi industriali correnti le temperature della carica sono comprese tra gli 800 e i 1200°C e la pressione si aggira attorno ai 20 bar [35].

Per quanto riguarda l'impianto oggetto della tesi è stato necessario coniugare la presenza di componenti tradizionali del processo, quali bruciatore e matrice ceramica con l'esigenza dello sfruttamento dell'energia solare.

E' stata scelta quindi una configurazione a lungo studiata dal DLR (Deutsches Zentrum fur Luft und Raumfahrt) [41] che prevede una matrice ceramica posta all'interno di un ricevitore a cavità.

Questo tipo di sistema ricevitore-reattore è stato messo appunto principalmente per due differenti progetti di ricerca il REFOS e il SOLREF.

Il primo riguardava l'integrazione dell'energia solare in cicli combinati, cui spesso ci si riferisce con l'acronimo ISCC (Integrated Solar Combined Cycle) e che prevedeva il preriscaldamento dell'aria comburente prima dell'ingresso in camera di combustione fino a temperature superiori agli 800°C [42].

Il secondo, più simile al nostro scopo, riguardava lo studio di un reattore solare ad alta temperatura per il reforming del metano utilizzabile per la produzione di idrogeno o per combustibili di sintesi a basso contenuto di carbonio. [43]

In entrambi i casi, la matrice (Catalytic Ceramic Absorber in Figura 2.5) viene riscaldata dal flusso solare incidente sul campo di eliostati e convogliato dal ricevitore, la temperatura raggiunta può essere molto elevata e può essere controllata agendo sulla portata di flusso da riformare (Inlet/Outlet) che raffredda il reattore sia per convezione che a causa del progredire della reazione di reforming.

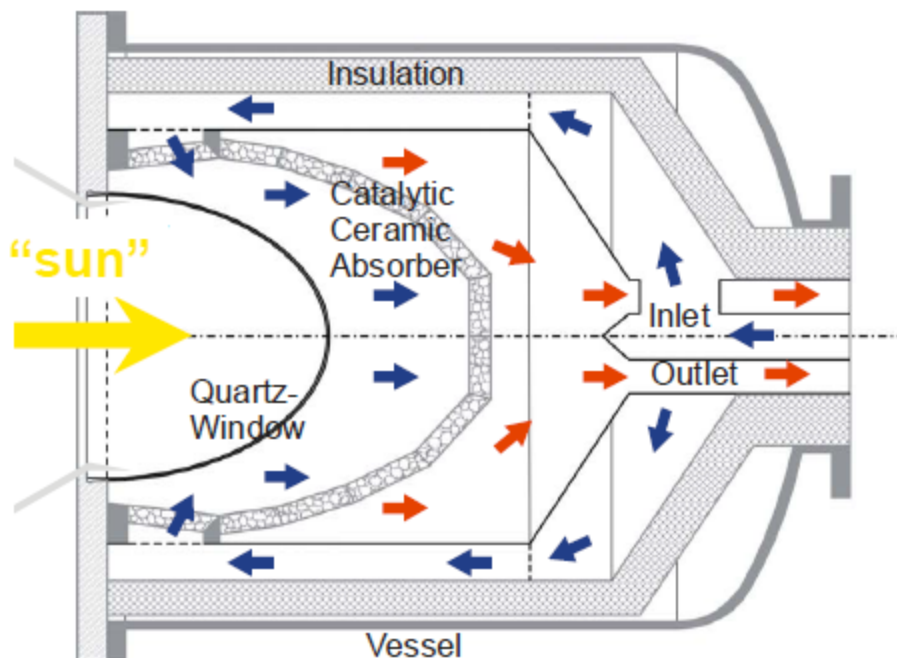


Figura 2.5. Schema del reattore di reforming [43]

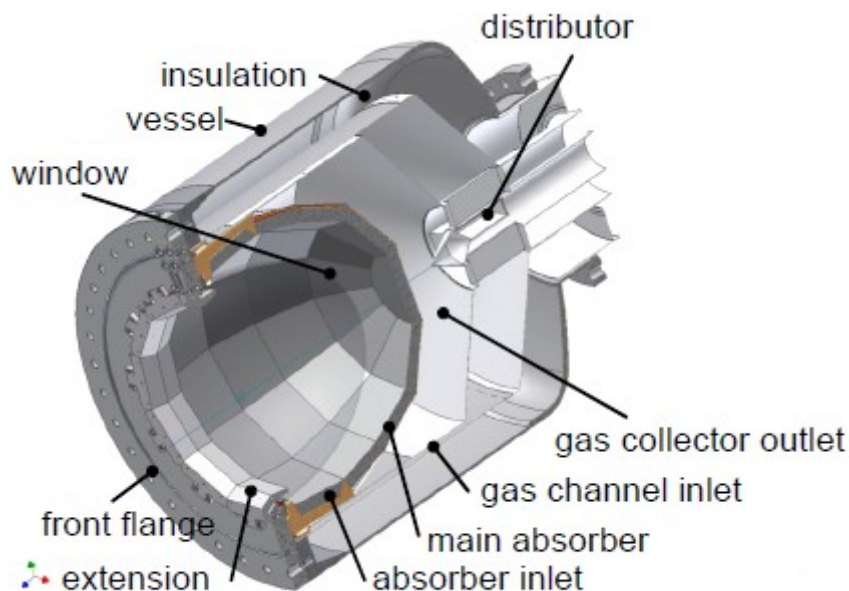


Figura 2.6. Modello 3D del reformer [43]

Dalle Figura 2.5 e Figura 2.6 è possibile notare la matrice ceramica e la zona nella quale è presente la radiazione solare concentrata che la riscalda, è inoltre indicato il percorso della carica da riformare e del flusso in uscita.

In modalità ATR, il funzionamento del reattore non cambia in maniera sostanziale.

Qualora non sia presente la fonte solare infatti, verrà attivato un bruciatore posto a monte del reattore, facendo in modo che la carica arrivi alla matrice a temperature idonee alla reazione.

Tabella 2.2. Dati del reattore SOLREF [43]

SOLREF project	
Potenza Termica	400 kW
Pressione	20 bar
Temperatura	900°C

A differenza del SOLREF (confronta Tabella 2.2) la pressione alla quale si troverà il reattore dell'impianto oggetto della tesi sarà sensibilmente superiore (circa 36 bar).

Tale scelta è stata adottata in quanto risulterebbe sconveniente laminare il metano in ingresso (proveniente da un gasdotto a 40 bar) fino a pressioni dell'ordine dei 20 bar, per poi ricomprimere il syngas costituito da una portata nettamente superiore fino alle pressioni idonee alla sua ammissione in camera di combustione.

Nel nostro caso, quindi, il flusso incontrerà progressivamente diverse perdite di carico, la più importante delle quali proprio nel reformer a causa dell'attraversamento della matrice ceramica [44], ma arriverà all'immissione in camera di combustione a pressioni sufficienti, senza necessitare di una ricompressione.

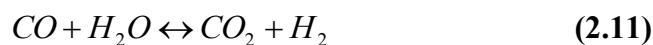
Si può notare che la potenza termica prevista dal reattore sviluppato SOLREF è nettamente inferiore a quella che servirà all'impianto oggetto della tesi (dell'ordine del centinaio di MW) ma ciò è dovuto semplicemente al fatto che, al momento, è stato realizzato solamente un reattore di prova con le caratteristiche sopra riportate che ha dato buoni risultati. Ulteriori sviluppi del progetto prevedono tuttavia la costruzione di reattori sempre più grandi idonei all'utilizzo in impianti di taglia industriale [43].

Infine, la temperatura di uscita del gas dal reattore di reforming coincide, nell'impianto ATR-Solare con quella prevista dal prototipo del SOLREF.

2.2.5 Water Gas Shift

Dopo essere passato nel reattore di reforming, il syngas viene trattato ulteriormente per aumentare la percentuale di idrogeno presente in esso a scapito del monossido di carbonio.

Ciò avviene tramite la reazione di Water Gas Shift (WGS):



Tale reazione è leggermente esotermica (41,1 kJ/mol di CO) e il suo avanzamento viene solitamente diviso in due differenti passaggi:

- HT-WGS: ad alta temperatura (350°C)
- LT-WGS: bassa temperatura dopo un raffreddamento (circa 200°C)

La ragione di tale divisione consiste essenzialmente nel fatto che, mentre la costante di equilibrio della reazione aumenta il suo valore col diminuire della temperatura (vedi Figura 2.7) , i catalizzatori utilizzati (a base di ossidi di Ferro, alluminio, Cromo e Zinco) risultano più efficienti a

temperature più elevate, si cerca quindi, con un processo a più stadi di ottenere una buona conversione senza eccedere nella dimensione del reattore [45].

L'avanzamento di questa reazione rappresenta un obiettivo primario da perseguire negli impianti per la decarbonizzazione del combustibile in quanto, proprio in questo processo, il monossido di carbonio prodotto in elevate quantità nel reformer viene convertito ad anidride carbonica che, può essere rimossa successivamente con i tipici processi di Acid Gas Removal (AGR) [46]. Il CO non convertito infatti è destinato a rimanere nel syngas fino alla combustione e comporterà quindi l'immissione di CO₂ in atmosfera.

Il rapporto S/DG (Steam/Dry Gas) rappresenta anch'esso un parametro molto importante per il buon avanzamento della reazione, i valori usuali sono compresi tra lo 0,25 e 0,3 [46].

Nel nostro caso, come già scritto in 2.2.2 in entrata avremo un rapporto S/C pari al 33 %. Tale rapporto è stato scelto come buon compromesso per ottenere un buon avanzamento del reforming (che nel nostro caso si svolge a temperatura leggermente inferiore rispetto ai processi standard che prevedono temperature intorno ai 1000-1050°C) sacrificando un po' la potenza ottenibile dal ciclo a vapore, ma migliorando la conversione anche nei reattori di WGS.

Tale valore del rapporto S/C risulta inoltre in linea con i valori del rapporto S/DG riscontrati in letteratura. Teoricamente, diminuendo il rapporto S/C si potrebbe andare incontro a miglioramenti del rendimento a causa della maggiore potenza ottenibile dal ciclo a vapore, ma si potrebbero verificare problemi di carburazione dei catalizzatori nei reattori di WGS che comporterebbero la catalisi di reazioni tipiche dei cicli Fischer-Tropsch con l'indesiderata produzione di idrocarburi superiori.

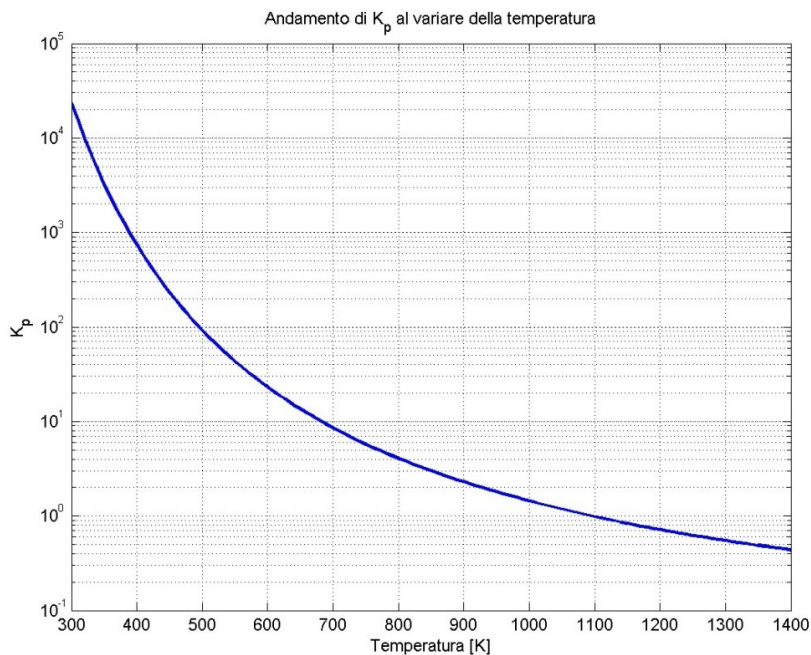


Figura 2.7. Andamento della costante di equilibrio della reazione di WGS al variare della temperatura

2.2.6 Rimozione della CO_2

Negli anni sono state sviluppate diverse tecnologie per la rimozione dei gas acidi (AGR – Acid Gas Removal).

La principale suddivisione tra le tipologie esistenti consiste in:

- Assorbimento fisico (Selexol, Rectisol)
- Assorbimento chimico (MDEA, DEA, MEA)
- Adsorbimento (PSA)

I processi che prevedono l'assorbimento richiedono la presenza di un reattore contenente una soluzione di acqua e un opportuna molecola all'interno del quale viene fatto gorgogliare il flusso da depurare.

La soluzione avrà quindi una capacità di rimozione che diminuisce nel tempo, all'aumentare della quantità di gas trattato e dovrà quindi periodicamente essere rigenerata secondo differenti modalità proprie della tecnologia utilizzata.

Nel caso dell'assorbimento fisico le molecole utilizzate per formare la soluzione possono essere glicole polietilenico o etere dimetile [47].

Esse sono in grado di formare dei legami fisici (interazioni di Van der Waals) con i gas acidi presenti nel gas. Questi legami risultano piuttosto deboli e la rigenerazione della soluzione risulta estremamente poco dispendiosa dal punto di vista energetico ($<0,8$ MJ/kg CO₂ catturata) [48]. Tuttavia, proprio a causa della loro natura, i legami si formano solo se gli elementi acidi presenti nella corrente da purificare si trovano ad un'elevata pressione parziale, il che rende questa soluzione poco idonea all'applicazione in impianti per il reforming.

L'elevato rapporto H/C che caratterizza il gas naturale, infatti comporta che nel syngas, la pressione parziale della CO₂ nel flusso da trattare risulti relativamente bassa, se ad esempio confrontata con il valore ottenuto in un processo di gassificazione del carbone.

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

Sono disponibili diverse soluzioni per l'assorbimento chimico basate su differenti molecole, un elenco è mostrato nella tabella seguente.

Tabella 2.3. Nomi commerciali e solventi impiegati nell'assorbimento chimico [47]

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

Il reattore AGR consiste in un recipiente in pressione nel quale una soluzione di acqua e ammine (la cui concentrazione dipende dal tipo di

solvente scelto) viene iniettata dall'alto in controcorrente al flusso gassoso che invece percorre il reattore dal basso verso l'alto.

Sul fondo del reattore si accumulerà la soluzione ricca di composti formati dall'interazione tra ammine e gas acidi che dovrà essere rigenerata per poi essere re-immessa nel reattore.

La scelta del solvente viene in genere fatta cercando di evitare i comuni problemi che l'assorbimento chimico presenta.

I composti formati dalle ammine con i gas acidi risultano corrosivi per i metalli di cui in genere sono costituiti reattori e condotte, per questo motivo esistono dei limiti di concentrazione del solvente che, ovviamente, a parità di gas da trattare, influenzeranno la quantità di soluzione necessaria e quindi il dispendio energetico per la rigenerazione.

Tabella 2.4. Concentrazioni per assorbimento chimico [49]

Solvente	Concentrazione utilizzata
MEA	25-32%
DEA	20-25%
MDEA	30-55%
GDA	50%

Tabella 2.5. Energia per la rigenerazione di alcuni solventi [50]

Solvente	Energia necessaria per la rigenerazione (MJ/kmol CO₂)
MEA	210
MEA con inibitori della corrosione	93-140
Carbonato di potassio con additivi	62-107
MDEA con additivi	40-60

Alla luce di quanto riportato il processo preso in considerazione nell'impianto sarà quello che utilizza la MDEA.

A tal proposito, si riporta nella Figura 2.8 uno schema del processo di rigenerazione utilizzato.

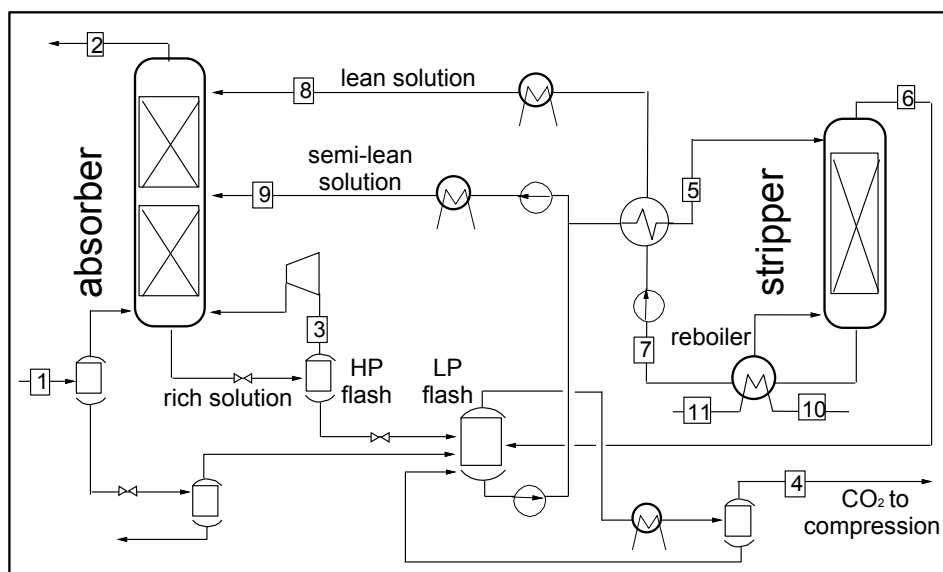


Figura 2.8. Schema del processo di rigenerazione della soluzione MDEA [51]

La soluzione ricca di composti acidi viene raccolta dal fondo del reattore di assorbimento e inviata ad un reattore di flash che permette la separazione dell'idrogeno che viene rimandato all'assorbitore dopo una ricompressione (3). Successivamente il flusso viene inviato ad un secondo reattore di flash nel quale la pressione si riduce fino a circa 1,1 bar. A questo punto parte del flusso (indicato come semi-lean solution) viene inviato (anche se solo in parte rigenerato) all'assorbitore mentre il restante viene inviato allo stripper dove viene rigenerato da una corrente di vapore prodotta dall'ebollizione della soluzione stessa.

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

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

La CO₂ ottenuta durante la rigenerazione si trova ad una purezza di circa il 99% e non ha bisogno di essere trattata ulteriormente ma può essere inviata ad un compressore interrefrigerato (nel nostro caso a 5 stadi) che la porta a 90 bar e, dopo la liquefazione viene pompata fino a 150 bar fino al luogo di stoccaggio previsto [51].

I sistemi PSA (Pressure Swing Adsorption) vengono posti a valle dei sistemi sopra descritti qualora si voglia ottenere un idrogeno di

elevatissima purezza (fino al 99,999%) idoneo ad essere utilizzato in particolari celle a combustibile.

Il sistema si basa su materiali quali zeoliti, gel di silice o allumina che riescono a formare legami fisici o chimici con determinate specie presenti nella carica da purificare.

L'adsorbimento fisico è il più usato, in quanto comporta una maggiore semplicità nella rigenerazione del letto adsorbente che avviene portando il letto stesso ad una pressione inferiore a quella di esercizio, in questo modo si arriva alla dissoluzione dei deboli legami fisici instaurati.

Poiché l'impianto oggetto della tesi prevede l'utilizzo di idrogeno come combustibile di una turbina a gas, si è ritenuta non necessaria l'introduzione di un sistema PSA, per cui dopo la separazione della CO₂ nel processo MDEA, il syngas è pronto per essere mandato in camera di combustione previa un'opportuna diluizione la cui necessità verrà esplicitata in seguito.

2.2.7 Blocco di Potenza

Il blocco di Potenza è basato su una turbina a gas di classe F, abbinata ad una caldaia a recupero a due livelli di pressione più re-heater (rispettivamente a 130, 4 e 40 bar) avente pressione di condensazione pari a 0,048 bar.

Il flusso di gas di scarico della turbina (665 kg/s) viene mantenuto costante in entrambe le modalità di utilizzo dell'impianto regolando di conseguenza tutti gli altri flussi previsti nel processo di reforming.

La potenza del ciclo a vapore sarà prevedibilmente ridotta rispetto ad un ciclo combinato tradizionale a causa dell'elevato numero di spillamenti necessari a far fronte alle richieste di vapore nella parte chimica dell'impianto, nella quale esso viene utilizzato sia come fonte di calore negli scambiatori che come gas di processo nel reforming vero e proprio oltre che per la diluizione del combustibile prima dell'immissione in camera.

2.3 Dimensionamento del campo solare

Un campo solare è costituito da un insieme di specchi mobili, chiamati eliostati, che hanno il compito di riflettere la radiazione solare su un

ricevitore posto in cima ad una torre. Il sistema di controllo del tracking (ovvero del movimento degli eliostati) costituisce una parte importante dell'impianto, il suo obiettivo è principalmente quello di orientare gli specchi in modo che la riflessione avvenga sempre correttamente. Oltre a ciò il sistema deve essere capace di portare gli eliostati in condizione di de-focus durante transitori, passaggi di banchi nuvolosi o per prevenire danneggiamenti della torre o del ricevitore [52] [53].

2.3.1 Problematiche del dimensionamento

Il dimensionamento del campo specchi comporta un elevato numero di problematiche relative sia alle caratteristiche del singolo specchio che alla configurazione del campo e all'interazione tra i vari eliostati.

I principali problemi correlati al singolo componente si hanno:

- errori microscopici dovuti al processo di fabbricazione;
- errori macroscopici dovuti al posizionamento e al montaggio degli elementi che costituiscono l'eliostato.

Essi comportano uno scostamento tra la direzione normale alla superficie di riferimento che rappresenta lo specchio e la direzione normale reale nella quale viene riflessa la radiazione incidente.

Oltre a ciò bisogna considerare i raggi provenienti dal sole non sono completamente collimati ma sono sottesi ad un angolo solido di circa 32' che, seppur piccolo comporta che la riflessione non avverrà su un punto ma su una superficie avente lo stesso angolo solido della fonte rispetto alla specchio.

Inoltre, a causa dei fenomeni di interazione con le particelle in atmosfera, la radiazione solare non è quella che si avrebbe da un corpo nero ideale ma risulta attenuata alle estremità.

Gli effetti di questi due fenomeni sono illustrati nella Figura 2.9.

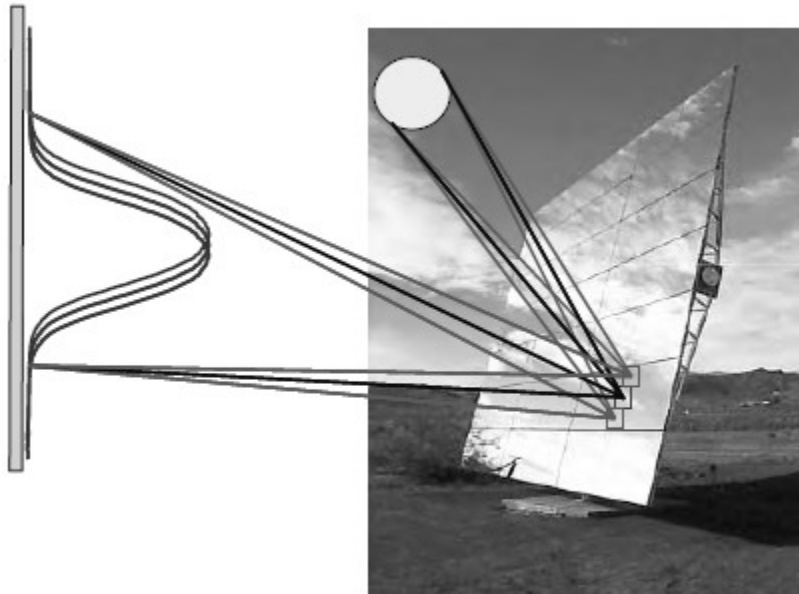


Figura 2.9. Errori di riflessione dovuti alla dimensione del sole e all'interazione con l'atmosfera

Per quanto riguarda l'interazione tra gli specchi, il loro posizionamento e il sole si possono elencare le seguenti problematiche (confronta Figura 2.10):

- Effetto coseno (cosine loss): la potenza riflessa è funzione del coseno dell'angolo tra la normale allo specchio e il sole. Tale effetto comporta che, in base alla posizione del sole rispetto all'orizzonte e alla conseguente orientazione degli eliostati vari la quantità di energia che può essere inviata al ricevitore;
- Bloccaggio (blocking): dovuta alla presenza di uno specchio che occupa in parte la traiettoria dei raggi riflessi diretti verso il ricevitore;
- Ombreggiamento (shadowing): parte di un eliostato si trova all'ombra di un altro elemento (che può essere costituito da un altro eliostato o dalla stessa torre);
- Riflettività dello specchio (reflectivity): è il rapporto tra l'energia riflessa e quella incidente sullo specchio che in parte viene assorbita dallo stesso, varia al variare della lunghezza d'onda ed è influenzata dalla pulizia degli eliostati;
- Trasmissione atmosferica (atmospheric attenuation): parte dell'energia riflessa viene assorbita dall'atmosfera lungo il percorso dall'eliostato al ricevitore (vedi Figura 2.11);

- Perdita al ricevitore: dovuta al fatto che la radiazione incidente non viene concentrata su un punto ma su una superficie più o meno vasta. Parte della radiazione riflessa può non essere assorbita dal ricevitore che, ovviamente ha una grandezza finita, compromesso tra la limitazione delle dispersioni termiche (che aumentano con la dimensione) e la limitazione dell'effetto appena descritto.

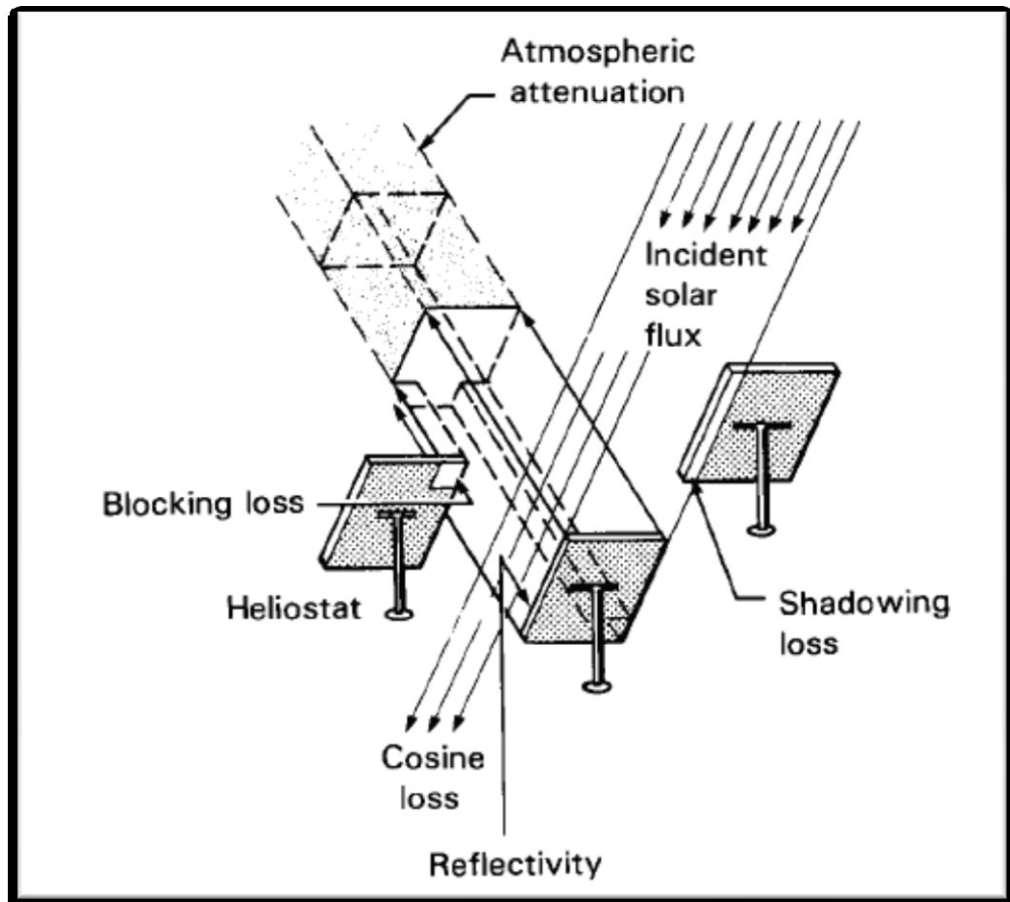


Figura 2.10. Perdite ottiche del campo

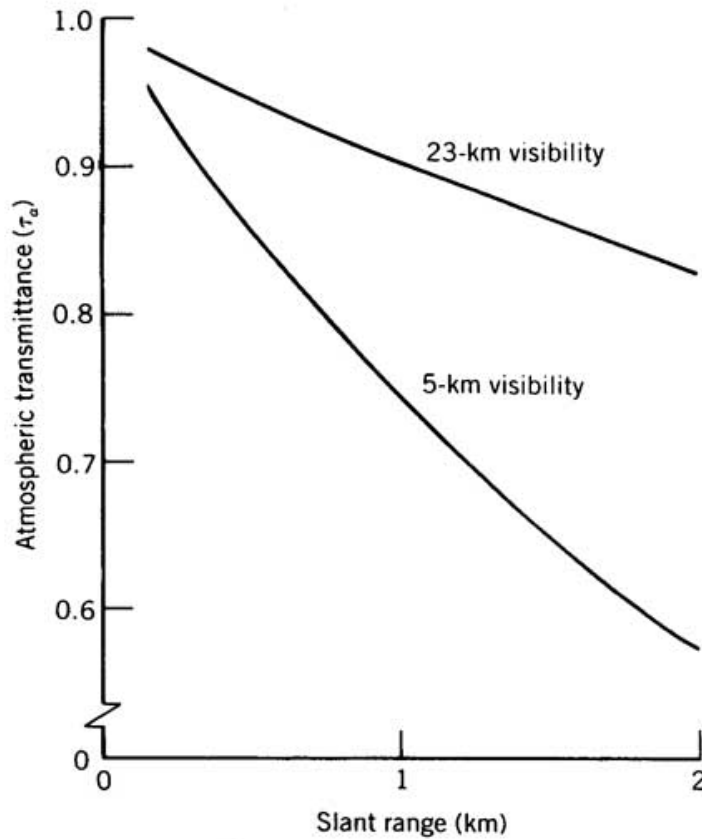


Figura 2.11. Trasmittanza atmosferica al variare della distanza, per atmosfera limpida o con foschia

2.3.2 Layout del campo

Il campo degli eliostati è uno dei componenti più importanti di un impianto a concentrazione con torre e il suo costo costituisce una parte importante dell'investimento necessario per la costruzione dell'impianto stesso [54].

Nel nostro caso avendo sulla torre un ricevitore a cavità è necessario adottare una configurazione che preveda gli specchi solamente da un lato della torre, in un settore di apertura di circa 120° .

Tale configurazione, prevede, nel caso in cui la località scelta si trovi nell'emisfero boreale che gli specchi vengano posti a nord della torre. In questo modo si minimizza l'effetto coseno in quanto il sole nelle ore centrali del giorno (ovvero quando sarà più alto rispetto all'orizzonte) si troverà a sud.



Figura 2.12. Tipica configurazione con specchi a nord della torre

La disposizione dei singoli eliostati viene determinata sulla base di un compromesso tra l'ottimizzazione dei costi e delle prestazioni, tra loro in contrasto.

Ad esempio per ridurre gli effetti di bloccaggio e ombreggiamento è necessario disporre gli specchi ad una distanza maggiore, ma ciò comporta una diminuzione dell'efficienza ottica (vedi Figura 2.13) ed un aumento della superficie di terreno impiegata con conseguente ricaduta sul costo di investimento dell'impianto.

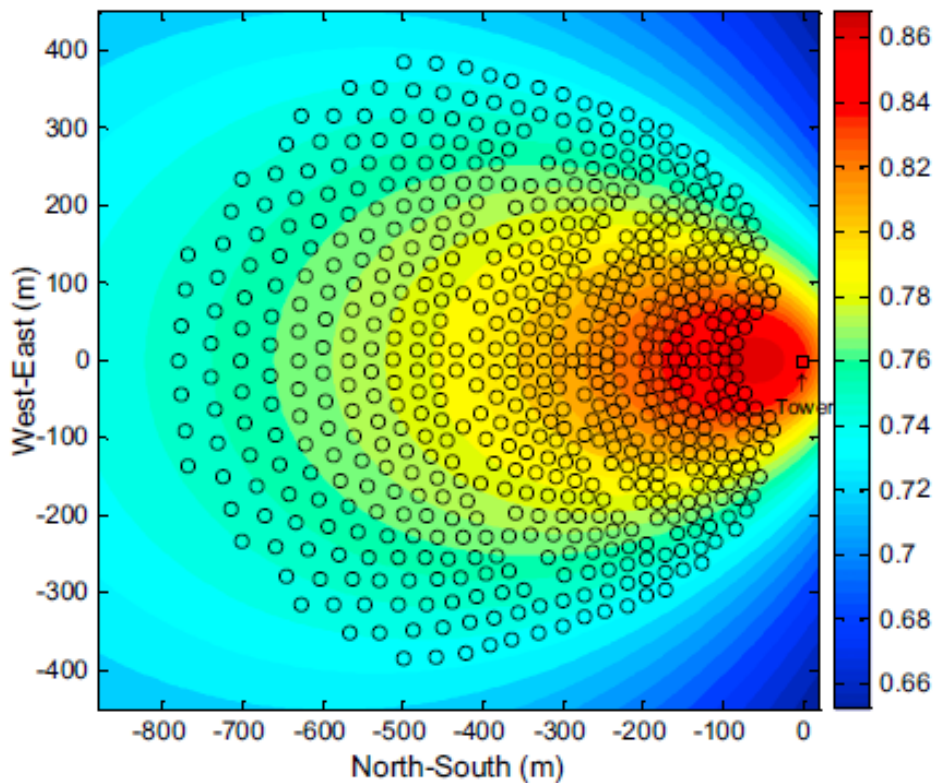


Figura 2.13. Efficienza ottica del campo dell'impianto PS10 in base alla disposizione degli eliostati [54]

A partire dagli anni '80 del secolo scorso sono stati sviluppati diversi software e algoritmi di calcolo che permettono di determinare la configurazione ottimale del campo sulla base dei parametri economici e ambientali. Il software utilizzato per il calcolo svolto nell'ambito di questo progetto è basato sul DELSOL3 [55] versione aggiornata di uno dei primi algoritmi sviluppati dai SANDIA National Laboratories [56].

2.3.3 Parametri di prestazione di un impianto con torre solare

E' possibile definire numerosi parametri di prestazione di un impianto solare. Per quanto riguarda gli impianti a concentrazione risultano particolarmente utili quei parametri che mettano in luce la capacità del campo di eliostati di riflettere la maggior parte della radiazione incidente, così come è importante capire quanta dell'energia convogliata sul ricevitore riesca ad entrare nell'impianto [57].

Si definisce Field Optical Efficiency (FOE):

$$FOE = \frac{\textit{Incident Power on Receiver}}{\textit{Incident Power on field}} \quad (2.12)$$

Che quantifica la capacità del campo di re-indirizzare la radiazione solare incidente sul ricevitore e tiene conto degli effetti riportati in 2.3.1.

Tale parametro può anche essere riferito ad un periodo di esercizio dell'impianto (ad esempio un anno) e includerà al suo interno anche perdite dovute a eventuali periodi di non funzionamento (disponibilità del campo) allo sporcamento delle superfici riflettenti e all'effetto coseno.

Si definisce quindi efficienza del campo o HFE (Heliostat Field Efficiency) come:

$$HFE = \frac{\textit{Total Incident Energy on receiver}}{\textit{Total Incident Energy on field}} \quad (2.13)$$

In entrambi i casi il denominatore è facilmente calcolabile a partire dalla DNI locale e dalle dimensioni e numero degli specchi.

$$\textit{Incident Power on Field} = \textit{Heliostat number} \times \textit{Heliostat surface} \times \textit{DNI} \quad (2.14)$$

Un'altra perdita importante negli impianti a torre è localizzata nel ricevitore che, trovandosi ad alta temperatura, genera delle inevitabili dispersioni termiche che vengono espresse tramite un rendimento:

$$\textit{Receiver Thermal Efficiency} = \frac{\textit{Thermal Power to plant}}{\textit{Thermal power on receiver}} \quad (2.15)$$

2.3.4 Descrizione del software SAM

Per il dimensionamento del campo solare è stato utilizzato il System Advisor Model (S.A.M.), un software freeware sviluppato dal National

Renewable Energy Laboratory (NREL), un ente governativo statunitense e liberamente scaricabile al sito <http://sam.nrel.gov/>.

Il programma opera il dimensionamento di impianti per la produzione di energia ed è particolarmente adatto alla modellazione di impianti che prevedano lo sfruttamento delle energie rinnovabili e, in particolar modo quella solare nelle tecnologie fotovoltaica e CSP.

Il software, per portare a termine il dimensionamento di torre e campo, riceve in input una considerevole mole di dati riguardanti:

- Dati meteorologici della località prescelta (comprendenti i valori orari di DNI, umidità, vento...)
- Dimensione e proprietà ottiche degli specchi;
- Dimensioni massime di torre e ricevitore
- Tipologia di ricevitore
- Temperature del fluido termovettore (o del vapore nel caso DSG) in ingresso e uscita dal ricevitore;
- Potenza elettrica desiderata in uscita
- Dimensionamento delle riserve di Fluido caldo (in caso di utilizzo di impianto a Sali fusi)
- Parametri economici sui quali si basa l'ottimizzazione del campo specchi

Una volta dimensionato il campo specchi, sfruttando il codice DELSOL3 (sulla base della potenza richiesta, e dei parametri ottici ed economici) è possibile avviare una simulazione che fornisce in output un'enorme mole di dati relativi a numerosi parametri dell'impianto che vengono forniti per tutte le ore dell'anno.

Tra i parametri forniti, quelli più utili al nostro scopo sono:

- Energia termica totale annuale media incidente sul campo;
- Energia termica annuale media incidente sul ricevitore;
- Energia termica annuale media in uscita dal ricevitore.

Utilizzando tali dati è stato possibile calcolare i parametri di prestazione del campo e verificare che il campo a dimensionamento effettuato fosse in grado di erogare tutta l'energia necessaria per il funzionamento in modalità solare dell'impianto lungo un periodo di tempo di un anno.

2.4 Utilizzo dell'idrogeno nelle turbine a gas

Nel campo della produzione di energia l'idrogeno può essere utilizzato nelle celle a combustibile [58] (se ad alta purezza), o attraverso una combustione.

Bisogna considerare, che la temperatura adiabatica di fiamma dell'idrogeno, strettamente legata alla quantità di calore estraibile dalla sua ossidazione completa, risulta superiore a quella di tutti gli idrocarburi.

Oltre a ciò i limiti di infiammabilità dell'idrogeno in aria sono di gran lunga più ampi rispetto a quelli degli altri combustibili.

Ciò rende necessario modificare gli impianti esistenti affinché l'utilizzo del nuovo combustibile non ne comprometta l'integrità.

Tabella 2.6. Confronto proprietà idrogeno e metano [59]

	Idrogeno	Metano
Temperatura adiabatica di fiamma [K]	2380	2227
Limiti di infiammabilità in aria in vol.	4-75 %	5-15 %
Potere calorifico inferiore [MJ/kg]	120,01	50,04

In particolare, per assicurare temperature compatibili con la resistenza strutturale dei materiali usati (Figura 2.14), evitare pericolosi ritorni di fiamma dovuti all'aumentato campo di infiammabilità e contenere le emissioni di NO_x (Figura 2.15) è necessario diluire il combustibile con elementi inerti quali vapor d'acqua o azoto.

Nelle figure seguenti si riportano le variazioni di temperatura adiabatica di fiamma, portata volumetrica, salto entalpico disponibile in turbina e produzione di NO_x al variare della portata di diluente introdotta in camera di combustione.

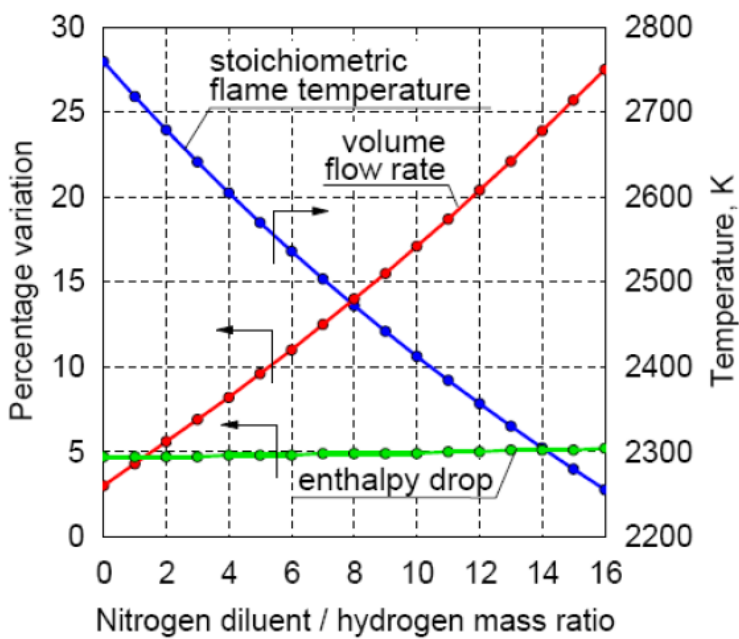
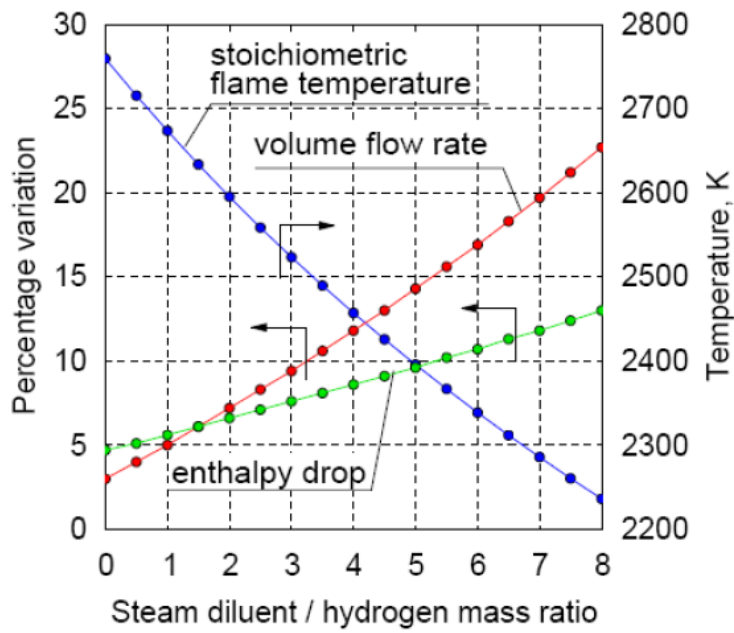


Figura 2.14. Influenza della diluizione con azoto e vapore sulla temperatura adiabatica di fiamma, salto entalpico disponibile e portata volumetrica in una turbina a gas

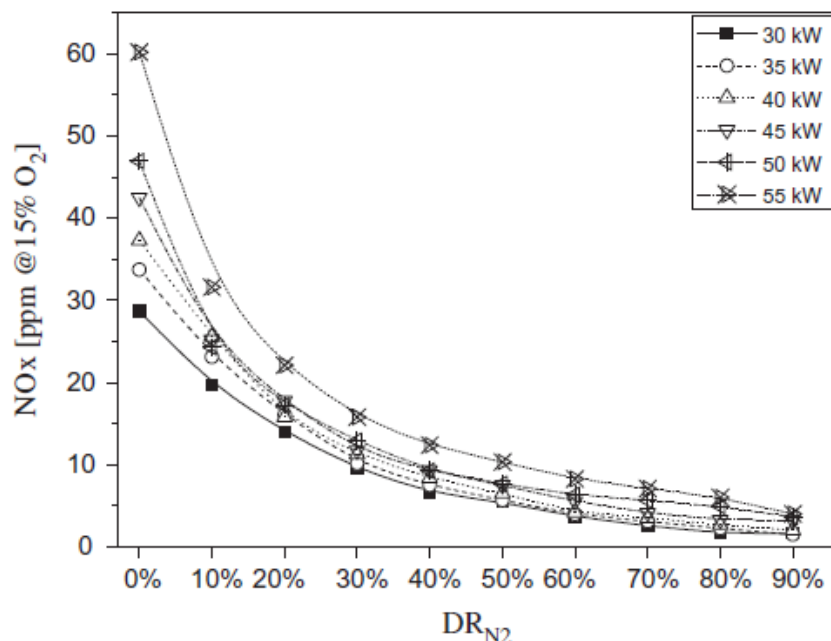


Figura 2.15. Riduzione dell'emissione di NOx al variare della diluizione con azoto per differenti Thermal Input [60]

Considerando tutto ciò, le turbine a gas appaiono, tra le tecnologie convenzionali, quella che necessita di minori modifiche per poter essere adattata all'utilizzo dell'idrogeno.

Innanzitutto, essendo progettate per l'utilizzo di un combustibile gassoso non saranno necessarie, eccessive modifiche al combustore tranne quelle necessarie a gestire una maggiore portata dovuta alla diluizione.

Una maggiore portata di combustibile, a parità di altre condizioni, comporta un aumento di pressione in camera di combustione che influisce sul lavoro del compressore e una maggiore portata in ingresso alla turbina.

Qualora il compressore non potesse lavorare ad un maggiore rapporto di compressione rispetto alle condizioni usuali si rende necessario compensare tale fenomeno agendo sulle VGV (Variable Guide Vanes) all'ingresso del compressore per diminuire la portata e mantenere i parametri di funzionamento a livelli simili a quelli ottenibili con il metano.

In tal modo inoltre aumenta il rendimento del ciclo a gas in quanto a fronte di un minor lavoro richiesto dal compressore (a causa della minore portata lavorata a pari rapporto di compressione) risulta maggiore il lavoro estraibile dalla turbina. Le due configurazioni appena citate sono rappresentate dai punti B e C della Figura 2.16, A rappresenta invece la condizione di funzionamento di progetto.

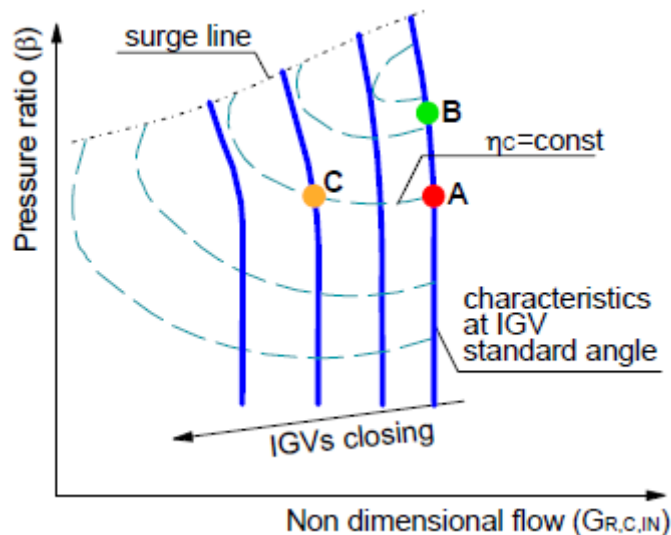


Figura 2.16. Adattabilità del compressore di un Turbogas per l'utilizzo di idrogeno come combustibile [61]

A questi problemi si può comunque far fronte senza particolari difficoltà, in particolare, per quanto riguarda la diluizione del combustibile, se la turbina a gas viene scelta per far parte di un impianto a ciclo combinato integrato ad un processo di gassificazione o reforming, saranno disponibili notevoli quantità di diluenti (azoto dall'ASU e/o vapore dal generatore a recupero).

Quanto scritto finora, naturalmente, vale anche nel caso in cui la turbina a gas sia abbinata ad un generatore di vapore a recupero a formare un impianto a ciclo combinato, che, essendo per sua natura la tipologia di impianto più efficiente al momento utilizzata per la produzione di energia elettrica ben si sposa con l'obiettivo della riduzione delle emissioni di CO₂.

2.4.1 Diluizione del syngas

A seguito di quanto riportato nei paragrafi precedenti è stato necessario provvedere ad un'opportuna diluizione del syngas prodotto (contenente una percentuale di idrogeno superiore al 90%) prima della sua immissione in camera di combustione.

La diluizione è stata effettuata immettendo nel flusso del vapore estratto dal blocco di potenza alla pressione intermedia (40 bar) e sfruttando l'azoto

ricavato nell'ASU come sottoprodotto della separazione dell'ossigeno dell'aria.

In particolare si è scelto, per non penalizzare troppo il ciclo a vapore già sottoposto a numerosi spillamenti, di immettere tutto l'azoto disponibile e regolare di conseguenza l'apporto di vapore per mantenere una temperatura adiabatica di fiamma inferiore a 2300 K. Tale valore è stato scelto per contenere adeguatamente la produzione di ossidi di azoto NO_x.

3 Simulazione dell'impianto

3.1 Descrizione del software GS

Per portare al termine il lavoro di modellazione e dimensionamento dell'impianto, nonché del calcolo delle prestazioni, è stato utilizzato il software GS, sviluppato dal Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano a partire dagli anni '80.

Il software, nato per il calcolo delle prestazioni di impianti a gas, a vapore e combinati, ha visto, nel corso degli anni, modifiche ed ampliamenti e, ad oggi, è in grado di modellare 21 tipi di differenti componenti che includono dai più semplici mixer e scambiatori di calore a impianti chimici complessi quali l'ASU o le fuel cell e perfino interi cicli a vapore a recupero (HRSC – Heat Recovery Steam Cycle).

Il programma opera iterativamente caricando un file di input in formato .inp che, a sua volta, è costituito da tre differenti parti opportunamente separate da apposite righe:

- Inserimento dei componenti: in questa parte vengono inseriti in sequenza tutti i componenti dell'impianto, ognuno dei quali prevede uno specifico elenco di caratteristiche più o meno complesso, l'elenco dei flussi in ingresso e uscita dallo stesso ed un livello di priorità nel raggiungimento della convergenza;
- Inserimento dei punti del ciclo: a seguito della parte riservata alla componentistica vengono inseriti i punti del ciclo che rappresentano di fatto i flussi entranti e uscenti dai vari componenti. Per ognuno di essi devono essere forniti portata, pressione, temperatura e composizione chimica. È bene che i dati forniti non siano troppo differenti da quelli che ci si aspetta di ottenere, onde evitare divergenze nei calcoli o convergenze eccessivamente lente;
- Inserimento delle variabili di convergenza: trattandosi di un programma che opera in modo iterativo, per evitare che il calcolo si focalizzi su variabili che potrebbero essere poco importanti è necessario fornire indicazioni su quali variabili siano determinanti. È possibile imporre condizioni di pura convergenza oppure in termini di rapporti rispetto ad altre proprietà dello stesso o di differenti flussi o ancora è possibile valutare la convergenza di una

variabile (dipendente) operando su un'altra (indipendente) e indicando il tipo di proporzionalità tra le due;

Non ci sono limitazioni teoriche nel numero di flussi e componenti che costituiscono l'impianto. Tuttavia, per avere tempi di calcolo accettabili con normali PC ci si limita a 80-100 blocchi e 250 flussi. Nella fattispecie, l'impianto oggetto della tesi è costituito da 68 componenti e 113 flussi.

Una volta avviato, il programma, verifica la coerenza dell'impianto controllando i flussi tra i vari blocchi dopodiché inizia il calcolo dei bilanci di massa, energia e specie atomiche di tutti i componenti fino a raggiungere la convergenza sulle variabili indicate.

Una volta raggiunta la convergenza, è possibile effettuare un'analisi entropica (o di secondo principio) ed un'analisi di sensitività.

A questo punto il programma crea un file di output (.out) nel quale sono presentati, in ordine:

- i risultati di convergenza sulle variabili indicate nella terza parte del file di input;
- i valori calcolati delle proprietà di tutti i flussi/punti presenti inclusa la composizione chimica;
- i bilanci relativi a tutti i componenti;
- le prestazioni generali dell'impianto stesso in termini di rendimento e potenza elettrica prodotta nei vari blocchi.

Il software è stato ampiamente utilizzato nell'ambito delle attività di ricerca del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano e ha dato prova di buona affidabilità e accuratezza. Bisogna tuttavia considerare alcune limitazioni che lo contraddistinguono:

- L'algoritmo non include modelli di cinetica chimica, pertanto il sistema è assunto sempre in condizioni stazionarie;
- Fatta eccezione per il vapor d'acqua (per il quale si utilizza il modello IAPWS97), l'algoritmo adotta il modello di gas perfetto per tutti i flussi gassosi presenti, per questo motivo è necessario utilizzare altri programmi per calcoli nei quali l'ipotesi di gas perfetto non risulta accettabile;
- Ci si riferisce sempre a condizioni di "On-Design". In sostanza il programma assume che tutti i componenti utilizzati siano progettati per operare con le portate che vengono calcolate iterazione dopo iterazione. Non vengono considerate ad esempio eventuali perdite di rendimento dovute alle condizioni di fuori progetto.

3.2 Ipotesi e approssimazioni adottate

Il calcolo è stato effettuato mantenendo in entrambe le modalità la medesima portata di in uscita dalla turbina a gas, ciò corrisponde a basare l'impianto sullo stesso blocco di potenza, variando direttamente solo i parametri relativi alla parte del trattamento e reforming del gas naturale in ingresso. In realtà esiste una discreta interazione tra le due parti visto che il calore del processo in eccesso viene sfruttato per il preriscaldamento dell'acqua del ciclo a vapore o per la produzione stessa di vapore e a sua volta il vapore viene utilizzato nei miscelamenti e come fonte di calore dove il ciclo lo richiede. Nonostante questa mutua influenza il sistema HRSG non presenta differenze di funzionamento tali da prevedere una diversa configurazione tra le due modalità.

La parte dell'impianto che si occupa del processo di reforming, presenta invece alcune differenze a seconda della modalità utilizzata. Tali differenze verranno discusse di seguito, insieme alle approssimazioni e alle ipotesi adottate nella modellazione

3.2.1 Pressione del reforming

La scelta di una pressione di reforming più elevata rispetto a quella usualmente utilizzata negli impianti industriali è stata discussa nel paragrafo 2.2.4.

3.2.2 Separazione del metano prima del WGS

Il software GS non considera la cinetica chimica delle reazioni (vedi 3.1). Nel caso del WGS, il software porterebbe all'equilibrio chimico tutte le specie presenti (incluso il metano), non considerando che, a causa della presenza di opportuni catalizzatori inseriti nel reattore (vedi 2.2.5) la reazione di WGS risulta molto più rapida di quella di metanazione. La composizione in uscita quindi comporterebbe un non giustificato aumento della percentuale di metano frutto del non corretto calcolo.

È stato quindi necessario, per avere una modellazione corretta del processo chimico, separare il metano contenuto nel syngas dopo il reforming e reimmetterlo nel flusso prima della rimozione della CO₂.

3.2.3 Dimensionamento pre-reformer

L'utilizzo di due differenti modalità di funzionamento dell'impianto ha comportato lo svolgimento di particolari verifiche relative allo scambiatore presente nel reattore di prereforming. I due flussi entranti infatti, presentano caratteristiche diverse a seconda della modalità utilizzata, si può notare in particolare:

- Il flusso da riformare nella modalità Solar ha una portata minore rispetto al corrispettivo in modalità ATR, in quanto quest'ultimo dovrà contenere del metano in eccesso che verrà bruciato;
- Il flusso caldo non reagente ha la stessa portata del flusso freddo nel caso solare nel quale il calore necessario al reforming viene fornito dal campo specchi, mentre risulta diverso nel caso ATR in quanto dopo il prereforming viene introdotto l'ossigeno necessario alla combustione.

Si è provveduto quindi a verificare che lo scambio termico avvenisse correttamente senza incroci di temperatura, e che le caratteristiche fisiche degli scambiatori (ovvero le dimensioni) fossero molto simili, onde evitare l'installazione di due differenti componenti con un'ovvia levitazione dei costi dell'impianto.

Di seguito si riportano i diagrammi di scambio termico relativi alle due modalità di funzionamento.

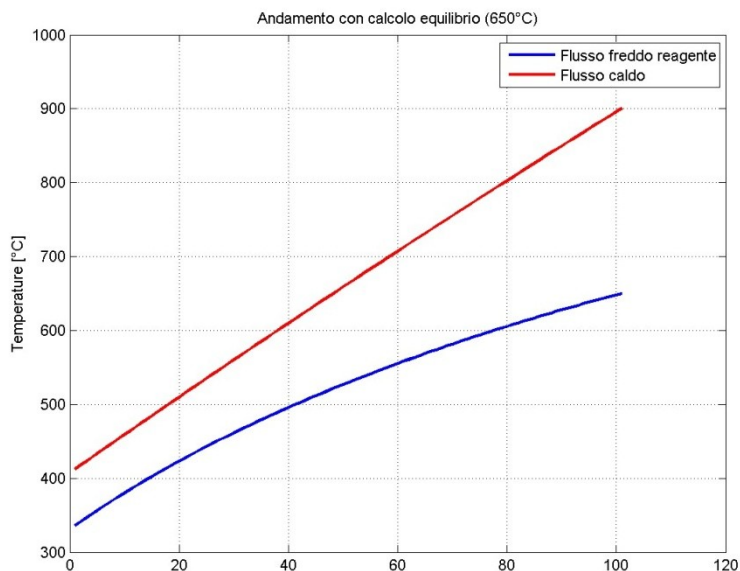


Figura 3.1. Scambio termico in modalità ATR

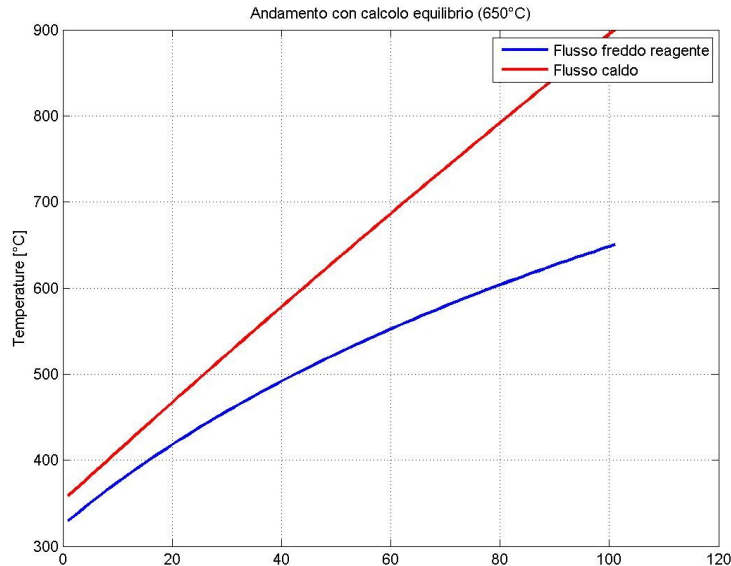


Figura 3.2. Scambio termico in modalità Solare

Supponendo di dividere il grafico in un numero N di intervalli avremo:

$$\dot{Q}_i = U \cdot S_i \cdot \Delta T_{ml,i} \quad (3.1)$$

In cui S è la superficie di scambio, U è il fattore globale di scambio termico, ΔT_{ml} è la differenza di temperatura media logaritmica tra i due rami dello scambiatore. Dalla precedente ricaviamo:

$$US_i = \frac{\dot{Q}_i}{\Delta T_{ml,i}} \quad (3.2)$$

Supponendo che le proprietà di scambio termico dipendenti dalle caratteristiche del fluido (c_p , λ , μ) rimangano le stesse (ipotesi accettabile anche se la composizione chimica non è esattamente uguale) e che il materiale di cui è costituito lo scambiatore non cambi, il valore del parametro US è dipendente esclusivamente dalla superficie di scambio.

$$US = U \sum_{i=1}^N S_i \quad (3.3)$$

Il risultato dei calcoli nelle due modalità è riportato nella tabella seguente:

Tabella 3.1. Fattori di scambio termico

	ATR mode	Solar mode
Fattore US (W/K)	212,29	210,17

Si nota una piccola differenza nel valore, che comunque è possibile ritenere trascurabile ai fini del dimensionamento dello scambiatore che quindi può essere usato senza particolari problemi in entrambe le modalità previste dall'impianto.

3.2.4 Dimensionamento ASU

L'impianto di separazione aria (ASU) può essere efficacemente modellato da GS, che include nel database di blocchi anche un modello completo dell'impianto necessario alla separazione dell'ossigeno.

L'ASU deve fornire l'ossigeno necessario alla combustione quando l'impianto funziona in modalità ATR ma, in modalità Solare, non essendoci alcuna combustione, il fabbisogno di ossigeno si annulla.

Poiché il processo di separazione avviene in un impianto piuttosto complesso, che richiede l'utilizzo di tecnologie criogeniche, risulta impensabile richiedere un funzionamento intermittente che soddisfi una richiesta variabile come quella in questione.

Per ovviare a questo problema, si è quindi pensato di dimensionare l'ASU in modo che pur funzionando continuativamente per le 7000 ore annue previste per il blocco di potenza, esso produca solo l'ossigeno necessario per le 5000 ore previste in funzionamento ATR.

In sostanza l'ASU produce per 7000 ore all'anno una portata di ossigeno pari ai 5/7 della portata necessaria in modalità ATR, soddisfacendo comunque la richiesta annuale di comburente.

Ovviamente per rendere possibile tutto ciò è necessario prevedere l'installazione di opportuni serbatoi che accumulino (in forma liquida [62]) l'ossigeno prodotto quando l'impianto si trova in modalità Solare per poi immetterlo nel combustore insieme a quello appena prodotto dall'ASU.

Di seguito si riportano i valori della portate entrate e uscenti dall'impianto e dai serbatoi.

Tabella 3.2. Portate di ossigeno nelle modalità di funzionamento

	ATR	Solar/FTR
O2 to storage (kg/s)	0	9,3206
O2 required in process (kg/s)	13,04884	0

Nella progettazione dell'impianto non è stato considerato il dispendio energetico dovuto allo stoccaggio dell'ossigeno in quanto nel processo di separazione viene ottenuto in forma liquida e può essere pompato nei serbatoi anziché essere inviato alla gassificazione per l'immissione nel bruciatore.

Considerando ciò, l'exergia dell'ossigeno liquido stoccato viene quasi interamente restituita al momento della sua gassificazione, per cui non sono presenti particolari perdite da considerare.

La dimensione dei serbatoi richiesti non risulta essere un parametro problematico in quanto non si richiede agli stessi di rappresentare una riserva per il mancato funzionamento della modalità Solare ma devono essere in grado semplicemente di sopperire a parte della richiesta di ossigeno nel funzionamento ATR. Qualora la modalità solare non sia disponibile per periodi più lunghi rispetto a quelli di progetto è comunque possibile far funzionare l'impianto in modalità ATR con portate ridotte e l'ASU con portate leggermente superiori a quelle di progetto, avendo solo leggere penalizzazioni del rendimento.

Considerando che, la condizione di progetto prevede che per 2/7 della giornata l'impianto funzioni in modalità solare e accumuli tutto l'ossigeno prodotto dall'ASU si riporta di seguito il numero di serbatoi necessari allo stoccaggio al variare della capacità degli stessi (le varie taglie prese in considerazione sono disponibili in commercio).

Tabella 3.3. Serbatoi di Ossigeno liquido necessari

Modalità Solare per 7 ore (condizioni di progetto) 9,32 kg/s O₂	
Capacità Serbatoio (m³)	Serbatoi necessari
50	5
100	3
200	2
500	1

Sono comunque disponibili in commercio serbatoi sferici appositamente realizzati per applicazioni industriali di dimensioni ben più grandi (addirittura fino a 2000 m³) [63] che potrebbero, qualora lo si desiderasse rendere possibile un back-up coprendo per periodi più lunghi l'eventuale impossibilità di funzionamento in modalità Solare senza ridurre le prestazioni della modalità ATR.



Figura 3.3. Tipologie di serbatoi per ossigeno liquido

3.2.5 Rigenerazione delle ammine e compressione della CO₂

Il processo di rigenerazione delle ammine descritto nel paragrafo 2.2.6 non può essere efficacemente modellato dal software GS in quanto il database utilizzato non contiene le caratteristiche relative ai solventi presenti nella soluzione utilizzate per il processo AGR.

Per far fronte a questa mancanza, il consumo energetico è stato inserito nell'impianto, mentre una portata di vapore è stata estratta dalla caldaia a recupero e raffreddata, modellando la richiesta del re-boiler.

I valori di tali perdite sono stati scelti sulla base di studi compiuti in passato dal dipartimento di Energia, consultabili in [51] che sono stati calcolati utilizzando il software Aspen Plus [64].

Allo stesso modo, poiché in GS tutti i flussi gassosi (ad eccezione del vapore acqueo) sono modellati come perfetti, per la compressione della CO₂ si è fatto riferimento ai medesimi lavori per tenere conto del consumo energetico.

Tabella 3.4. Consumi per Rigenerazione ammine e compressione CO₂

Consumo elettrico rigenerazione MDEA (kJ/ kg CO₂ capt.)	139,86
Energia termica allo stripper MDEA (kJ/ kg CO₂ capt.)	706,435
Compressione CO₂ (kJ/ kg CO₂ capt.)	346,27

3.3 Impianto in modalità ATR

Di seguito i risultati ottenuti per la simulazione della modalità ATR.

Tabella 3.5. Punti caratteristici modalità ATR

Point	Description	Press. (bar)	Temp. (°C)	Mass flow (kg/s)	Composition
1	Natural gas inlet flow	40.0	10.0	17.257	89% CH ₄ , 7% C ₂ H ₆ , 1.1% C ₃ H ₈ , 0.89 N ₂
2	Syngas entering Pre-reformer	38.04	332.3	52.897	28.94% CH ₄ , 0.66% CO ₂ , 0.7% H ₂ , 0.36% C ₃ H ₈ , 66.81% H ₂ O, 0.3% N ₂ , 2.27% C ₂ H ₆
3	Syngas entering Reformer	37.66	650.0	52.897	23% CH ₄ , 1.51% CO, 5.9 CO ₂ , 23.79% H ₂ , 45.56% H ₂ O, 0.25% N ₂
4	Syngas out from Reformer	36.16	899.9	65.946	0.27% Ar, 3.08% CH ₄ , 11.95% CO, 7% CO ₂ , 44.36% H ₂ , 33% H ₂ O, 0.35% N ₂
5	Syngas entering WGS HT	35.79	413.0	65.946	Same as above
6	Syngas out from WGS HT	35.79	400.0	65.946	0.3% Ar, 3% CH ₄ , 2.9 % CO, 16.7% CO ₂ , 54% H ₂ , 24.2% H ₂ O, 0.35% N ₂ , 54% H ₂
7	Syngas entering WGS LT	35.79	199.47	65.946	Same as above
8	Syngas out from WGS LT	35.07	228.7	65.946	0.3% Ar, 3% CH ₄ , 0.34% CO, 19.6% CO ₂ , 57.4 % H ₂ , 21.43% H ₂ O, 0.35% N ₂
9	Syngas entering MDEA reactor	33.00	35.0	47.77	0.38% Ar, 3.85% CH ₄ , 0.35% CO, 24.23% CO ₂ , 70.55% H ₂ , 0.16% H ₂ O, 0.47% N ₂
10	Syngas out from MDEA reactor	33.0	35.0	11.173	0.5% Ar, 5.0% CH ₄ , 0.46% CO, 1.57% CO ₂ , 91.65% H ₂ , 0.21% H ₂ O, 0.61% N ₂
11	N ₂ for fuel dilution	35.94	200.0	24.896	100% N ₂
12	Steam for fuel dilution	40.10	385.7	18.864	Steam
13	Combustor fuel inlet	32.67	200.0	60.253	0.28% Ar, 2.8% CH ₄ , 0.34% CO, 0.85% CO ₂ , 51.37% H ₂ , 26.56% H ₂ O, 17.76% N ₂
14	GT compressor air inlet	1.0	15.0	517.01	Air
15	GT total coolant flow	1.0	15.0	87.737	Air
16	GT turbine outlet flow	1.04	595.8	665.0	0.83% Ar, 0.86% CO ₂ , 18.11 % H ₂ O, 69.14% N ₂ , 11.96% O ₂
17	O ₂ from ASU & storage	40.4	app. 132.8	1.304.884	95% O ₂ , 3% Ar, 1.9% N ₂
18	Air to ASU	1.01	15.0	38.900	Air
19	Steam entering HP Turbine	120.9	559.51	1.016.831	Steam
20	Flow to condenser	0.048	32.17	545.297	Steam
21	Gas at stack	1.01	103.7	665.0	Same as point 15

Tabella 3.6. Prestazioni impianto in modalità ATR

ATR MODE		% To th.in.
Methane mass flow, kg/s	17,257	
Thermal Input, MW _{th}	801,933	
number of gas turbines	1	
T out from Pre-Reformer, °C	650	
T out from Reformer, °C	899,800	
GT net electric power, MW _{el}	319,750	39,872
GT Fuel mass flow, kg/s	60,263	
GT Compressor inlet flow kg/s	516,990	
GT Combustor total outlet flow, kg/s	523,400	
GT electric LHV efficiency, %	42,360	
HRSG outlet flow, kg/s	665,000	
ST gross electric power, MW _{el}	105,963	13,213
Air IC Consumption, MW _{el}	-7,609	-0,949
N ₂ IC Consumption, MW _{el}	-13,210	-1,647
O ₂ IC Consumption, MW _{el}	-4,483	-0,559
MDEA Consumption, MW _{el}	-4,279	-0,534
CO ₂ IC Consumption, MW _{el}	-12,672	-1,580
HRSG pumps total el. Power, MW _{el}	-2,822	-0,352
Other Plant Pumps el. Power, MW _{el}	-0,237	-0,030
auxiliaries electric power (not including HRSG pumps), MW _{el}	-42,490	-5,298
steam cycle net power, MW _{el}	103,140	12,861
overall net power, MW _{el}	380,400	
net electric LHV efficiency, %	47,430	
Steam to Carbon Ratio	1,8374	
Captured CO ₂ (kg/s)	36,597	
CCR, %	79,8989225	

Nella Tabella 3.5 si riportano le caratteristiche di alcuni punti particolarmente significativi dell'impianto (si faccia riferimento alla Figura 2.2 pag.22).

Nella Tabella 3.6 si riportano invece i più importanti parametri di prestazione dell'impianto in valore assoluto e in percentuale rispetto al Thermal Power Input.

Particolare attenzione nel nostro caso, merita il valore del CCR Carbon Capture Ratio che permette di stimare l'efficienza della rimozione della CO₂. Esso infatti è definito come:

$$CCR = \frac{\text{Captured } CO_2 \text{ [kmol/s]}}{\text{Total Carbon Entering [kmol/s]}} \quad (3.4)$$

E può essere dedotto a partire dalle portate massiche dei flussi di anidride carbonica catturata e di gas naturale in ingresso.

In particolare si può considerare il fattore di emissione definito come la portata di un elemento (in genere un inquinante) rispetto alla portata di un combustibile.

$$f_{emissione\ CO_2} = \frac{kg\ CO_2}{kg\ NG} \quad (3.5)$$

Considerando la composizione del Gas Naturale considerato:

Tabella 3.7. Composizione del gas naturale

Composizione NG		MM (kg/kmol)
CH ₄	89%	16
CO ₂	2%	44
C ₂ H ₆	7%	30
C ₃ H ₈	1,10%	44
N ₂	0,89%	28

Otteniamo:

Tabella 3.8. Caratteristiche del Gas Naturale

MM NG	17,9532
LHV	46,47
f _{emissione} (mol/mol)	1,083
f _{emissione} (kg/kg)	2,654

A questo punto il CCR può essere espresso come:

$$CCR = \frac{\text{Captured } CO_2 \text{ [kg/s]}}{\text{Natural gas inlet flow [kg/s]} \cdot f_{emissioneCO_2} \text{ [kg/kg]}} \quad (3.6)$$

3.4 Impianto in modalità Solare

Di seguito i risultati ottenuti per la simulazione della modalità Solare (cfr Figura 2.3 pag. 23).

Tabella 3.9. Punti caratteristici modalità Solare

Point	Description	Press. (bar)	Temp. (°C)	Mass flow (kg/s)	Composition
1	Natural gas inlet flow	40.0	10.0	13.906	89% CH ₄ , 7% C ₂ H ₆ , 1.1% C ₃ H ₈ , 0.89 N ₂
2	Syngas entering Pre-reformer	38.04	331.3	57.492	21.65% CH ₄ , 0.492% CO ₂ , 0.7% H ₂ , 0.27% C ₃ H ₈ , 75.18% H ₂ O, 0.3% N ₂ , 1.7% C ₂ H ₆
3	Syngas entering Reformer	37.66	650.0	57.492	15.7% CH ₄ , 1.24% CO, 5.76 CO ₂ , 23.57% H ₂ , 53.54% H ₂ O, 0.19% N ₂
4	Syngas out from Reformer	36.15	900.0	57.492	3.1% CH ₄ , 9.9% CO, 5.3% CO ₂ , 48.5% H ₂ , 33.0% H ₂ O, 0.15% N ₂
5	Syngas entering WGS HT	35.79	358.6	57.492	Same as above
6	Syngas out from WGS HT	35.79	400.0	57.492	3.3% CH ₄ , 2.2% CO, 13% CO ₂ , 57% H ₂ , 26% H ₂ O, 0.15% N ₂
7	Syngas entering WGS LT	35.79	275.1	57.492	Same as above
8	Syngas out from WGS LT	35.07	292.0	57.492	3.3% CH ₄ , 0.19% CO, 14.9% CO ₂ , 59.5% H ₂ O, 23.6% H ₂ O, 0.15% N ₂
9	Syngas entering MDEA reactor	33.0	35.0	38.2	4.3% CH ₄ , 0.25% CO, 19.55% CO ₂ , 75.55% H ₂ , 0.16 H ₂ O, 0.2% N ₂
10	Syngas out from MDEA reactor	33.0	35.0	10.068	5.27% CH ₄ , 0.3% CO, 1.2% CO ₂ , 92.78% H ₂ , 0.2% H ₂ O, 0.24% N ₂
11	N ₂ for fuel dilution	35.94	200.0	24.896	100% N ₂
12	Steam for fuel dilution	40.1	385.7	13.558	Steam
13	Combustor fuel inlet	32.67	200.0	60.074	2.74 CH ₄ , 0.7% CO, 0.64% CO ₂ , 51.23% H ₂ , 27.17% H ₂ O, 17.52% N ₂
14	GT compressor air inlet	1.0	15.0	517.04	Air
15	GT total coolant flow	1.0	15.0	87.888	Air
16	GT turbine outlet flow	1.04	596.0	665.0	0.78% Ar, 0.87% CO ₂ , 18.19% H ₂ O, 69.08% N ₂ , 11.07% O ₂
17	O ₂ from ASU	41.42	179.1	93.206	95% O ₂ , 3% Ar, 1.9% N ₂
18	Air to ASU	1.01	15.0	39.800	Air
19	Steam entering HP Turbine	120.9	559.51	969.677	Steam
20	Flow to condenser	0.048	32.17	481.043	Steam
21	Gas at stack	1.01	101.3	665.0	Same as point 15

Tabella 3.10. Prestazioni impianto in modalità Solare

Solar Mode		% To th.input	% to th.input & solar
Methane mass flow, kg/s	13,906		
Thermal Input, MW _{th}	646,212		
number of gas turbines	1		
T out from Pre-Reformer, °C	650		
T out from Reformer, °C	900,000		
GT net electric power, MW _{el}	320,020	49,522	40,636
GT Fuel mass flow, kg/s	60,074		
GT Compressor inlet flow kg/s	517,040		
GT Combustor total outlet flow, kg/s	523,220		
GT electric LHV efficiency, %	42,350		
HRSG outlet flow, kg/s	665,000		
ST gross electric power, MW _{el}	94,970	14,696	12,059
Air IC Consumption, MW _{el}	-7,609	-1,177	-0,966
N ₂ IC Consumption, MW _{el}	-13,210	-2,044	-1,677
O ₂ IC Consumption, MW _{el}	-4,483	-0,694	-0,569
MDEA Consumption, MW _{el}	-3,232	-0,500	-0,410
CO ₂ IC Consumption, MW _{el}	-9,573	-1,481	-1,216
HRSG pumps total el. Power, MW _{el}	-2,872	-0,444	-0,365
Other Plant Pumps el. Power, MW _{el}	-0,143	-0,022	-0,018
auxiliaries electric power (not including HRSG pumps), MW _{el}	-38,250	-5,919	-4,857
steam cycle net power, MW _{el}	92,100	14,252	11,695
overall net power, MW _{el}	373,870		
net electric LHV efficiency, %	57,850		
Solar Thermal Power, MW _{th}	141,310		17,944
net solar electric LHV efficiency, %	47,474		
solar thermal efficiency, %	49,337		
Steam to Carbon Ratio	2,8145		
Captured CO ₂ (kg/s)	27,645		
CCR, %	74,9054557		

Relativamente all'impianto in modalità Solare è necessario aggiungere qualche definizione per alcune differenze che occorrono rispetto alle tabelle relative alla modalità ATR.

Innanzitutto è presente una quarta colonna in cui le potenze sono espresse come percentuale rispetto ad un valore che è dato dalla somma del Thermal Power Input, fornito con l'apporto del Gas Naturale, e del Solar Thermal Power ovvero l'apporto termico fornito dal ricevitore solare.

Oltre a ciò, sono stati introdotti due nuovi rendimenti, alla luce della differente modalità di funzionamento e dell'importante contributo fornito dall'energia solare.

Il Net Solar Electric LHV Efficiency, di seguito indicato con l'acronimo NSEE è definito come:

$$NSEE = \frac{\text{Overall Net Electric Power}}{\text{Thermal Power Input NG} + \text{Thermal Solar Power}} \quad (3.7)$$

Tale rendimento semplicemente mette in rapporto la potenza elettrica ottenuta non solo rispetto alla potenza introdotta col flusso di metano ma anche considerando l'apporto dell'energia solare.

La Solar Thermal Efficiency (STE) è invece così definita:

$$STE = \frac{\text{Overall Net Electric Power} - \eta_{ATR} \cdot \text{NG Power Thermal Input}}{\text{Solar Thermal Input}} \quad (3.8)$$

Questo valore permette di quantificare la frazione di potenza termica solare immessa nell'impianto che è possibile ritrovare in output come aumento di potenza elettrica prodotta nell'impianto.

E' quindi costituito dalla differenza tra la potenza elettrica netta prodotta e l'equivalente potenza che si produrrebbe in un impianto ATR tradizionale con cattura e ciclo combinato con il medesimo apporto di gas naturale, rapportato alla potenza termica solare immessa nell'impianto.

Il rendimento per l'impianto ATR tradizionale (pari al 47,16%) è stato ricavato da uno studio portato avanti dal Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano [65] i cui risultati sono riportati anche in 4.1.

3.4.1 Risultati della simulazione per il dimensionamento del campo solare

A valle della simulazione dell'impianto in modalità Solare è stato possibile conoscere la potenza termica necessaria per alimentare il processo di

reforming. Sulla base di questo valore, utilizzando il S.A.M. è stato dimensionato il campo specchi riferendoci alle condizioni atmosferiche di due differenti località molto note per l'elevata insolazione, Siviglia, nel sud della Spagna e Daggett, nel deserto della California, per le quali si riportano alcuni dati nelle tabelle e figure seguenti [66] [67].

Tabella 3.11. Dati Daggett

DAGGETT, CA			
Latitude	34,8667°	Elevation	588 m
Longitude	-116,783°	DNI	2791,4 kWh/m ² /y

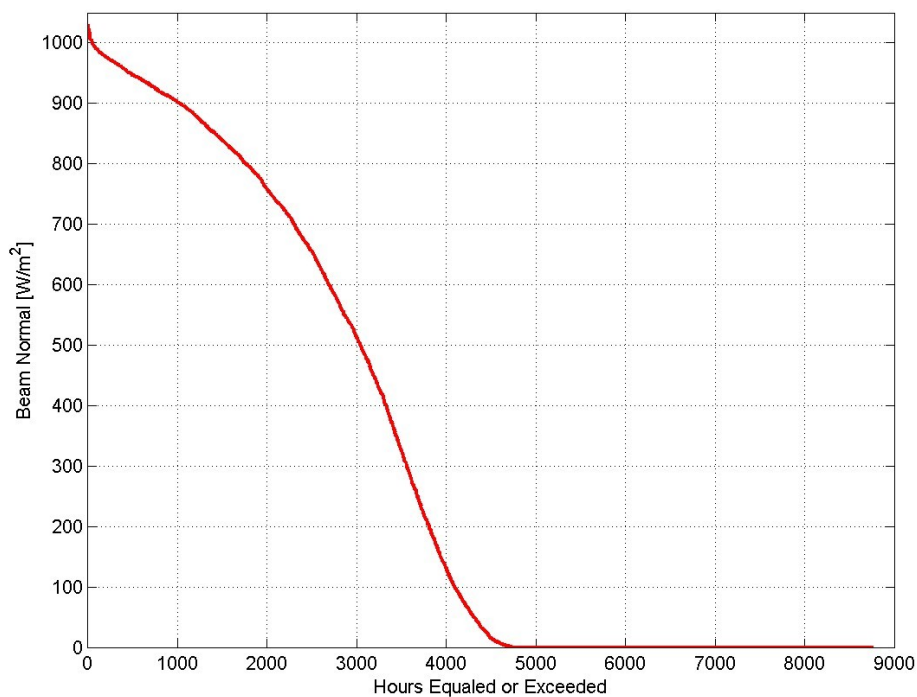


Figura 3.4. Curva di durata della radiazione normale diretta a Daggett

Tabella 3.12. Dati Siviglia

SEVILLA, ESP			
Latitude	37,42°	Elevation	31 m
Longitude	-5,9°	DNI	1772,7 kWh/m ² /y

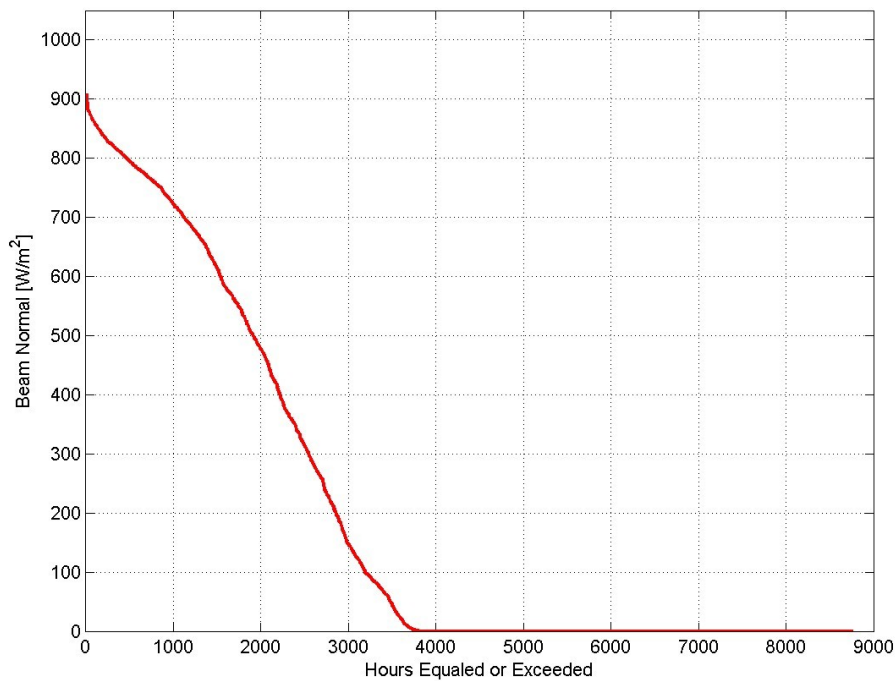


Figura 3.5. Curva di durata della radiazione normale diretta a Siviglia

Il dimensionamento è stato effettuato considerando che l'impianto inizi a funzionare in modalità solare quando la potenza termica disponibile al ricevitore raggiunga il 10% della taglia di progetto.

Questa caratteristica di funzionamento a carichi parziali risulta essere comune alla maggior parte degli impianti per lo sfruttamento dell'energia solare che, proprio per la natura della fonte utilizzata si trovano raramente ad operare nelle condizioni di progetto. L'adattabilità alla variazione del

carico termico solare è dunque un obiettivo da perseguire anche per l'impianto oggetto della tesi. A tal proposito esso è in grado di funzionare in un ulteriore modalità definita Ibrida che sfrutta l'energia termica proveniente dal sole e supplisce all'eventuale mancanza mettendo in funzione il bruciatore come nella modalità ATR (vedi 3.5)

Per quanto riguarda i parametri ottici degli specchi, sono stati utilizzati, per facilitare il confronto, quelli relativi all'impianto Solar Tres riportati in Tabella 3.13 e tratti da [57].

Tabella 3.13. Parametri ottici Solar Tres

Mirror Reflectivity	93.5%
Field Optical Efficiency	64.6%
Field Availability	98.5%
Mirror Corrosion Avoidance	100%
Mirror Cleanliness	95%
Field High Wind Outage	99%

Di seguito vengono riportati i valori medi annuali delle energie incidenti sul campo, sul ricevitore e fornita all'impianto nelle ore del giorno. Non bisogna stupirsi del fatto che l'output non raggiunga mai i 141,31MWh termici di progetto in quanto si tratta di valori orari medi annuali, la verifica sul fabbisogno energetico annuale è stata effettuata ed è riportata nelle tabelle seguenti.

Tabella 3.14. Energie riferite al giorno medio annuale, DAGGETT

Location: DAGGETT, CA			
Hour	Annual Total incident thermal energy (MWh)	Annual Thermal energy on receiver (MWh)	Annual Receiver thermal power output (MWh)
0	0	0	0
1	0	0	0
2	0	0	0
3	0	0	0
4	0	0	0
5	1,40	0,00	0,00
6	29,35	0,00	0,00
7	82,64	27,16	18,21
8	137,86	67,34	49,13
9	169,08	102,89	77,67
10	184,90	116,72	89,71
11	191,67	120,98	93,50
12	193,21	122,06	94,33
13	188,88	118,65	91,28
14	184,85	117,21	90,15
15	172,43	107,17	81,53
16	150,86	85,17	62,39
17	111,13	45,85	31,97
18	58,84	8,01	4,99
19	12,97	0,00	0,00
20	0	0	0
21	0	0	0
22	0	0	0
23	0	0	0

Tabella 3.15. Energie riferite al giorno medio annuale, SEVILLA

Location: SEVILLA, ESP			
Hour	Annual Total incident thermal energy (MWh)	Annual Thermal energy on receiver (MWh)	Annual Receiver thermal power output (MWh)
0	0	0	0
1	0	0	0
2	0,00	0,00	0,00
3	0,00	0,00	0,00
4	0,00	0,00	0,00
5	0,00	0,00	0,00
6	0,00	0,00	0,00
7	0,00	0,00	0,00
8	13,17	0,00	0,00
9	60,77	40,40	25,51
10	136,39	63,52	45,55
11	204,24	122,97	94,19
12	242,23	139,24	106,43
13	254,54	141,21	107,10
14	258,16	142,15	108,14
15	252,28	137,63	104,12
16	231,16	126,12	93,82
17	200,57	107,62	76,95
18	132,07	56,24	38,46
19	53,34	0,24	0,15
20	8,66	0,00	0,00
21	0	0	0
22	0	0	0
23	0	0	0

Nei seguenti grafici l'andamento dell'energie medie incidenti su campo e ricevitore e fornita all'impianto nelle varie ore del giorno.

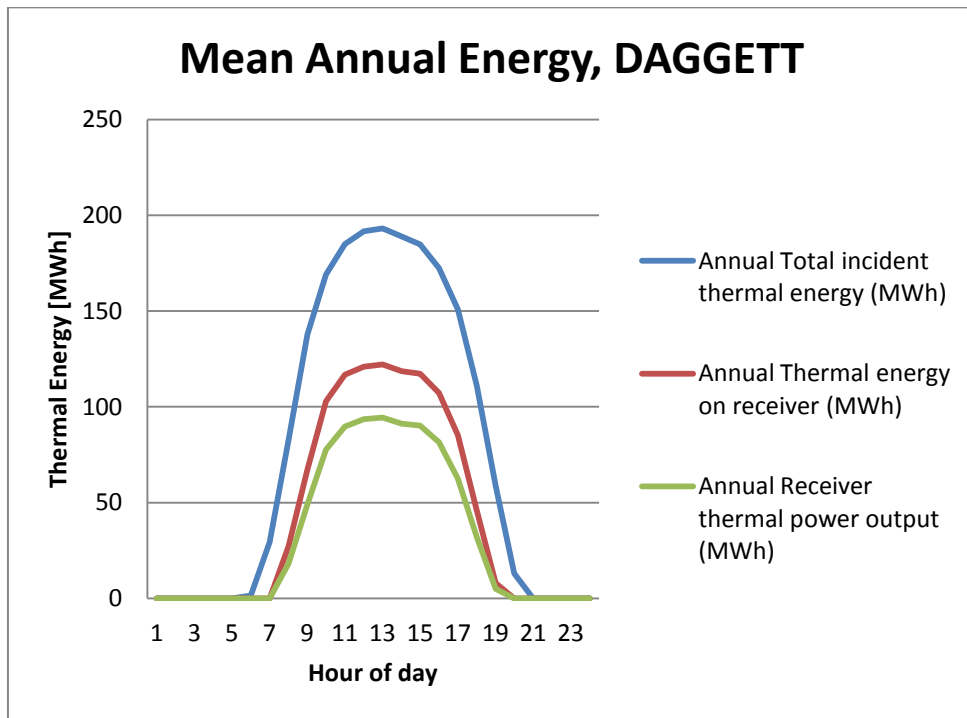


Figura 3.6. Grafico Energie Annuale DAGGETT

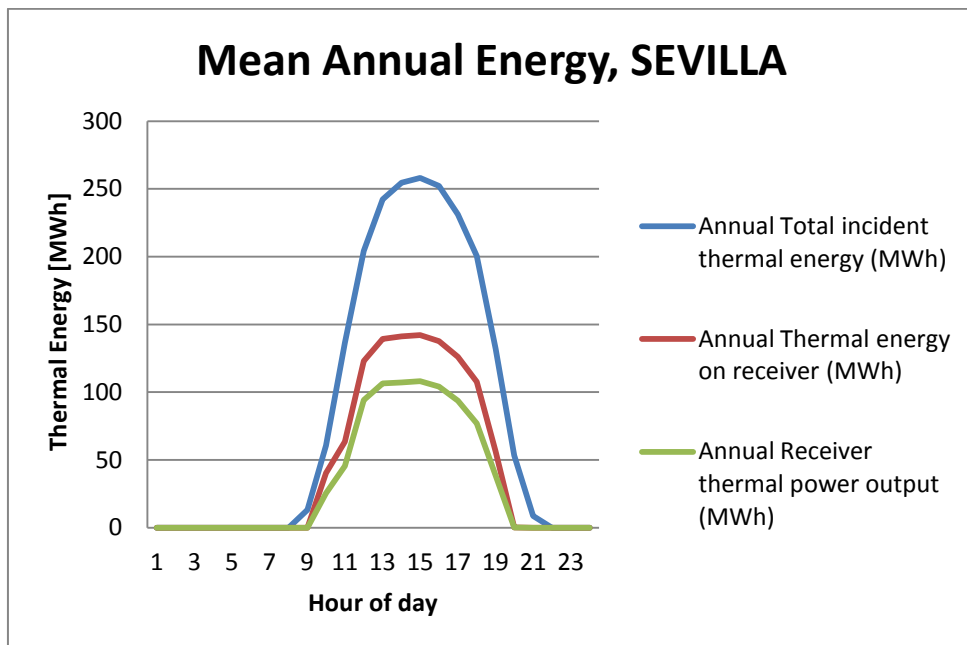


Figura 3.7. Grafico Energie annuali SEVILLA

Nella Tabella 3.16 sono presenti i dati relativi alle dimensioni degli specchi, ai parametri di prestazione e alla verifica sull'energia termica fornita in un anno.

Tabella 3.16. Confronto campi solari per le due località

	DAGGETT	SEVILLA
Number of Heliostats (5 x 4)m²	12235	21331
Total heliostats Area [m²]	244700	422354
Tower Height [m]	145,17	198,83
HFE [%]	55,570	52,62
Receiver Thermal Efficiency [%]	75,52	74,73
Annual Energy Output [MWh]	286474,66	282834,10
Annual Energy Output Required [MWh]	282620	282620
Solar Multiple	1,03	1,74

Nell'ultima riga è indicato il valore del Multiplo solare (Solar Multiple). Tale parametro è così definito:

$$SM = \frac{\dot{Q}_{available}}{\dot{Q}_{required}} = \frac{DNI_{ref} \times Field Area}{DNI_{ref} \times Required Field Area} \quad (3.9)$$

Rappresenta un rapporto tra l'area degli eliostati dell'impianto e l'area che sarebbe necessaria se la DNI fosse sempre pari a quella di riferimento per quel luogo. Tuttavia poiché intervengono altri fenomeni che comportano un funzionamento diverso da quello ideale è improbabile che un SM pari a 1 possa essere effettivamente sufficiente.

Nel caso dell'impianto oggetto della tesi è necessario assicurare una quantità di energia annua sufficiente a far avvenire il reforming per 2000 ore, è stata quindi effettuata questa verifica al fine di determinare, a parità delle altre caratteristiche dell'impianto, il minimo valore di SM che permette di fornire il fabbisogno energetico richiesto.

Si riportano ora i dati relativi alle prestazioni di alcuni impianti in funzione o in fase di costruzione (tratti da [57]) che risulteranno utili al fine di operare un confronto con l'impianto oggetto della tesi.

Tabella 3.17. Confronto prestazioni impianti CSP a torre [57]

	Solar Two	Solar Tres	Solar 50	Solar 100	Solar 200	Solar 220
HFE:	50.3%	56.0%	56.5%	56.0%	55.2%	55.2%
• Mirror reflectivity	90.7%	93.5%	94.0%	94.0%	94.0%	94.0%
• Field Efficiency	62.0%	64.6%	64.6%	63.7%	62.8%	62.8%
• Field Availability	98.0%	99.5%	99.0%	99.5%	99.5%	99.5%
• Mirror Corrosion	97.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
• Mirror Cleanliness	95.0%	95.0%	95.0%	95.0%	95.0%	95.0%
• Field high Wind outage	99.0%	99.0%	99.0%	99.0%	99.0%	99.0%
Receiver Efficiency	76.0%	78.3%	80.9%	83.1%	83.5%	82.0%

L'efficienza del campo risulta essere in linea con quelli presentati, del resto, tale parametro non è influenzato dal differente impiego della fonte solare ma quantifica solo la capacità di concentrare l'energia.

Per quanto riguarda l'efficienza termica del ricevitore, il discorso risulta essere leggermente più complesso. Essa misura la capacità del ricevitore di trasferire all'impianto (direttamente o tramite un fluido termovettore) l'energia termica che incide su di esso e quantifica in percentuale le dispersioni termiche che lo caratterizzano. Poiché queste ultime sono proporzionali alla temperatura è evidente che il ricevitore dell'impianto ATR-Solare che si trova ad una temperatura prossima ai 900°C genera perdite maggiori rispetto a quelli degli impianti riportati in Tabella 3.17 che lavorano a circa 600°C. Tuttavia bisogna anche fare una distinzione tra le tipologie di ricevitori esistenti.

I ricevitori aperti (come quelli utilizzati negli impianti presi in considerazione nel confronto) pur avendo temperature più basse se paragonate all'impianto oggetto della tesi offrono una maggiore superficie di scambio termico con l'ambiente. Per questo motivo il ricevitore a cavità utilizzato nell'impianto ATR-Solare ha un'efficienza termica solo leggermente inferiore rispetto a quella dei Solar Two e Solar Tres.

Il valore riportato nella Tabella 3.16 risulta comunque simile a quello relativo al reattore SOLREF operante alle stesse temperature [36].

3.5 Impianto in modalità Ibrida

Dopo aver considerato le condizioni di funzionamento di progetto, si è pensato di effettuare un'ulteriore simulazione che fosse rappresentativa di un utilizzo off-design.

Data l'aleatorietà della radiazione solare, risulta infatti poco probabile che l'impianto possa funzionare per un tempo considerevole avendo a disposizione esattamente la potenza termica richiesta per il reforming.

E' stata quindi presa in considerazione una condizione atmosferica per la quale il campo specchi fosse in grado di convogliare al ricevitore una potenza pari a circa la metà di quella necessaria al processo (ovvero circa 70 MW termici). Per far fronte ad un'eventualità del genere, è stato chiesto all'impianto di operare in una modalità definita "Ibrida", ovvero utilizzando tutta la potenza termica solare disponibile in ingresso e provvedendo all'ulteriore richiesta di potenza termica operando come ATR. Per gli altri parametri dell'impianto sono state fatte le stesse assunzioni riportate in 3.2.

In particolare per quanto riguarda il pre-reformer è stata nuovamente eseguita la verifica relativa alle dimensioni fisiche dello stesso, anche in questo caso la differenza con le modalità ATR e Solare è risultata minima, permettendo di ritenere utilizzabile lo stesso scambiatore.

Il diagramma di scambio termico e i dati relativi al dimensionamento del pre-reformer sono riportati rispettivamente in Figura 3.8 e Tabella 3.18.

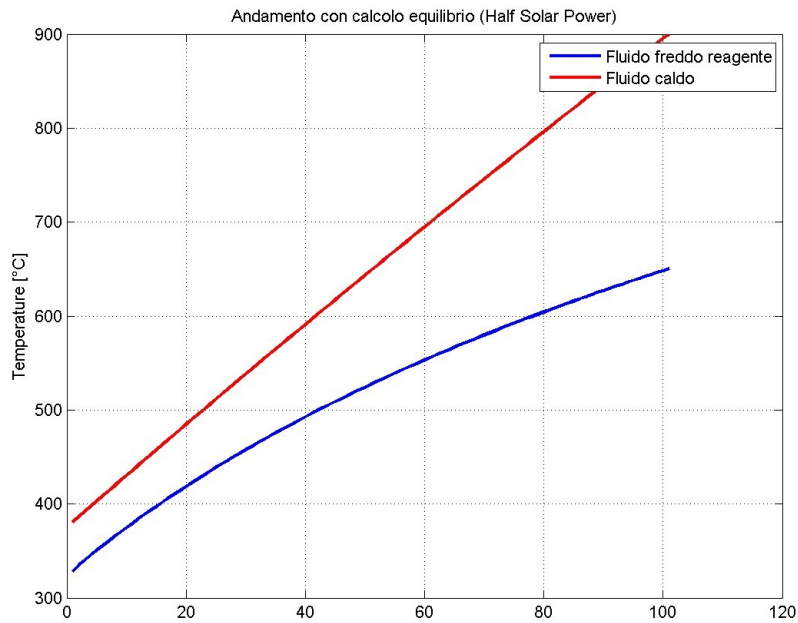


Figura 3.8. Scambio termico nel pre-reformer in modalità Ibrida

Tabella 3.18. Confronto Fattore US in modalità Ibrida

	ATR mode (650°C)	Solar mode (650°C)	Hybrid mode (650°C)
Fattore US (W/K)	212,3156	210,2077	212,7312

Nella Tabella 3.19 vengono presentate le prestazioni dell'impianto in modalità Ibrida considerando una potenza termica solare disponibile pari alla metà di quella richiesta da progetto.

Tabella 3.19. Prestazioni impianto in modalità Ibrida

Hybrid mode (50% solar power)		% To th.input	% to th.input & solar
Methane mass flow, kg/s	15,556		
Thermal Input, MW _{th}	722,887		
number of gas turbines	1		
T out from Pre-Reformer, °C	650		
T out from Reformer, °C	900,000		
GT net electric power, MW _{el}	319,900	44,253	40,304
GT Fuel mass flow, kg/s	60,569		
GT Compressor inlet flow kg/s	516,620		
GT Combustor total outlet flow, kg/s	523,320		
GT electric LHV efficiency, %	42,360		
HRSG outlet flow, kg/s	665,000		
ST gross electric power, MW _{el}	101,290	14,012	12,761
Air IC Consumption, MW _{el}	-7,607	-1,052	-0,958
N ₂ IC Consumption, MW _{el}	-13,206	-1,827	-1,664
O ₂ IC Consumption, MW _{el}	-4,481	-0,620	-0,565
MDEA Consumption, MW _{el}	-3,699	-0,512	-0,466
CO ₂ IC Consumption, MW _{el}	-10,954	-1,515	-1,380
HRSG pumps total el. Power, MW _{el}	-2,886	-0,399	-0,364
Other Plant Pumps el. Power, MW _{el}	-0,183	-0,025	-0,023
auxiliaries electric power (not including HRSG pumps), MW _{el}	-40,130	-5,551	-5,056
steam cycle net power, MW _{el}	98,400	13,612	12,397
overall net power, MW _{el}	378,180		
net electric LHV efficiency, %	52,310		
Solar Thermal Power, MW _{th}	70,835		8,924
net solar electric LHV efficiency, %	47,646		
solar thermal efficiency, %	53,559		
Steam to Carbon Ratio	2,3453		
Captured CO ₂ (kg/s)	31,635		
CCR, %	76,624735		

Il risultato della simulazione della modalità ibrida è stato molto incoraggiante, in quanto le prestazioni ottenute da questa modalità risultano essere in linea con le prestazioni in condizioni di progetto.

Si può notare dalla Tabella 3.19 come il flusso di gas da trattare in ingresso sia intermedio tra quello richiesto nelle modalità ATR e Solare, in quanto una parte della portata di metano viene comunque bruciata per fornire l'apporto di potenza termica mancante ma, ovviamente, come ci si aspettava, tale portata è minore rispetto a quella richiesta in modalità ATR, perché comunque una parte dell'energia viene fornita dal campo specchi.

A questo punto, immaginando la possibilità che la modalità ibrida possa essere usata per un numero di ore non trascurabile durante un periodo di esercizio, sono state calcolate le prestazioni annuali dell'impianto, considerando le seguenti ipotesi:

- L'energia solare fornita dal campo rimane la stessa, corrispondente a quella che si avrebbe a disposizione se i 141,31 MW termici di progetto fossero disponibili per 2000 ore all'anno;
- Le ore di funzionamento in modalità ibrida, sono state pesate in modo che il totale delle ore di funzionamento in modalità ibrida e Solare corrispondesse ad un'energia solare totale pari a quella indicata al punto precedente;
- Il tempo totale di funzionamento reale dell'impianto non deve superare le 7000 ore, quindi si riduce il funzionamento in modalità ATR a fronte della comparsa del funzionamento in modalità Ibrida.

I risultati sono riportati nella Tabella 3.20.

Tabella 3.20. Prestazioni annuali con utilizzo modalità Ibrida

	On-Design	ATR+Hybrid+Solar				
Year Efficiency, %	49,975	49,976	49,977	49,978	49,991	50,006
Year Solar Efficiency, %	54,563	54,568	54,590	54,616	54,829	55,095
ATR mode Time (h)	5000	4995,00	4975,00	4950,00	4750,00	4500
Solar mode Time (h)	2000	1995	1975	1950	1750	1500
Hybrid Time (h)	0	10	50	100	500	1000
Total Functioning time (h)	7000	7000	7000	7000	7000	7000
O₂ annual Consumption (t)	234879,12	234876,9	234868,1	234857	234768,7	234658,4
Missing O₂ quantity (t)	0	-2,21	-11,04	-22,08	-110,38	-220,75
O₂ to be stored in Solar (kg/s)	9,3206	9,32051	9,32016	9,31972	9,31622	9,31184
Difference of O₂ flow with In-Design (kg/s)	0,00000	-0,00009	-0,00044	-0,00088	-0,00438	-0,00876
CCR, %	78,680	78,679	78,673	78,666	78,609	78,537
Emissione specifica (g CO₂/MJ_{el})	24,367	24,368	24,374	24,381	24,441	24,515

Poiché le prestazioni annuali dell'impianto, considerando un elevato numero di ore di funzionamento in modalità Ibrida, non differiscono sensibilmente dalle condizioni di progetto (ovvero 5000 ore in modalità ATR e 2000 ore in modalità Solare), nel capitolo successivo che prevede il confronto con altre tecnologie, si è fatto riferimento, per quanto riguarda l'impianto oggetto della tesi, esclusivamente alle condizioni di progetto.

Bisogna tuttavia osservare che il buon comportamento della modalità ibrida avvalorava l'ipotesi del dimensionamento del campo solare assunta in 3.4.1 e dimostra l'adattabilità dell'impianto ATR-Solare alle variazioni della potenza termica incidente sul campo stesso.

4 Confronto con altre tecnologie

4.1 Confronto con impianto ATR con cattura della CO₂ e ciclo combinato

Si riporta in Figura 4.1 lo schema di un impianto ATR con cattura della CO₂ abbinato ad un ciclo combinato per la generazione di potenza elettrica a cui si è già fatto riferimento in precedenza (vedi 3.4).

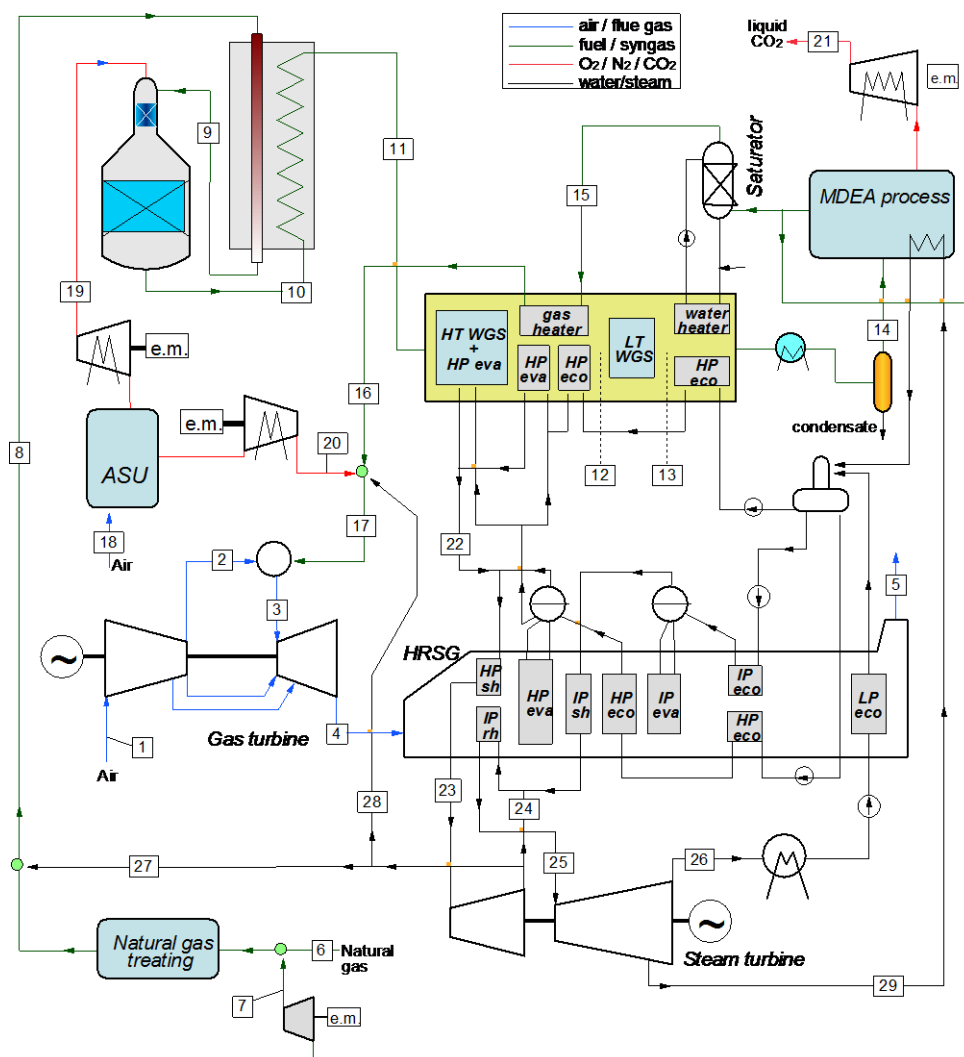


Figura 4.1. Schema impianto ATR standard [65]

In Tabella 4.1 sono riportate le prestazioni dell'impianto rappresentato in Figura 4.1.

Tabella 4.1. Prestazioni impianto ATR con cattura e CC

Steam to Carbon Ratio	1,94
Exit Temperature from Reformer, °C	1050
Methane mass flow, kg/s	17,41
Thermal Input, MW_{th}	809,1
Overall net power, MW_{el}	381,56
net electric efficiency, %	47,16
Energy produced per year (GJ)	9615312
CO2 Emissions (t/year)	92883,91
Specific Emissions (g CO₂/MJ_{el})	9,66
Consumo metano (t/anno)	438732
CCR (%)	92,01

Tale impianto risulta essere rappresentativo delle prestazioni di impianti ATR con cattura della CO₂ che sfruttano tecnologie consolidate e per questo motivo è stato preso in considerazione per questo confronto.

Si può notare come la mancanza dell'utilizzo della fonte solare comporta due conseguenze che hanno ricadute opposte sulle prestazioni dell'impianto:

- Maggiore temperatura di reforming: il mancato utilizzo del ricevitore solare permette il raggiungimento di temperature più alte (1050°C contro i 900°C dell'ATR-Solare) che vengono considerate lo standard per il reforming. Ne consegue un maggiore avanzamento della reazione e una minore presenza di metano non riformato nel syngas da immettere nel combustore ed un maggiore CCR rispetto all'impianto oggetto della tesi;
- Minore rendimento rispetto all'input di gas naturale: la mancanza di una fonte energetica aggiuntiva comporta che nel funzionamento annuo il rendimento sia minore rispetto all'impianto oggetto della tesi che, funzionando in modalità solare (e quindi con rendimento più elevato) per un quantitativo annuo di ore non trascurabile, presentava un rendimento annuo di progetto superiore di quasi 3 punti percentuali.

Bisogna tuttavia dire che seppur la fonte solare può essere considerata gratuita, la stessa cosa non si può dire per il suo sfruttamento per il quale sono comunque necessari notevoli investimenti.

Non si può basare quindi un'analisi economica dell'esercizio dell'impianto basandosi solamente sui costi del combustibile che viene speso, ma bisognerebbe opportunamente pesare il contributo dovuto al maggiore investimento iniziale necessario per l'avvio dell'impianto oggetto della tesi rispetto a quello considerato qui per il confronto.

4.2 Confronto con tecnologie simili

4.2.1 Descrizione mix tecnologico e assunzioni adottate

In questo paragrafo non si vuole effettuare un confronto tra impianti ma tra tecnologie. Consideriamo quindi un mix che prevede sostanzialmente l'impiego delle stesse tecnologie ma l'utilizzo del solare termodinamico in via tradizionale, ovvero per la generazione di vapore in un impianto DSG integrato con un ciclo combinato (ISCC). Sono state considerate due configurazioni di ISCC una che prevede l'utilizzo della fonte solare per la generazione di vapore saturo e una per vapore surriscaldato, per entrambe ad alta pressione (130 bar).

Le tre tecnologie non devono per forza essere considerate integrate in un unico impianto, il confronto è puramente teorico e potrebbe eventualmente prevedere tre differenti luoghi per ognuna delle tecnologie adottate.

Il mix di tecnologie considerate è stato dimensionato mantenendo invariate, rispetto all'impianto ATR-Solare, le seguenti caratteristiche:

- Emissione annua di CO₂;
- Produzione di energia elettrica annua;
- Dimensione del campo specchi;

La caratteristica sulla quale verte il confronto è quindi il consumo di gas naturale a parità di impatto ambientale, estensione del campo specchi e produzione di energia elettrica.

Di seguito si riporta uno schema per il confronto nel quale si può notare che la portata di Gas naturale in ingresso viene suddivisa in due parti:

- La prima viene inviata al combustore di un ciclo combinato standard;

- La seconda viene inviata ad un impianto ATR standard con cattura della CO₂ come quello presentato in 4.1 e a fine trattamento raggiunge il combustore di un ciclo combinato.

Oltre a ciò vi è il contributo dato dallo sfruttamento della fonte solare che, in questo caso viene utilizzata in un impianto DSG per la generazione di vapore.

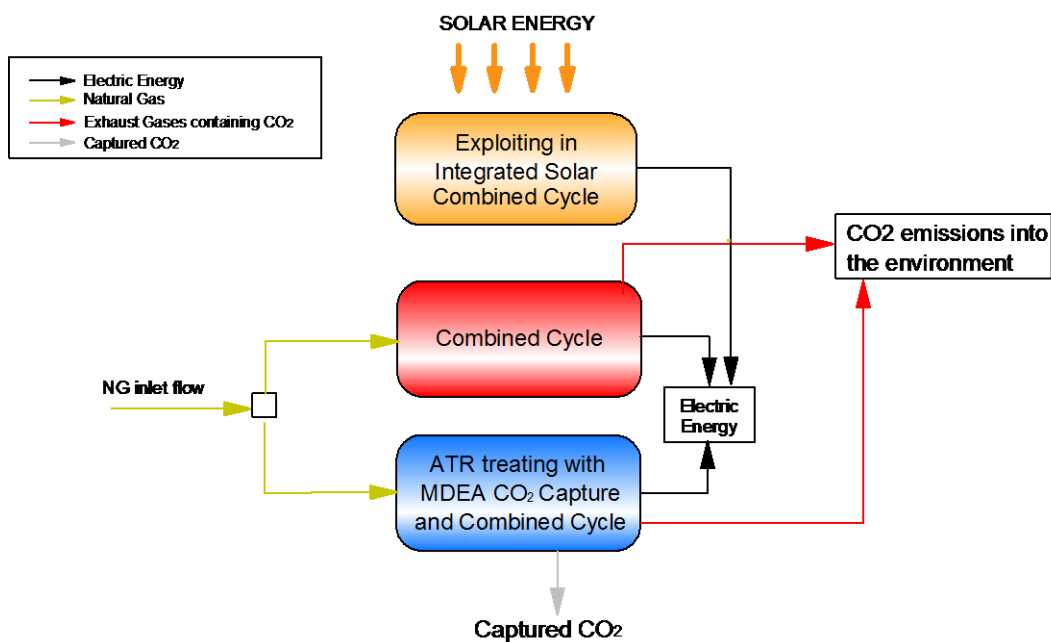


Figura 4.2. Schema mix di confronto

Il mix di confronto prevede l'utilizzo di un campo di eliostati della stessa estensione di quello utilizzato nell'impianto ATR-Solare, tuttavia la quantità di energia termica immessa nell'impianto risulterà maggiore rispetto a quella indicata precedentemente.

Ciò è dovuto al fatto che le minori temperature sul ricevitore (pari a 334°C per vapore saturo e 565°C per vapore surriscaldato) comportano una maggiore efficienza dello stesso rispetto a quello usato nell'impianto ATR-Solare (che si trova a 900°C). Quindi a parità di energia incidente sul ricevitore si avrà una maggiore energia termica ceduta all'impianto.

In Tabella 4.2 si riportano le efficienze dei ricevitori a cavità ricavate con il software S.A.M. relative ad un impianto CSP per la produzione di vapore saturo e vapore surriscaldato.

Tabella 4.2. Rendimenti ricevitore per impianto DSG

	DAGGETT	SEVILLA
Vapore Surriscaldato	86,75 %	84,95 %
Vapore Saturo	90,06 %	88,11 %

Per il calcolo del mix di confronto sono stati scelti i rendimenti calcolati per Daggett, che costituisce, per le condizioni climatiche presenti, una località particolarmente favorevole all'utilizzo delle tecnologie CSP a torre.

Sulla base di tale scelta il valore di potenza termica media solare è pari a:

Tabella 4.3. Potenza solare media per impianto DSG

Input solare medio SH	159,90 MWth
Input solare medio Sat	167,34 MWth

Mentre nell'impianto ATR-Solare la potenza termica media entrante nell'impianto si attesta sui 141,31 MWth.

L'impianto CSP a torre del mix di confronto non può essere considerato come un impianto a sé in quanto risulterebbe sfavorito rispetto all'impianto ATR-Solare nel quale l'energia solare viene sfruttata in un ciclo combinato.

Per questo motivo non è possibile considerare il rendimento Solar-Thermal-to-Electric di impianti in esercizio per valutare la produzione elettrica dovuta all'introduzione dell'input termico solare. E' necessario trovare un rendimento capace di quantificare l'energia elettrica prodotta a partire dall'energia solare quando quest'ultima viene sfruttata per la produzione di vapore da immettere nella caldaia a recupero di un ciclo combinato, ovvero in un impianto ISCC.

In Figura 4.3 è riportato il layout dell'impianto ISCC considerato.

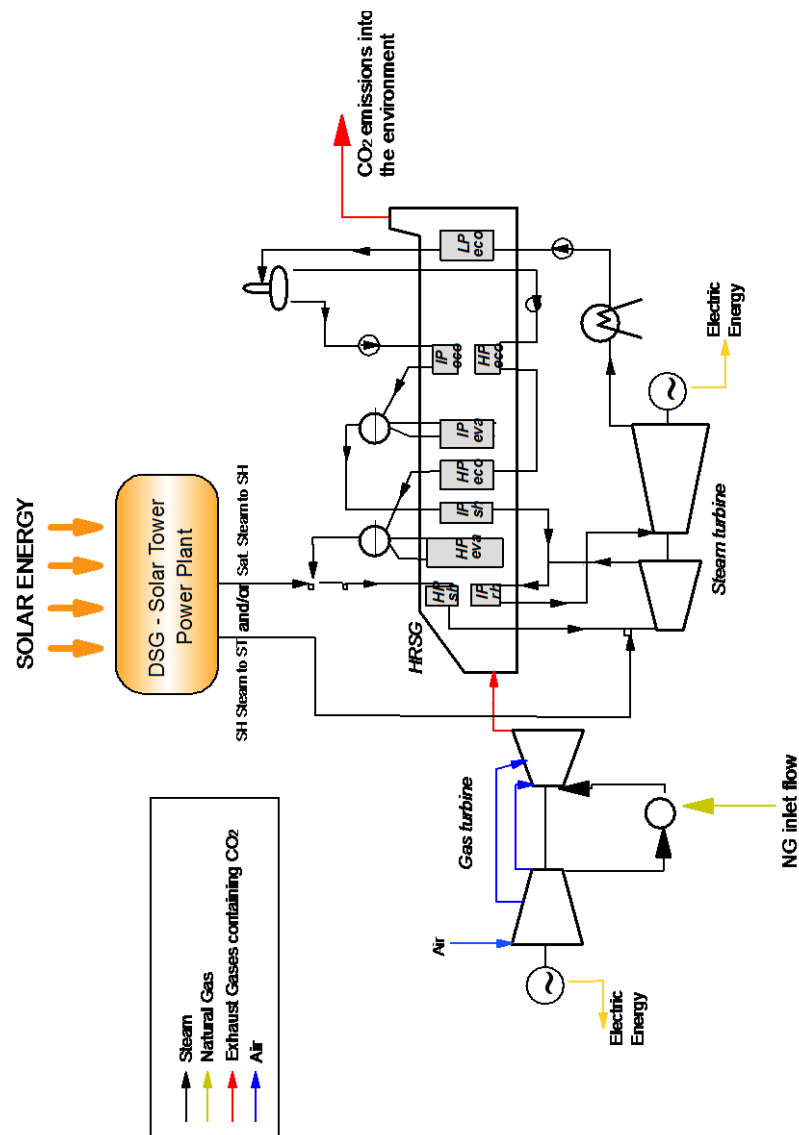


Figura 4.3. Schema impianto ISCC

Per il calcolo delle prestazioni della tecnologia ISCC è stato utilizzato nuovamente il software GS per simulare il comportamento di un impianto a Ciclo combinato caratterizzato da un ciclo bottoming nel quale viene immessa una portata di vapore di alta pressione (saturo o surriscaldato) proveniente da una fonte esterna.

I parametri dell'impianto ISCC e il confronto con un CC standard sono riportati nella Tabella 4.4.

Tabella 4.4. Parametri impianti ISCC e confronto con CC Standard

	CC Standard	ISCC (Sat. Steam)	ISCC (SH Steam)
Overall el. power, MW	416,43	497,22	494,75
LHV Efficiency, %	58,08	69,9	69,56
Stack temperature, °C	85	85	85
Recovery factor, %	88,20	88,20	88,20
Steam Cycle el. power, MW	144,31	225,1	222,64
Steam Cycle Efficiency, %	39,88	42,54	42,68
Recovery Efficiency, %	35,17	37,52	37,64
Solar Thermal Power, MW		167,24	159,95
Net Solar Electric LHV Efficiency, %		56,60	56,79
STTE, %		48,31	48,97
SE, %		24,35	23,58

Il parametri recovery factor, steam cycle efficiency e recovery efficiency sono relativi alla capacità dell'HRSG di recuperare l'entalpia dei fumi e di trasferirla al vapore. Sono così definiti:

$$Recovery\ Factor = \frac{\dot{m}_{gas} \cdot c_{p,gas} \cdot (T_{gas,in} - T_{gas,out})}{\dot{m}_{gas} \cdot c_{p,gas} \cdot (T_{gas,in} - T_{amb})} \quad (4.1)$$

$$Steam\ Cycle\ Efficiency = \frac{Steam\ Cycle\ el.\ power}{\dot{m}_{gas} \cdot c_{p,gas} \cdot (T_{gas,in} - T_{gas,out})} \quad (4.2)$$

La recovery efficiency è il prodotto tra i due.

Si può notare come tali rendimenti aumentino nei due casi ISCC, ciò è dovuto essenzialmente alla riduzione delle irreversibilità nello scambio termico in quanto, a parità di quantità di calore estratto dai fumi (quindi a parità di recovery factor), la fase di evaporazione, che comporta elevate differenze di temperatura tra sorgente calda e liquido evaporante, viene ridotta.

Il parametro STTE è definito come segue:

$$STTE = \frac{\text{Electric Power with Extra Steam} - \text{Electric Power Std CC}}{\text{Solar Input Thermal Power}} \quad (4.3)$$

Al numeratore vi è la differenza tra la potenza elettrica prodotta dal ciclo combinato al quale viene aggiunta la portata di vapore generata dall'impianto solare e la potenza di un ciclo standard con lo stesso input di metano e, al denominatore, la potenza termica solare immessa.

Il parametro SE è simile al precedente ma prevede, al denominatore la potenza solare incidente sul campo.

$$SE = \frac{\text{Electric Power with Extra Steam} - \text{Electric Power Std CC}}{DNI \cdot \text{Solar Field Area}} \quad (4.4)$$

A partire dal STTE è stato possibile valorizzare correttamente il contributo dato dall'energia solare e implementare un sistema di equazioni grazie al quale calcolare il consumo del mix di confronto a parità di energia elettrica prodotta e di quantità di CO₂ immessa in atmosfera nell'arco di un anno di funzionamento.

Il sistema di equazioni è così definito:

$$\begin{cases} (x_1 + x_2) \cdot 7000 \cdot 3600 = \text{El. Energy} - \text{Solar Th. Power} \cdot 2000 \cdot 3600 \cdot STTE \\ (x_1 \cdot \text{emissione}_{CC} + x_2 \cdot \text{emissione}_{ATR+CC}) \cdot 7000 \cdot 3600 = \text{Total CO}_2 \text{ emissions}_{ATR-Solar} \end{cases} \quad (4.5)$$

In cui:

$$x_1 = \dot{m}_{NG,CC} \cdot LHV_{NG} \cdot \eta_{CC} \quad (4.6)$$

$$x_2 = \dot{m}_{NG,ATR+CC} \cdot LHV_{NG} \cdot \eta_{ATR+CC} \quad (4.7)$$

Le incognite sono di fatto le due portate di gas naturale, una da inviare direttamente al ciclo combinato e una al trattamento di reforming (con riferimento alla Figura 4.2) poiché il potere calorifico inferiore (LHV) e i rendimenti di ciclo combinato standard e ATR con ciclo combinato sono noti.

Nella tabella seguente si riportano i valori e una breve descrizione di tutti i parametri del sistema 4.5.

Tabella 4.5. Parametri del sistema

LHV	46,47 MJ/kg	Potere calorifico inferiore del gas naturale
η_{CC}	58,08%	Rendimento CC standard
η_{ATR+CC}	47,16%	Rendimento impianto ATR con cattura e CC [65]
$emissione_{CC}$	98,306 g/MJ _{el}	Emissione specifica per energia elettrica prodotta per CC
$emissione_{ATR+CC}$	9,66 g/MJ _{el}	Emissione specifica per energia elettrica prodotta per ATR con cattura e CC
<i>El. Energy</i>	9539,064 TJ _{el}	Energia elettrica prodotta in un anno dall'impianto ATR-Solare in condizioni di progetto
<i>Total CO₂ emissions</i>_{ATR-Solar}	232434,633 tonn/anno	Emissioni annuali di CO ₂ per l'impianto ATR-Solare in condizioni di progetto

Con il sistema 4.2. si impone quindi che l'energia elettrica prodotta dall'impianto di confronto e le emissioni di CO₂ siano pari a quella prodotta dall'impianto ATR-Solare in condizioni di progetto in un anno di esercizio.

4.2.2 Risultati del confronto

Nella Tabella 4.6 si riportano i parametri dell'impianto ATR-Solare da confrontare con i risultati del sistema 4.5.

Tabella 4.6. Parametri impianto ATR-Solare da confrontare

Energia prodotta in un anno, GJ_{el}	9539064
Emissioni annuali di CO₂, tonn	232434,633
Consumo annuo Gas Naturale, tonn	410749,2

Nella Tabella 4.7 le prestazioni del mix di confronto considerando la generazione di vapore saturo nell'ISCC.

Tabella 4.7. Risultati mix con ISCC a vapore saturo

ISCC (Sat. Steam)	
Thermal Input CC, MW	112,460
Thermal Input ATR+CC, MW	615,181
NG Mass flow CC, kg/s	2,420
NG Mass flow ATR+CC, kg/s	13,238
CO₂ emission CC, g/MJ_{el}	98,306
CO₂ emission ATR, g/MJ_{el}	9,66
Electric Energy per year (GWh)	1869350
Electric Energy per year (TJ_{el})	9539,064
Year CO₂ Emission (tonn)	232434,633
CC el. Efficiency, %	58,08%
ATR el. Efficiency, %	47,16%
STTE, %	48,31%
Solar Thermal Input, MW_{th}	167,341
Solar Electric Energy (TJ_{el})	582,065
Solar Electric Energy (GWh)	161684,67
Annual NG consumption (tonn)	394589,43

Nella Tabella 4.8 le prestazioni del mix di confronto considerando la produzione di vapore surriscaldato nell'ISCC.

Tabella 4.8. Risultati mix con ISCC a vapore surriscaldato

ISCC (SH Steam)	
Thermal Input CC, MW	112,324
Thermal Input ATR+CC, MW	616,886
NG Mass flow CC, kg/s	2,417
NG Mass flow ATR+CC, kg/s	13,275
CO₂ emission CC, g/MJ_{el}	98,306
CO₂ emission ATR+CC, g/MJ_{el}	9,66
Electric Energy per year (GWh)	1869350
Electric Energy per year (TJ_{el})	9539,064
Year CO₂ Emission (tonn)	232434,633
CC el. Efficiency, %	58,08%
ATR el. Efficiency, %	47,16%
STTE, %	48,97%
Solar Thermal Input, MW_{th}	159,903
Solar Electric Energy (TJ_{el})	563,794
Solar Electric Energy (GWh)	156609,41
Annual NG consumption (tonn)	395440,22

Nelle Tabelle 4.9 e 4.10 si confrontano il consumo annuo di gas naturale e il consumo specifico per energia elettrica prodotta dell'impianto ATR-Solare e dei mix di tecnologie considerati.

Tabella 4.9. Confronto consumo annuo NG

	Consumo annuo NG (tonn)	Differenza (tonn)	Differenza %
ATR-Solar	410749,2	/	/
Mix di confronto (con ISCC Vap. Saturo)	394589,43	-16159,77	<u>-3,934</u>
Mix di confronto (con ISCC Vap. Surr.)	395440,22	-15308,98	<u>-3,727</u>

Tabella 4.10. Confronto consumo specifico

	Consumo specifico kg_{NG}/MWh_{el}
ATR-SOLARE	11,96102678
Mix di confronto (ISCC Vapore Saturo)	11,49045379
Mix di confronto (ISCC Vapore Surr.)	11,51522883

Il mix di confronto risulta essere più conveniente, in termini di consumo annuo di metano, rispetto all'impianto ATR-Solare, sia nel caso in cui dall'energia solare si voglia ottenere vapore saturo da surriscaldare nell'HRSG sia nel caso in cui si produca direttamente al ricevitore il vapore surriscaldato.

Tale vantaggio è essenzialmente dettato dalle seguenti ragioni:

- Elevato rendimento STTE che permette una buona conversione dell'energia termica solare;
- Maggiore rendimento termico del ricevitore che permette, a parità di grandezza del campo di eliostati, un migliore sfruttamento dell'energia solare;
- Maggiori temperature raggiungibili in un ATR tradizionale che permettono migliori conversioni della carica di gas naturale con conseguente minor fattore di emissione.

5 Conclusioni

Nonostante le iniziali premesse che hanno dato impulso allo sviluppo di questo progetto, il confronto riportato nel paragrafo 4.2 ha portato ad una conclusione differente da quella aspettata.

L'elevata perdita di rendimento nel ricevitore dovuta alle elevate temperature richieste per il reforming, unitamente ad un CCR inferiore rispetto agli ATR con cattura operanti a temperature più alte, ha comportato sostanzialmente un irrecuperabile calo delle prestazioni rispetto a tecnologie per lo sfruttamento dell'energia solare più tradizionali come quelle DSG.

Oltre a ciò bisogna considerare che l'impianto oggetto della tesi è stato dimensionato sotto ipotesi abbastanza favorevoli, che potrebbero non essere rispettate in un impianto reale, ovvero:

- Deve trovarsi in una zona con un'elevata DNI al fine di contenere le dimensioni del campo con conseguenti perdite di rendimento ottico e maggiori investimenti;
- Deve essere in una zona raggiunta da un metanodotto (o comunque facilmente collegabile ad esso).

Considerando tutto ciò il confronto con il mix di tecnologie operato in 4.2 potrebbe risultare ancora più sfavorevole visto che le singole tecnologie potrebbero essere impiegate separatamente in impianti dislocati in luoghi dalle condizioni climatiche o logistiche favorevoli alle esigenze di ognuna di esse.

Ciò non deve necessariamente significare che l'idea di sfruttare l'energia solare per il reforming sia sbagliata.

Esistono diversi altri parametri che potrebbero influire sulla convenienza di tale scelta che non sono stati presi in considerazione in questa tesi, che potrebbero cambiare l'esito del confronto.

Innanzitutto, lo scopo principale dell'impianto oggetto della tesi è la produzione di energia elettrica con basse emissioni di CO₂ e utilizzo della fonte solare; i risultati della simulazione potrebbero cambiare nel caso l'obiettivo fosse confrontare il solar reforming con altre tecnologie per la produzione di idrogeno.

Considerando che il reforming è comunque il processo più utilizzato nella produzione di idrogeno è possibile che l'utilizzo di un impianto come quello descritto nella tesi possa risultare vantaggioso.

Inoltre (vedi 1.3.3), le tecnologie CSP non sono ancora del tutto consolidate ed esistono numerosi studi volti a raggiungere obiettivi di riduzione dei costi e aumento delle efficienze che potrebbero portare negli anni ad aumenti di prestazioni tali da poter rimettere in discussione i risultati qui presentati.

In particolare, la possibilità futura di un aumento delle temperature del ricevitore (anche solo di qualche decina di gradi) porterebbe, verosimilmente, ad un aumento del CCR e ad una conseguente diminuzione del fattore di emissione che potrebbero modificare i parametri considerati nel confronto in favore dell'impianto ATR-Solare.

Infine per comprendere appieno potenzialità e difetti del Solar Reforming sarebbe necessaria un'analisi economica che non è stata svolta in questa trattazione.

In particolare bisogna porre attenzione al costo della parte dell'impianto dedicata allo sfruttamento dell'energia solare, che spesso costituisce una parte preponderante dell'investimento iniziale che va poi a incidere sul Levelized Cost of Energy (LCOE).

L'investimento iniziale e i ricavi dalla produzione elettrica sono inoltre influenzati dai contesti normativi e dagli eventuali incentivi previsti dai vari governi attuati al fine di diffondere l'utilizzo delle fonti rinnovabili, che possono portare ad un significativo cambiamento delle variabili economiche e a conseguenti opposte valutazioni sulla fattibilità del progetto.

Lista degli acronimi

AM: Air Mass
ASU: Air Separation Unit
AGR: Acid Gas Removal
ATR: Auto Thermal Reforming
CCR: Carbon Capture Ratio
CCS: Carbon (Dioxide) Capture and Sequestration
CSP: Concentrating Solar Power
DNI: Direct Normal Insolation
DSG: Direct Steam Generation
FTR: Fired Tubular Reforming
FOE: Field Optical Efficiency
GPL: Gas di Petrolio Liquefatto
GT: Gas Turbine
HFE: Heliostat Field Efficiency
HRSC: Heat Recovery Steam Cycle
HRSG: Heat Recovery Steam Generator
IC: Intercooled Compressor
ISCC: Integrated Solar Combined Cycle
LCOE: Levelized Cost Of Energy
LHV: Lower Heating Value
MDEA: Methyl-Di-Ethanol-Ammine
NG: Natural Gas
NSEE: Net Solar Electric (LHV) Efficiency
ORC: Organic Rankine Cycle
PSA: Pressure Swing Absorption
S/C: Steam to Carbon (rapporto)
SE = Solar to Electric (efficiency)
SH: Super Heater
SM: Solar Multiple
SMR: Steam Methane Reforming
STE: Solar Thermal Efficiency
STTE: Solar Thermal To Electric (efficiency)
ST: Steam Turbine
VGV: Variable Guide Vanes
WGS: Water Gas Shift

Bibliografia

- [1] T. Blasing, “Recent Greenhouses Gases Concentrations,” [Online]. Available: http://cdiac.esd.ornl.gov/pns/current_ghg.html.
- [2] Tokioka, “Climate changes predicted by climate models for the increase of greenhouse gases,” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 29, pp. 151-158, 1995.
- [3] Ramanathan, Feng, “Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and Regional perspectives,” *Atmospheric Environment*, vol. 43, pp. 37-50, 2009.
- [4] G. Lozza, *Turbine a Gas e Cicli Combinati* (seconda edizione), Bologna: Progetto Leonardo, 2006.
- [5] G. Lozza, “Impatto ambientale e tecnologie di produzione di energia da combustibili fossili a bassa produzione di CO₂”.
- [6] A. Galliani, “L’integrazione degli impianti alimentati da fonti rinnovabili non programmabili nelle reti elettriche,” in *eleMeNS*, Milano, 2012.
- [7] V. Dinica, “Renewable electricity production costs—A framework to assist policy-makers’ decisions on price support,” *Energy Policy*, vol. 39, pp. 4153-4167, 2011.
- [8] Feretic, Tomsic, “Probabilistic analysis of electrical energy costs comparing: production costs for gas, coal and nuclear power plants,” *Energy Policy*, vol. 33, pp. 5-13, 2005.
- [9] A. Glaser, “After Fukushima: Preparing for an Uncertain Future of Nuclear Power,” *The Electricity Journal*, 2011.
- [10] “International agreements (climate change agreements and other arrangements),” IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007. [Online]. Available: http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg3/en/tssts-ts-13-4-international-agreements.html.
- [11] “Solar Spectra,” National Renewable Energy Laboratory, [Online]. Available: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am0/>.
- [12] “Fotovoltaico,” Gestore Servizi Energetici, 2 09 2012. [Online]. Available: <http://www.gse.it/it/Conto%20Energia/Fotovoltaico/Pages/default.aspx>.

- [13] Viebahn, Lechon, Trieb, “The potential role of concentrated solar power (CSP) in Africa and Europe—A dynamic assessment of technology development, cost development and life cycle inventories until 2050,” *Energy Policy*, vol. 39, pp. 4420-4430, 2011.
- [14] Williges, Lilliestam, Patt, “Making concentrated solar power competitive with coal: The costs of a European feed-in tariff,” *Energy Policy*, vol. 38, no. 6, pp. 3089-3097, 2010.
- [15] [Online]. Available: <http://www.solar-tower.org.uk/>.
- [16] Tchanche, Lambrinos, Frangoudakis, Papadakis, “Low-grade heat conversion into power using organic Rankine cycles – A review of various applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 8, pp. 3963-3979, 2011.
- [17] Funken, Becker, “Solar chemical engineering and solar materials research into the 21st century,” *Renewable Energy*, vol. 24, no. 3-4, pp. 469-474, 2001.
- [18] “Utility-Scale Solar Projects in the United States - Operating, Under Construction or Under Development,” Seia - Solar Energy Industries Association, 2012.
- [19] “List of Solar Thermal Power Stations,” [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_solar_thermal_power_stations.
- [20] Bradshaw, Bachu, Bonijoly, Burruss, Holloway, Christensen, Mathiassen, “CO₂ storage capacity estimation: Issues and development,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, pp. 62-68, 2007.
- [21] S. Bachu, “Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO₂ phase space,” *Energy and Conversion Management*, vol. 43, pp. 87-102, 2002.
- [22] R. Zevenhoven, “Mineral Carbonation for Long-term CO₂ Storage: an Exergy analysis,” *International Journal of Thermodynamics*, vol. 7, no. 1, pp. 23-31, 2004.
- [23] W. J. J. Huijgen, “Carbon Dioxide Sequestration by Mineral Carbonation,” Ph.D. Thesis, Wageningen Universiteit, 2007.
- [24] Mazzotti & Others, “Mineral carbonation and industrial uses of carbon dioxide,” IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage, Cambridge, 2005.
- [25] P. C. G. Lozza, “Cattura e sequestro della CO₂ nelle centrali a combustibili fossile”.
- [26] G. Lozza, P. Chiesa, “Natural Gas Decarbonization to Reduce CO₂

- Emission From Combined Cycles—Part II: Steam-Methane Reforming,” *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, vol. 124, pp. 89-95, 2002.
- [27] C.-J. Winter, “Into the hydrogen energy economy—milestones,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 7, pp. 681-685, 2005.
- [28] McDowall, Eames, “Towards a sustainable hydrogen economy: A multi-criteria sustainability appraisal of competing hydrogen futures,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 18, pp. 4611-4626, 2007.
- [29] Kriston, Szabò, Inzelt, “The marriage of car sharing and hydrogen economy: A possible solution to the main problems of urban living,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 23, p. 2697–12708, 2010.
- [30] “Assessing Current, Near-term, and Long-term U.S. Hydrogen Markets,” Argonne National Laboratory, [Online]. Available: <http://www.dis.anl.gov/news/HydrogenMarkets.html>.
- [31] Melaina, Penev, “Resource Analysis for Hydrogen Production,” in *2012 Department of Energy Fuel Cell Technologies*, Arlington, VA, 2012.
- [32] A. Steinfeld, “Solar thermochemical production of hydrogen - a review,” *Solar Energy*, vol. 78, pp. 603-615, 2005.
- [33] Dincer, “Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27, pp. 265-286, 2002.
- [34] Kothari, Buddhi, Sawhney, “Comparison of environmental and economic aspects of various Hydrogen production methods,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, p. 553–563, 2008.
- [35] «Idrogeno e gas di sintesi,» in *Enciclopedia degli Idrocarburi Treccani*, Istituto Treccani.
- [36] Moller, Sattler, Roeb, “Solar thermal Hydrogen Production via Reforming and ThermoChemical Cycles,” in *FVS Workshop*, 2007.
- [37] Joshi, Dincer, Reddy, “Solar hydrogen production: A comparative performance,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 11246-11257, 2011.
- [38] T. S. Christensen, “Adiabatic pre-reforming of hydrocarbons - An important step in syngas production,” *Applied Catalysis*, vol. A General, pp. 285-309, 1996.

- [39] Berman, Kumar Karn, Epstein, "Steam reforming of methane on a Ru/Al₂O₃ catalyst promoted with Mn oxides for solar hydrogen production," *Green Chemistry*, pp. 626-631, 2007.
- [40] Gokon, Yamawaki, Nakazawa, Kodama, "Ni/MgO-Al₂O₃ and Ni-Mg-O catalyzed SiC foam absorbers for high temperature solar reforming of methane," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, 2010.
- [41] "DLR - Deutsche Zentrum für Luft und Raumfahrt," [Online]. Available: <http://www.dlr.de/dlr/en/desktopdefault.aspx/tabid-10002/>.
- [42] Buck, Brauning, Denk, Pfander, Schwarzbozl, Tellez, "Solar-Hybrid Gas Turbine-based Power Tower Systems (REFOS)*," *Journal of Solar Energy Engineering*, vol. 124, 2002.
- [43] S. Moller, "Solar Steam Reforming of Natural Gas," in *Maghreb-Europe project*, Lyon, 2006.
- [44] Wu, Caliot, Bai, Flamant, Wang, Zhang, Tian, "Experimental and numerical studies of the pressure drop in ceramic foams for volumetric solar receiver applications," *Applied Energy*, vol. 87, pp. 504-513, 2010.
- [45] Carbo, Jansen, Boon, Dijkstra, Van den Brink, Verkooijen, "Staged water-gas shift configuration: Key to efficiency penalty reduction during pre-combustion decarbonisation in IGCC," *Energy Procedia*, vol. 1, pp. 661-668, 2009.
- [46] E. Grol, "Evaluation of Alternate Water Gas Shift Configurations for IGCC systems," NETL - National Energy Technology Laboratory, 2009.
- [47] Ullman et al., *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003.
- [48] C. C. Cormos, "Integrated assessment of IGCC power generation technology with carbon capture and storage (CCS)," *Energy*, vol. 42, pp. 434-445, 2012.
- [49] Arthur Kohl and Richard Nielson, *Gas Purification* (5th Edition), Gulf Publishing, 1997.
- [50] Moulijn, Makkee, van Diepen, *Chemical Process Technology*, John Wiley & Sons.
- [51] Romano, Chiesa, Lozza, "Pre-combustion CO₂ capture from natural gas power plants, with ATR and MDEA processes," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 4, pp. 785-797, 2010.
- [52] P. K. Falcone, *A Handbook for Solar Central Receiver Design*,

- Livermore, CA: Sandia National Laboratories, 1986.
- [53] Edited by Frank Kreith, D. Yogi Goswami, Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy, Crc Pr Inc, 2007.
- [54] X. Wei, Z. Lu, Z. Wang, W. Yu, H. Zhang, Z. Yao, "A new method for the design of the heliostat field layout for solar tower power plants," *Renewable Energy*, vol. 35, pp. 1970-1975, 2010.
- [55] B. Kistler, A User's Manual for DELSOL3: A computer code for calculating the optical performance and optimal system design for solar thermal central receiver plants, Albuquerque, New Mexico: SANDIA National Laboratories, 1986.
- [56] "SANDIA National Laboratories," [Online]. Available: <http://www.sandia.gov/>.
- [57] Sargent & Lundy LLC Consulting Group, "Assessment of Parabolic Trough and Power Tower Solar Technology Cost and Performance Forecasts," NREL - National Renewable Energy Laboratory, Chicago, Illinois, 2003.
- [58] Heinzl, Vogel, Hubner, "Reforming of natural gas - hydrogen generation for small-scale stationary fuel cell systems," *Journal of Power Sources*, vol. 105, pp. 202-207, 2002.
- [59] D. Drysdale, An Introduction to Fire Dynamics, 3rd Edition, Edinburgh: University of Edinburgh, 2011.
- [60] Lee, Seo, Yoon, Kim, Yoon, "Experimental study on the effect of N₂, CO₂, and steam dilution on the combustion performance of H₂ and CO synthetic gas in an industrial gas turbine," *Fuel*, 2012.
- [61] P. Chiesa, Writer, *Impianti IGCC – Integrated Gasification Combined Cycle*. [Performance]. Dipartimento di Energia - Politecnico di Milano.
- [62] Cicconardi, Jannelli, Spazzafumo, "Hydrogen energy storage: Hydrogen and oxygen storage subsystems," *Interational Journal of Hydrogen Energy*, vol. 22, no. 9, pp. 897-902, 1997.
- [63] "CFMCC Engaged to Make China's Largest Oxygen Tank in Qinghai," CFMCC, 14 April 2011. [Online]. Available: <http://www.mccchina.com/ENGLISH/ShowArticle.asp?ArticleID=8998>.
- [64] "Aspen Plus," Aspen Tech, [Online]. Available: <http://www.aspentech.com/products/aspen-plus.aspx>.
- [65] Chiesa, Romano, Spallina, Kupecki, Jewulski, "Assesment of performance and thermal balance of plants based on conducting oxygen and hydrogen separation membranes," In corso di

pubblicazione, 2012.

- [66] E. E. S. Software, “Weather Data,” [Online]. Available: http://apps1.eere.energy.gov/buildings/energyplus/cfm/weather_data.cfm.
- [67] “National Solar Radiation Data Base,” [Online]. Available: http://rredc.nrel.gov/solar/old_data/nsrdb/1991-2005/tmy3/.