

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Dipartimento di Energia

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica



Analisi di primo e secondo principio
di impianti di grande taglia
per la liquefazione dell'idrogeno

Relatore: Ing. Gianluca VALENTI

Tesi di Laurea Magistrale di:
Stefano FORESTI Matr. 767075

Anno Accademico 2012-2013

Indice

Ringraziamenti	IX
Sommario	XI
Abstract	XIII
Nomenclatura	XV
1 Introduzione	1
1.1 Definizione del problema	3
1.2 Obiettivo e metodologia	5
1.3 Struttura della tesi	5
2 Idrogeno e sistemi di liquefazione	7
2.1 Idrogeno	7
2.1.1 Isotopi	7
2.1.2 Conversione	9
2.1.3 Calore specifico	12
2.2 Sistemi di liquefazione	14
2.2.1 Cicli termodinamici per la liquefazione	14
2.2.2 Ciclo Linde-Hampson con preraffreddamento	16
2.2.3 Ciclo Claude	17
2.2.4 Ciclo con refrigerazione ad elio	19
2.2.5 Ciclo frigorifero con fluido puro	20
2.2.6 Ciclo Kleemenko	20
2.3 Impianti esistenti per la liquefazione dell'idrogeno	22
2.4 Processi di liquefazione del gas naturale	23
3 Revisione bibliografica degli impianti proposti	27
3.1 Impianto Quack	27
3.2 Impianto Valenti-Macchi	28
3.3 Impianto Berstad	33
3.4 Impianto Krasae-in	34

4	Simulazioni al calcolatore	43
4.1	Aspen Plus V8.2 e Refprop	43
4.2	Modello termodinamico dell'equilibrio-idrogeno	44
4.3	Modalità di simulazione	45
4.4	Impianto Quack	50
4.4.1	Dettaglio su espansore e ricircolo dell'idrogeno	51
4.5	Impianto Valenti-Macchi	54
4.6	Impianto Berstad	55
4.6.1	Modelli termodinamici per il MR	55
4.6.2	Composizione del MR	58
4.6.3	Ottimizzazione del processo	59
4.6.4	Simulazione	61
4.7	Impianto Krasae-in	62
5	Risultati e discussione	69
5.1	Risultati globali	69
5.2	Impianto Quack	73
5.3	Impianto Valenti-Macchi	76
5.4	Impianto Berstad	78
5.5	Impianto Krasae-in	80
6	Conclusioni	83
7	Lavoro futuro	85
A	Logiche di regolazione	87
	Bibliografia	91

Figure

1.1	Processo di liquefazione generico	4
2.1	Spin di $o-H_2$ e $p-H_2$	9
2.2	Concentrazione del $p-H_2$	10
2.3	Fattore di Carnot	11
2.4	cp^0 delle forme allotropiche dell'idrogeno	13
2.5	cp dell' $e-H_2$	14
2.6	Ciclo Linde-Hampson	17
2.7	Ciclo Claude	18
2.8	Ciclo refrigerato ad elio	19
2.9	Ciclo frigorifero a più livelli	21
2.10	Ciclo Kleemenko	22
3.1	Impianto Quack originale	30
3.2	Impianto Valenti-Macchi originale	32
3.3	Impianto Berstad originale con JT valves	36
3.4	Impianto Berstad originale con wet expandes	37
3.5	Diagrammi $T-Q$ di Berstad	38
3.6	Impianto Krasae-in originale	41
4.1	Diagramma $T-Q$ con e senza punto angoloso	46
4.2	Separatore di fase liquido-vapore.	49
4.3	Impianto Quack simulato	52
4.4	Schema dei reattori fittizi	53
4.5	Impianto Valenti-Macchi simulato	56
4.6	Diagramma di fase liquido-solido generico	60
4.7	Diagramma di fase liquido-solido N_2-R14	60
4.8	Impianto Berstad simulato	64
4.9	Diagramma $T-Q$ di HX3 con crossover	65
4.10	Effetto di gas reale del $n-H_2$	66
4.11	Impianto Krasae-in simulato	67
5.1	Confronto efficienza-effetto utile specifico	73

5.2	Impianto Quack: analisi entropica.	75
5.3	Impianto Quack: diagramma di scambio termico	75
5.4	Impianto Valenti: analisi entropica.	77
5.5	Impianto Valenti: diagramma di scambio termico	77
5.6	Impianto Berstad: analisi entropica.	79
5.7	Impianto Berstad: diagramma di scambio termico	79
5.8	Impianto Krasae-in: analisi entropica.	82
5.9	Impianto Krasae-in: diagramma di scambio termico	82

Tabelle

1.1	Densità energetica	2
1.2	Sensibilità del lavoro ideale di liquefazione	4
2.1	Proprietà degli isotopi	8
2.2	Conversione discreta e continua	12
2.3	Massima temperatura di inversione	16
2.4	Impianti di LH_2 a livello mondiale	24
3.1	Parametri impianto Quack	29
3.2	Parametri impianto Valenti-Macchi	31
3.3	Parametri impianto Berstad	35
3.4	Composizione della miscela MR in Berstad per le varianti con J-T valves e liquid expansion	
3.5	Parametri impianto Krasae-in	40
3.6	Composizione della miscela MR in Krasae-in.	42
4.1	Parametri comuni assunti nelle simulazioni.	49
5.1	Risultati globali delle simulazioni.	69
5.2	Potenze elettriche e termiche	70
5.3	Risultati dell'analisi entropica.	71
A.1	Logica di regolazione dell'impianto Quack.	88
A.2	Logica di regolazione dell'impianto Valenti-Macchi.	88
A.3	Logica di regolazione dell'impianto Berstad.	89
A.4	Logica di regolazione dell'impianto Krasae-in.	89

Ringraziamenti

Ringrazio l'Ing. Gianluca Valenti per avermi dato l'opportunità di partecipare all'European Course of Cryogenics 2012, avermi proposto questo interessante lavoro di Tesi e dedicato risorse, tempo ed energie.

Ringrazio i miei genitori che mi hanno sempre stimolato, moralmente ed economicamente supportato, e sopportato, quando a casa ero intrattabile e poco disponibile, e per avermi spronato a dare il meglio.

Ringrazio le Sonie che sono state disponibili e pazienti per rinfrescare e debergamaschizzare il mio inglese.

Saluto i compagni di studio, quelli incontrati al primo anno e quelli con cui ho stretto un rapporto solo verso la fine del percorso universitario, magari nell'aula tesisti. In particolare ringrazio Fede e Domo, Toms e Anto, Giulio e Teo e Paolo, Laura e Gancio, Marco, Viola, Riccardo e Lorenzo con i quali ho passato giorni sui libri e momenti di divertimento. A tutti loro e agli altri compagni di corso, o vittime del Poli, faccio un grande in bocca al lupo!

Sommario

In questo lavoro si esegue un confronto tra gli impianti di grande taglia proposti in letteratura da Quack, Valenti e Macchi, Berstad, Krasae-in. Nei nuovi schemi si adotta la conversione continua tra le forme $o\text{-}H_2$ e $p\text{-}H_2$ e l'idrogeno viene portato allo stato di liquido per mezzo di cicli frigoriferi ed espanso in una turbina fino alle condizioni di stoccaggio. Le cifre che descrivono le prestazioni dei quattro impianti variano tra 18 e 25 MJ/kg_{LH_2} per il consumo specifico, nell'intervallo 45-60% per l'efficienza di secondo principio. In ogni caso si tratta di impianti molto migliori rispetto allo stato dell'arte (47 MJ/kg_{LH_2}).

I risultati globali di merito degli impianti non sono direttamente confrontabili a causa delle assunzioni molto differenti tra le condizioni dell'alimentazione e del prodotto, della temperatura ambiente, dei parametri operativi e dei modelli termodinamici. Il confronto è accompagnato dall'analisi entropica che permette una miglior comprensione dei risultati.

Gli impianti sono simulati attraverso il software Aspen Plus V8.2. Le apparecchiature di ogni impianto sono descritte con modelli semplici, mentre si presta grande attenzione alle proprietà termodinamiche dei fluidi. Per l'idrogeno, oltre a $o\text{-}H_2$ e $p\text{-}H_2$, si usa un modello di $e\text{-}H_2$ sviluppato appositamente per gli impianti di liquefazione. Un minor grado di accuratezza è stato possibile per le miscele Mixed Refrigerant impiegate in alcuni casi per il preraffreddamento per la mancanza di dati sperimentali e modelli termodinamici adeguati, la complessità della miscela e la scarsa conoscenza di fenomeni come l'equilibrio liquido-liquido a basse temperature e la solidificazione.

Dalle simulazioni risulta un allineamento degli impianti Quack, Valenti-Macchi e Berstad tra il 48 e il 50%, mentre Krasae-in si ferma al 42%. La principale fonte di irreversibilità è il trasferimento di calore all'ambiente nelle sezioni di compressione, seguito dalle perdite nelle turbomacchine, in primis nei compressori; è gravosa anche la rigenerazione dei fluidi frigoriferi/criogenici, in particolare nell'ultimo impianto. La compressione fredda dell'idrogeno vaporizzato nell'espansione finale è meno conveniente rispetto ad evitare la formazione del vapore stesso, quindi bisogna rimuovere i vincoli che impediscono di abbassare la temperatura dell'idrogeno in ingresso in

turbina.

Parole chiave: idrogeno, equilibrio-idrogeno, liquefazione

Abstract

In the last decades some innovative processes for large-scale hydrogen liquefaction have been proposed in literature: plants by Quack, Valenti-Macchi, Bersad et al., Krasae-in et al. are selected. The main difference between the new concepts and current plants are: the replacement of the throttling-valve by a liquid or wet expander and the introduction of continuous ortho-to-para conversion on the hydrogen side; improvement of refrigeration cycles (Joule-Brayton and Kleemenko) by new layout. Their figures of merit are in the range 18-25 MJ/kg_{LH_2} for the specific consumption, and 45-60% for the efficiency compared to a reversible process, much better than present state of the art (47 MJ/kg_{LH_2}).

Direct comparison of these figures is not correct due the substantial differences in hydrogen feed and product quality, ambient temperature, operative parameters, thermodynamic models.

The plants are simulated in Aspen Plus V8.2. The operation units are described by simple models, but great attention is paid to the thermodynamic properties of the fluids, in primis hydrogen with the forms $e-H_2$, $o-H_2$, $p-H_2$. Less accuracy is obtained for mixtures in plants that use Mixed Refrigerant precooling, because the complexity of composition, the lackness of data and the difficulties to predict solidification. Exergy analysis has been done to have a comprehension of processes' irreversibilities and a complete overview.

The results of homogeneous simulations show that the efficiency range now is more narrow, 42-50%, and the specific consumption around 16-20 MJ/kg_{LH_2} . The main exergy loss is the heat transfer from fluids to ambient in the intercoolers of the compression sections, then the fluid dynamic irreversibilities inside the compressors, then heat transfer irreversibilities. The cold compression of hydrogen flash gas proposed in some plants is not convenient compared to the possibility of obtaining subcooled liquid at the outlet of the hydrogen turbine. The sequence of four $n-H_2$ Joule-Brayton cycles by Krasae-in et al. is not competitive in comparison to helium cycles by other authors due to the losses inside recuperators.

Key words: hydrogen, equilibrium-hydrogen, liquefaction

Nomenclatura

Acronimi

API	American Petroleum Institute	h	entalpia specifica
ASME	American Society of Mechanical Engineers	\tilde{h}	costante di Plank
ARC	Auto-Refrigerant Cascade	I	momento di inerzia della molecola
ASU	Air Separation Unit	IDEALHY	Integrated Design for Efficient Advanced Liquefaction of Hydrogen
BWRS	Benedict-Webb-Rubin-Starling EOS	ISO	International Organization for Standardization
C_0	costante cinetica	IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
C_1	costante cinetica	j	numeri quantici
C_2	costante cinetica	κ	costante di Boltzmann
CCH_4	compressed methane	LCH_4	liquid methane
CCS	Carbon Capture and Storage	LH_2	liquid hydrogen
cp	calore specifico a pressione costante	LN_2	liquid nitrogen
cp^0	cp di gas ideale	LNG	Liquid Natural Gas
CGH_2	compressed gas hydrogen	LPG	Liquefied Petroleum Gas
cv	calore specifico a volume costante	\dot{m}	portata massica
DMR	Dual Mixed Refrigerant	MCHE	Main Cryogenic Heat Exchanger
e	exergia specifica	MFC	Mixed Fluid Cascade
$e-H_2$	equilibrio-idrogeno	MINLP	Mixed Integer NLP
EOS	Equation Of State	MITA	Minimal Internal Temperature Approach
f_C	fattore di Carnot	MM	Massa Molare
GH_2	gas hydrogen		

MR	Mixed Refrigerant
MTA	Million Tons Per Annum
N	insieme dei numeri naturali
n	elementi di N
\dot{n}	portata molare
$n\text{-}D_2$	normal-deuterio
$n\text{-}H_2$	normal-idrogeno
NBP	Normal Boiling Point
NGL	Natural Gas Liquids
NIST	U.S. National Institute of Standards and Technology
NLP	Non Linear Programming
NTNU	Norwegian University of Science and Technology
$o\text{-}H_2$	orto-idrogeno
SRK	Soave-Redlich-Kwong EOS
$p\text{-}H_2$	para-idrogeno
P	pressione
P_r	pressione ridotta
PCI	Potere Calorifico Inferiore
PR	Peng-Robinson EOS
PSA	Pressure Swing Adsorption
\dot{Q}	potenza termica
R	costante universale dei gas
SINTEF	Stiftelsen for INdustriell og TEknisk Forskning
SMR	Single Mixed Refrigerant
s	entropia specifica
T	temperatura
T_{ic}	temperatura uscita intercoolers
T_r	temperatura ridotta
T_0	temperatura ambiente
TPD	Tons Per Day

uma	unitÅ di massa atomica
v	volume specifico
W	potenza elettromeccanica
w_{real}	lavoro reale specifico
w_{rev}	lavoro reversibile specifico
x	frazione molare

Lettere greche

Δg^0	energia libera di Gibbs standard
Δh^0	entalpia standard
ΔP	perdita di carico
$\Delta PI\%$	perdita di carico intercoolers
Δs^0	entropia standard
ΔT	differenza di temperatura
β	Rapporto di compressione
γ	cp/cv
η_{II}	efficienza di secondo principio
η_{el}	efficienza elettrica
η_{em}	efficienza elettromeccanica
η_{liq}	efficienza turbine idrauliche
η_m	efficienza meccanica
η_s	efficienza isoentropica
η_{sep}	efficienza separatori di fase
η_y	efficienza politropica
μ_{J-T}	coefficiente di Joule-Thomson
μ_s	coefficiente di espansione isoentropica
ρ	densitÅ
σ	spin
Θ	$(\gamma - 1)/\gamma$
θ_{rot}	temperatura caratteristica

Capitolo 1

Introduzione

La storia delle fonti di energia usate dall'uomo si può riassumere in tre passi: si parte da fonti completamente rinnovabili nell'era preindustriale, alla prima rivoluzione industriale (XVIII secolo) basata sul carbone, alla seconda (XX secolo) fondata su petrolio, gas naturale e fissione nucleare. Oggi si auspica un'ultima rivoluzione (XXI secolo) che vede il suo completamento nel "solar hydrogen" [1], ossia l'idrogeno prodotto completamente da fonti rinnovabili. Si nota che nel corso del tempo c'è stata una decarbonizzazione dei combustibili impiegati a favore di quelli con un maggior contenuto di idrogeno: il rapporto H/C tra gli atomi di idrogeno e quelli di carbonio è cresciuto da valori inferiori all'unità per il carbone, a circa 2 per i prodotti petroliferi, a 4 per il gas naturale. Nell'ottica di una completa decarbonizzazione dei trasporti leggeri su strada l'idrogeno ha un ruolo principe, per veicoli mossi da motori a combustione interna o fuel cells. L'idrogeno si presenta come un combustibile pulito, sia per l'inquinamento locale (non produce particolato, ossidi di zolfo o idrocarburi incombusti), sia per l'emissione di gas serra, purché sia prodotto da impianti CCS (Carbon Capture & Storage), che separano e immagazzinano la CO_2 invece di liberarla in atmosfera, in attesa dell'era del già citato "solar hydrogen". Perché l'economia dell'idrogeno diventi reale si deve lavorare sull'intera filiera, dalla produzione, alla distribuzione e stoccaggio, all'uso finale. Le fasi di distribuzione e stoccaggio sono il punto cruciale, e sono lo sfondo di questo lavoro di Tesi.

L'idrogeno ha un elevato potere calorifico inferiore (PCI), 120 MJ/kg , ma a causa della bassa densità in condizioni ambiente, è difficile muovere o accumulare significative quantità di energia in piccoli volumi. Le vie studiate sono bombole ad altissima pressione per la forma di gas compresso (CGH_2), serbatoi criogenici per la forma liquida (LH_2), o adsorbimento nel reticolo cristallino di metalli ma con un rapporto idrogeno/metallo molto basso, meno di $0.02 \text{ kg}_{H_2}/\text{kg}_{matrice}$. Il CGH_2 è adatto per rifornire piccole utenze non lontano dall'impianto di produzione ed è poco attraente per il settore del-

l'autotrazione per la bassa densità energetica, che limiterebbe l'autonomia del veicolo. Attraverso la liquefazione aumenta la densità, e quindi la densità energetica, come mostrato in Tabella 1.1.

Condizioni	T K	P MPa	ρ kg/m^3	Densità energetica MJ/m^3
GH_2	300	0.1	0.8	96.3
CGH_2	300	20.0	14.4	$1.7 \cdot 10^3$
CGH_2	300	35.0	23.2	$2.8 \cdot 10^3$
LH_2	20	0.1	72.4	$8.7 \cdot 10^3$
CH_4	300	0.1	0.6	35.7
CCH_4	300	20.0	155.3	$7.8 \cdot 10^3$
LCH_4	110	0.1	424.8	$2.1 \cdot 10^4$
benzina	amb.	amb.	690	$3 \cdot 10^4$

Tabella 1.1. Densità energetica dell'idrogeno: gas compresso e liquido a confronto con metano e benzina.

Per il LH_2 alla maggiore densità segue la facilità di stoccaggio in serbatoi criogenici, in grande quantità e per lungo tempo, l'economicità del trasporto anche su lunghe distanze e infine la possibilità di ottenere CGH_2 facendo evaporare il liquido compresso, con un bassissimo lavoro di compressione. Tuttavia la liquefazione è un processo energivoro, tecnicamente impegnativo. Nella distribuzione dell'idrogeno su larga scala per l'autotrazione si stima che la forma liquida diventi competitiva con quella compressa se la liquefazione è efficiente, con un consumo specifico inferiore a circa $10 kWh/kg_{LH_2}$ [2], mentre lo stato dell'arte ad oggi si attesta a $13-15 kWh/kg_{LH_2}$ e un'efficienza di circa il 20-25%. Anche l'Unione Europea si sta prodigando, attraverso il progetto IDEALHY (Integrated Design for Efficient Advanced Liquefaction of Hydrogen), per sviluppare grandi sistemi di liquefazione ($50-200 TPD$), con l'obiettivo di raggiungere i $6 kWh/kg_{LH_2}$, ossia dimezzare i consumi rispetto a agli impianti odierni, che sono costruiti per minimizzare i costi di investimento e non per perseguire la massima efficienza. Gli impianti di liquefazione esistenti, seppur abbiano una capacità superiore rispetto all'attuale domanda mondiale di LH_2 , sono inadeguati per numero e, soprattutto, tecnologia ed efficienza, se si vuole che l'idrogeno diventi un vettore energetico di massa. Da configurazioni che si basano sui cicli elementari (Linde-Hampson, Claude) si dovranno adottare soluzioni ad hoc per incontrare le esigenze specifiche dell'idrogeno, che mostra un comportamento termodinamico molto

particolare e pertanto richiede alcuni accorgimenti.

1.1 Definizione del problema

Gli impianti proposti nel nuovo millennio puntano a conseguire la massima efficienza, ma differiscono l'uno dall'altro non solo per i cicli termodinamici impiegati, ma anche per le condizioni al contorno, lo stato dell'idrogeno alimentato e prodotto, le prestazioni dei singoli componenti e, non meno importante, per il modello termodinamico con cui sono descritti l'idrogeno e gli altri fluidi di processo. Questa varietà di condizioni non rende possibile un confronto diretto tra i risultati proposti dagli autori. Il tema del confronto in condizioni omogenee è di grande interesse per chi si occupa di LH_2 , e un primo tentativo di realizzarlo è stato compiuto da Berstad et al. [3]. Una volta appurato che il consumo specifico per unità di massa liquefatta non costituisce un buon termine di paragone, si focalizza l'attenzione sul rendimento di secondo principio indicandolo come il parametro più sincero. Esso è definito dal rapporto tra il lavoro reversibile (w_{rev}), ossia la variazione di exergia tra lo stato finale (e_{out}) e iniziale (e_{in}), e il lavoro reale (w_{real}):

$$\eta_{II} = \frac{w_{rev}}{w_{real}} = \frac{e_{out} - e_{in}}{w_{real}} \quad (1.1)$$

Anche questo parametro non può essere preso tal quale ma va elaborato. Da un'analisi di sensibilità del lavoro reversibile al variare delle condizioni dell'alimentazione e del prodotto, i cui risultati sono riportati in Tabella 1.2, la pressione iniziale è senza dubbio il fattore più significativo, quindi si scompone il percorso dell'idrogeno in due passi, mostrati in Figura 1.1: precompressione (PC) e liquefazione (L), ciascuno caratterizzato da una propria efficienza,

$$\eta_{PC} = \frac{e_2 - e_1}{w_{PC}} \quad (1.2)$$

$$\eta_L = \frac{e_3 - e_2}{w_L} \quad (1.3)$$

da cui risulta che l'efficienza totale del processo è una media delle efficienze dei singoli passi, pesata sui rispettivi consumi:

$$\eta_{II} = \eta_{PC} \cdot \frac{w_{PC}}{w_{PC} + w_L} + \eta_L \cdot \frac{w_L}{w_{PC} + w_L} \quad (1.4)$$

In questo modo vengono annullate le differenze legate alla pressione iniziale, ma permangono altre differenze a cui non è possibile far fronte tramite un procedimento così generale. L'influenza di alcune di queste, già illustrata nella Tabella 1.2, è di entità non trascurabile.

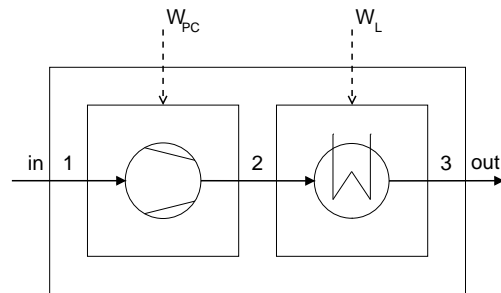


Figura 1.1. Suddivisione in due passi di un generico processo di liquefazione.

Parametro	Intervallo	$ \Delta w_{rew} $ kWh/kg_{LH_2}	Differenza* %
P_{GH_2} (bar)	1-60	1.42	36
P_{LH_2} (bar)	1-4	0.22	6
x_{p-H_2} (%)	95-99.8	0.09	2
T_0 (K)	283-303	0.32	8

*La differenza relativa è definita come $|\Delta w_{rew}|$ diviso $3.94 kWh/kg_{LH_2}$, che è la variazione di exergia da $n-H_2$ a $300 K$, $8 MPa$ a $p-H_2$ al NBP.

Tabella 1.2. Sensibilità del lavoro ideale di liquefazione alle condizioni di ingresso e di uscita [3].

1.2 Obiettivo e metodologia

Come evidenziato dagli autori stessi, il metodo sopra descritto non è esaustivo: per giungere a risultati davvero coerenti molti altri fattori devono essere ugualizzati nei modelli di simulazione degli impianti, ad esempio le condizioni ambiente, i rendimenti delle macchine, le differenze di temperatura minime negli scambiatori di calore. In questo lavoro di Tesi si compie il passo finale verso il confronto in condizioni omogenee attraverso la simulazione degli impianti scelti per mezzo del programma Aspen Plus V8.2, prestando la massima attenzione ai modelli termodinamici dei fluidi processati e, dove non è possibile riprodurre esattamente lo schema come proposto in letteratura, apportando modifiche sempre volte alla massima precisione e coerenza.

Il confronto deve essere completato attraverso l'analisi entropica, per individuare le fonti di irreversibilità, e capire le ragioni intrinseche che rendono un impianto superiore ad un altro. Proprio questa analisi chiave non è stata riportata in tutti gli articoli in cui venivano illustrati gli impianti, mentre da essa emergono punti di forza e debolezza.

1.3 Struttura della tesi

Messa in evidenza la necessità di un confronto in condizioni omogenee in questo primo capitolo, nel secondo si descrive l'idrogeno con le sue peculiarità: l'esistenza di due forme allotropiche dovuta a fenomeni quantistici e la concentrazione variabile con la temperatura, il calore specifico di gas ideale; quindi si presenta una revisione dei cicli termodinamici inversi e dei processi di liquefazione dei gas criogenici, in particolare idrogeno e gas naturale. Il terzo capitolo propone gli impianti di grande taglia ad alta efficienza presi dalla letteratura per i quali si è scelto di fare il confronto, mettendo in evidenza la disuniformità delle assunzioni fatte da ciascun autore. Il quarto capitolo introduce il programma di simulazione Aspen Plus V8.2, spiega i caratteri generali delle simulazioni e la scelta dei parametri comuni; quindi si illustra il riadattamento di ogni impianto alle nostre esigenze e le difficoltà incontrate nel perseguire risultati attendibili. Seguono il capitolo di presentazione e analisi dei risultati e quello delle conclusioni. Infine si discutono i punti da approfondire per oltrepassare alcuni limiti o approssimazioni di quello che qui è stato fatto.

Capitolo 2

Idrogeno e sistemi di liquefazione

Nella prima parte di questo capitolo viene descritto l'idrogeno, evidenziando quali sono le caratteristiche che lo rendono molto diverso da altri fluidi criogenici e dalle quali nascono alcune difficoltà nella liquefazione. Nella seconda parte sono presentati i principi della liquefazione dei fluidi criogenici, con gli accorgimenti necessari per il caso particolare dell'idrogeno; di seguito una panoramica degli impianti di liquefazione dell'idrogeno fino ad oggi costruiti a livello mondiale e un breve excursus su quelli per la liquefazione del gas naturale (LNG), in quanto da quest'ultimo settore, già industrialmente maturo, i primi possono ereditare configurazioni impiantistiche ed apparecchiature.

2.1 Idrogeno

2.1.1 Isotopi

Esistono tre isotopi dell'atomo di idrogeno: il prozio (1_1H), il deuterio (2_1H o D) e il trizio (3_1H o T), i cui nuclei sono costituiti rispettivamente da un solo protone, un protone e un neutrone, un protone e due neutroni. Il trizio è estremamente raro: nelle acque superficiali è presente con un rapporto di 1 ogni 10^{21} atomi di idrogeno. Questa concentrazione è frutto dell'equilibrio tra gli atomi che si formano negli alti strati dell'atmosfera per bombardamento dei raggi cosmici e di quelli che decadono con emissione di radiazioni. Il tempo di dimezzamento del trizio è di 12.32 anni. Vista la rarità, questo isotopo non verrà considerato. Il prozio, con peso atomico 1.0078 *uma* e abbondanza relativa del 99.9844%, e il deuterio, con peso atomico 2.0140 *uma* e abbondanza relativa dello 0.0156%, formano la popolazione dell'idrogeno naturale con peso atomico 1.0079 *uma*. Le combinazioni possibili di questi due atomi sono tre isotopi di idrogeno molecolare: H_2 , D_2 , HD . In gene-

Molecola	MM $kg/kmol$	Punto Triplo		Punto Critico		NBP
		$T(K)$	$P(MPa)$	$T(K)$	$P(MPa)$	$T(K)$
$n-H_2$	2.0159	13.957	0.0074	33.145	1.2964	20.369
$o-H_2$	2.0159	14.008	0.0076	33.220	1.3107	20.380
$p-H_2$	2.0159	13.803	0.0070	32.938	1.2858	20.271
$n-D_2$	4.0282	18.710	0.0195	38.340	1.6653	23.310

Tabella 2.1. Proprietà di alcune forme della molecola di idrogeno [4].

rile nelle molecole complesse, la sostituzione di uno o più atomi con degli isotopi non altera le proprietà della molecola, mentre nel caso dell'idrogeno le differenze tra H_2 e D_2 sono significative, come si vede dalla Tabella 2.1, perché l'aggiunta di un solo neutrone in ogni atomo su molecole così leggere comporta grandi variazioni percentuali della massa e quindi delle proprietà fisiche. Inoltre le molecole formate dallo stesso tipo di atomi, H_2 e D_2 , per motivi legati alla simmetria della molecola stessa, si possono presentare nella forma "para" e "orto" a seconda dello spin dei nuclei, con proprietà termodinamiche differenti soprattutto a temperature criogeniche. La molecola HD invece non è simmetrica e quindi esiste in una sola forma. Ancora l'abbondanza delle molecole di idrogeno è nettamente sbilanciata dalla parte di H_2 e solo questa sarà considerata d'ora in poi.

Nel 1932 ad Heisenberg fu assegnato il Premio Nobel per la Fisica

for the creation of quantum mechanics, the application of which has, inter alia, led to the discovery of the allotropic forms of hydrogen.

Grazie alla meccanica quantistica, già anni prima, Heisenberg spiegò l'esistenza di due forme dell'atomo di elio legata alla differenza di spin elettronico e postulò l'esistenza di due forme anche per la molecola di idrogeno, differenti per lo spin del nucleo. La conferma venne da Bonhoeffer e Harteck nel 1929 che, osservando variazioni delle proprietà termodinamiche di un provino isolato di idrogeno tenuto a bassa temperatura per varie ore, dedussero che i cambiamenti erano causati da un mutamento dello stato quantico delle molecole. Furono dati i nomi di orto-idrogeno alla forma con spin parallelo, prevalente a temperatura ambiente, e para-idrogeno a quella con spin antiparallelo, dominante a bassa temperatura, in analogia con la nomenclatura usata da Heisenberg per l'elio. Secondo il teorema spin-statistica le particelle a spin semi-intero ($\sigma = n + 1/2$, $n \in N$), come i protoni, sono fermioni e obbediscono alla statistica di Fermi-Dirac, che descrive la distribuzione delle particelle in base ai livelli j ($j \in N$) di energia rotazionale, da cui segue che l'orto-idrogeno occupa i livelli con j dispari e il para-idrogeno quelli pari. A bassa temperatura le molecole hanno poca energia e popolano quasi

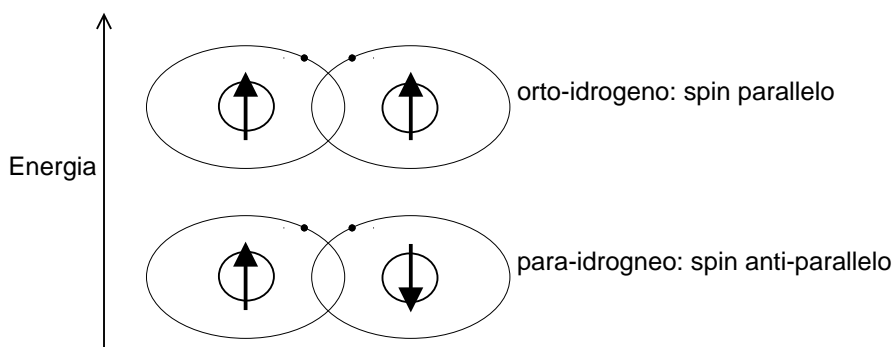


Figura 2.1. Orientamento relativo dello spin del nucleo nell'orto-idrogeno e nel para-idrogeno.

esclusivamente il livello di energia rotazionale $j=0$, ossia il livello associato al para-idrogeno, mentre all'aumentare della temperatura la popolazione cambia distribuzione e occupa anche livelli di energia rotazionale superiori associati agli altri numeri quantici, quindi si ha la compresenza di para-idrogeno e orto-idrogeno. Oltre la temperatura ambiente la distribuzione non cambia perché tutti i livelli energetici sono uniformemente popolati.

Riassumendo, l'idrogeno molecolare è una miscela di orto-idrogeno ($o-H_2$) e para-idrogeno ($p-H_2$) con concentrazione variabile in funzione della temperatura. La miscela formata dal 75% di $o-H_2$ e dal 25% di $p-H_2$ è comune a temperatura ambiente e a temperature superiori e viene chiamata normal-idrogeno ($n-H_2$); con l'abbassarsi della temperatura invece la composizione di equilibrio cambia sensibilmente fino a diventare quasi esclusivamente $p-H_2$ avvicinandosi a 0 K. Questo andamento è rappresentato dalla Figura 2.2.

2.1.2 Conversione

La trasformazione da $o-H_2$ a $p-H_2$ è esotermica e molto lenta se non aiutata da un catalizzatore, quindi se il raffreddamento dell'idrogeno è rapido, come avviene sia negli apparati di laboratorio che negli impianti industriali, la composizione alla temperatura finale non è diversa da quella di partenza, ma con il passare del tempo avverrà la conversione fino a raggiungere le condizioni di equilibrio, con il rilascio del calore di conversione. Se il raffreddamento avviene in presenza di un catalizzatore la conversione è continua e la composizione, variabile in funzione della temperatura, prende il nome di equilibrio-idrogeno ($e-H_2$). La conversione continua è fondamentale per l'efficienza energetica degli impianti di liquefazione. Se la conversione non fosse catalizzata ma lasciata avvenire spontaneamente nel serbatoio di stoccaggio dell'idrogeno liquido, il calore di conversione farebbe evaporare una frazione significativa di idrogeno che andrebbe poi sottoposto nuovamente al processo

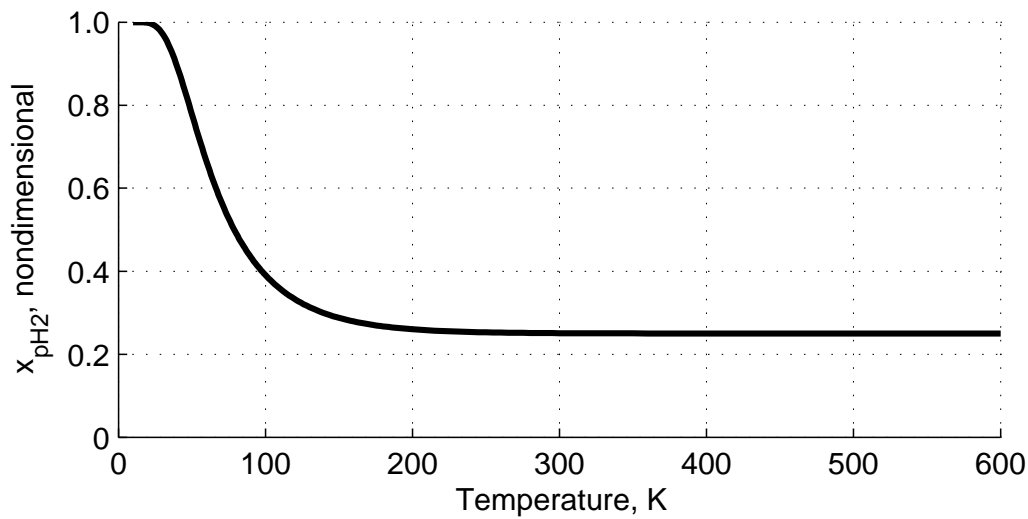


Figura 2.2. Concentrazione del para-idrogeno in condizioni di equilibrio in funzione della temperatura.

di liquefazione. La quantità di calore messa in gioco dalla conversione al punto normale di ebollizione (NBP) è $703 \text{ kJ/kg}_{O-H_2 \rightarrow p-H_2}$, molto superiore ai 443 kJ/kg del calore latente di evaporazione.

La reazione di conversione per l'idrogeno liquido in assenza di catalizzatore segue una cinetica del secondo ordine (Equazione 2.1); in presenza del catalizzatore invece si passa ad una cinetica di ordine zero per il liquido (Equazione 2.2) e del primo ordine per il gas (Equazione 2.3).

$$\frac{dx_{O-H_2}}{dt} = -C_2 \cdot x_{O-H_2}^2 \quad (2.1)$$

$$\frac{dx_{O-H_2}}{dt} = -C_0 \quad (2.2)$$

$$\frac{dx_{O-H_2}}{dt} = -C_1 \cdot x_{O-H_2} \quad (2.3)$$

La costante C_2 vale $3.167 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ al NBP; le costanti cinetiche C_0 e C_1 dipendono da pressione, temperatura e tipo di catalizzatore. I catalizzatori che possono essere impiegati sono idrossidi di ferro, ossidi di cromo o nickel su un substrato di allumina, carboni attivi, silica-gel. I catalizzatori possono essere disattivati da alcune sostanze presenti come impurità nella corrente di idrogeno. Tra queste CH_4 , CO e C_2H_4 causano un avvelenamento provvisorio (reversibile) del catalizzatore, mentre Cl_2 , HCl e H_2S lo disattivano in modo definitivo.

La conversione catalitica può avvenire in tre modi:

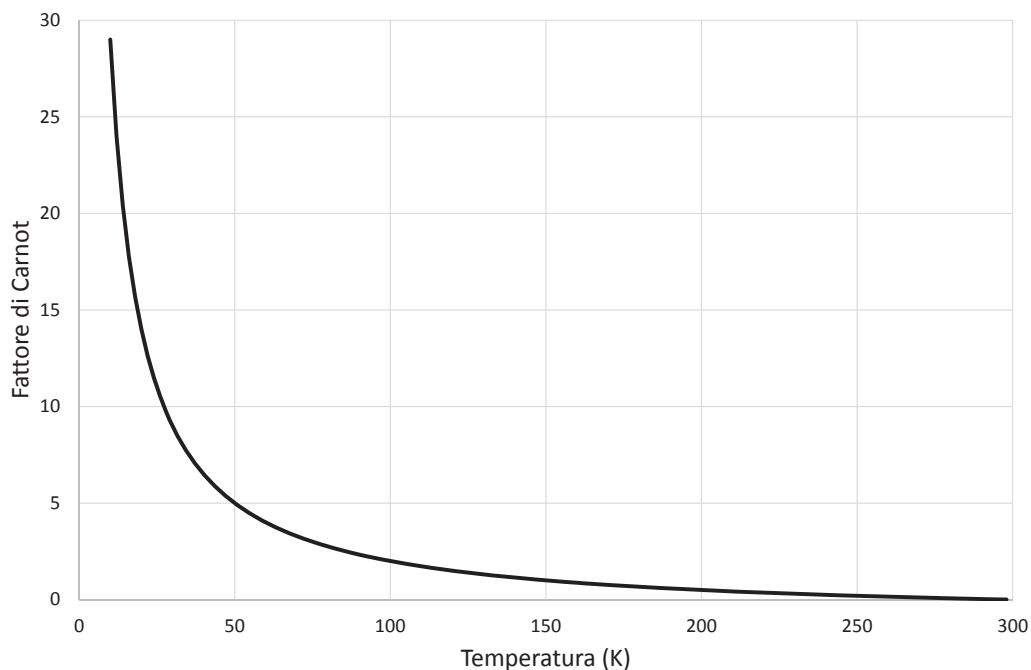


Figura 2.3. Fattore di Carnot

- in reattori adiabatici: il flusso di idrogeno che attraversa il letto catalitico si scalda a causa della reazione esotermica e deve essere nuovamente raffreddato a valle;
- in reattori isotermi: il reattore col catalizzatore è immerso in un bagno di liquido criogenico che asporta il calore di conversione evaporando e mantiene la temperatura costante. Il fluido ausiliario può essere ad esempio azoto liquido per la conversione ad alta temperatura (80 K) o lo stesso idrogeno liquido per la conversione finale (20 K);
- in modo continuo negli scambiatori di calore: il catalizzatore viene inserito nei canali dedicati al flusso di idrogeno.

Rimuovere calore da temperature inferiori all'ambiente è tanto più costoso in termini energetici quanto minori sono le temperature a cui il calore deve essere asportato: il Fattore di Carnot f_C , riportato in figura 2.3 per l'intervallo 300-10 K, indica la quantità di energia meccanica minima da spendere per trasferire un'unità di calore da una temperatura T all'ambiente T_0 , ossia con processi reversibili:

$$f_C = \frac{T_0 - T}{T} \quad (2.4)$$

Conversione	$T(K)$	$w_{rev}(MJ/kg_{LH_2})$
1 stadio	20.4	18.80
2 stadi	80; 20.4	17.01
3 stadi	80; 65; 20.4	16.16
Continua ($e-H_2$)		14.24

Tabella 2.2. Confronto del lavoro di liquefazione con conversione discontinua in reattori isotermi e conversione continua.

Lipman et al. [5] hanno calcolato il lavoro necessario per liquefare una corrente di idrogeno fissate le condizioni di ingresso ($300 K$, $1 atm$, $n-H_2$) e di uscita ($20.4 K$, $1 atm$, $x_{p-H_2}=99.8\%$), considerando temperatura ambiente a $300 K$ e rimozione del calore in modo reversibile attraverso una successione infinita di cicli di Carnot, in cui quindi l'unica forma di non idealità è legata alla composizione $o-H_2/p-H_2$. E' evidente dai risultati riportati in Tabella 2.2 che l'energia richiesta per asportare il calore di conversione in modo continuo su tutto l'intervallo di temperatura (lavoro reversibile dell' $e-H_2$) è molto minore rispetto al caso in cui la conversione avvenga in stadi discreti, fino al 30% in meno rispetto al caso di un solo reattore finale.

Nella maggior parte degli impianti di liquefazione finora realizzati, la conversione avviene in reattori adiabatici o isotermi, e solo in pochi casi in maniera continua, ma l'integrazione del catalizzatore negli scambiatori è una caratteristica fondamentale per gli impianti di grande taglia che verranno analizzati in questo lavoro: solo così la composizione è prossima a quella di equilibrio e quindi sono minime le irreversibilità legate alla conversione.

2.1.3 Calore specifico

I fenomeni quantistici che si verificano nei nuclei della molecola, si traducono a livello macroscopico in andamenti inusuali delle proprietà termodinamiche, in particolare del calore specifico a pressione costante di gas ideale, cp^0 . Secondo la teoria dei gas perfetti il cp^0 della molecola di idrogeno, considerando il solo contributo roto-traslazionale, è:

$$cp^0 = 7/2 \cdot R/MM = 7/2 \cdot 8.314/2.0159 = 14.435 kJ/(kg \cdot K) \quad (2.5)$$

valore che ben si avvicina a quello misurato in condizioni ambiente, ma al diminuire della temperatura emergono delle anomalie rispetto sia alla condizione di gas perfetto, sia al comportamento di altri gas biatomici. Come si vede in Figura 2.4, il cp^0 dell' $o-H_2$ è monotono decrescente al diminuire della temperatura, quello del $p-H_2$ invece presenta un massimo nell'intorno di $160 K$, infine, avvicinandosi a $20 K$, i due convergono, assumendo il valore tipico di un gas monoatomico perché il contributo rotazionale sul cp^0 tende

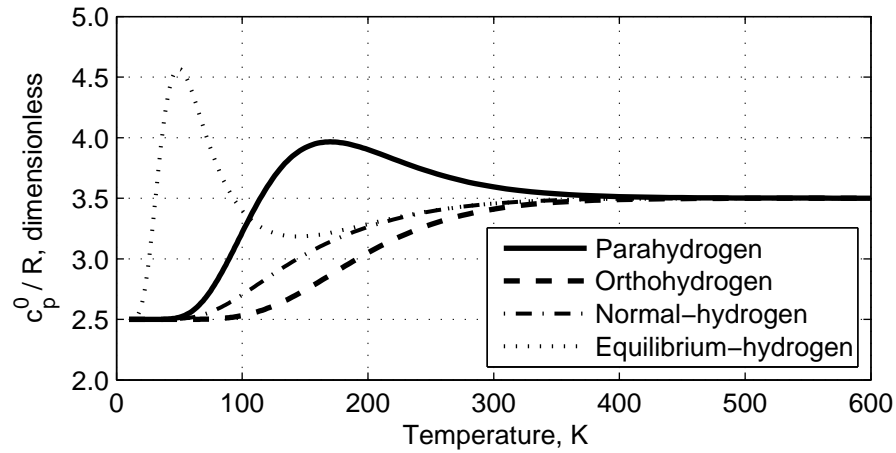


Figura 2.4. cp^0 di $o-H_2$, $p-H_2$, $n-H_2$ ed $e-H_2$ in funzione della temperatura in forma adimensionale.

ad annullarsi:

$$cp^0 = 5/2 \cdot R/MM = 7/2 \cdot 8.314/2.0159 = 10.310 kJ/(kg \cdot K) \quad (2.6)$$

Mentre l'andamento monotono o non monotono è legato ai fenomeni quantici, la tendenza al cp^0 di un gas monoatomico sarebbe comune a tutti i gas biatomici, ma è evidente solo nel caso dell'idrogeno, perché è l'unico che rimane ancora gassoso nell'intervallo di temperatura in cui si osserva la disattivazione (seguendo un raffreddamento) del contributo rotazionale, mentre le altre sostanze passano già allo stato liquido. I limiti entro cui l'effetto si esplica sono grossolanamente indicati dalla temperatura caratteristica

$$\theta_{rot} = \frac{\tilde{h}^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot I \cdot \kappa} \approx 85K \quad (2.7)$$

dove \tilde{h} è la costante di Plank, I è il momento di inerzia della molecola rispetto ad un asse perpendicolare all'asse interatomico, κ è la costante di Boltzmann. Oltre $3\theta_{rot}$ ($\approx 255 K$) i livelli rotazionali sono completamente attivati, sotto $1/3\theta_{rot}$ ($\approx 28 K$) sono completamente disattivati. La curva cp^0 dell' $e-H_2$ è stata ottenuta da Valenti et al. [6] come illustrato nel Paragrafo 4.2.

Il cp dell'equilibrio-idrogeno come gas reale ha un comportamento ancora più complesso, in cui si osserva che il picco si attenua e si sposta verso temperature maggiori al crescere della pressione, come mostra la Figura 2.5. Ai fini della liquefazione, questo si traduce in una minor quantità di calore da asportare a bassissime temperature, a tutto vantaggio della potenza richiesta dall'impianto.

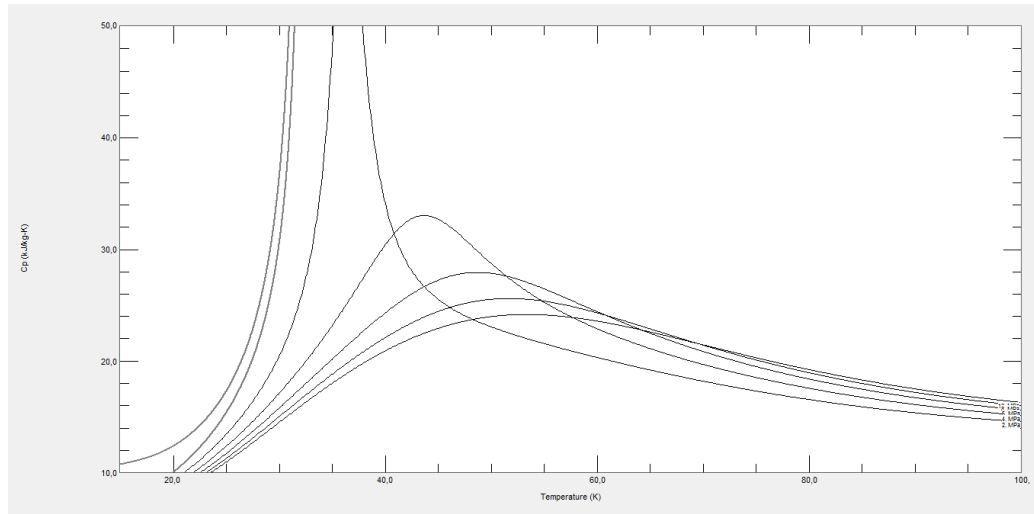


Figura 2.5. c_p dell' $e\text{-}H_2$ in funzione della temperatura e parametrico rispetto alla pressione (2-10 MPa).

2.2 Sistemi di liquefazione

2.2.1 Cicli termodinamici per la liquefazione

Le prestazioni dei cicli termodinamici di liquefazione si possono esprimere sinteticamente attraverso degli indici come il consumo specifico per unità di massa liquefatta, la frazione di gas liquefatto su tutto quello elaborato (per sistemi con ricircolo), il rendimento di secondo principio. Questi parametri dipendono anche dalle prestazioni dei singoli componenti dell'impianto: efficienza isoentropica ed elettromeccanica di compressori ed espansori, efficacia degli scambiatori di calore, perdite di carico negli scambiatori e nelle tubature, rientri termici dall'ambiente. Se si fa riferimento al ciclo reversibile di Carnot e ad un sistema termodinamico aperto, come lo è quello di liquefazione, si possono determinare due passi per realizzare lo scopo: una compressione isoterma del gas dalle condizioni ambiente fino a raggiungere l'entropia del liquido e un'espansione isoentropica fino alle condizioni di stoccaggio. L'espansione isoentropica di un fluido da condizioni supercritiche fino ad ottenere liquido saturo è tecnicamente irrealizzabile; si cercano dunque delle soluzioni alternative di espansione:

- Espansione isoentalpica

Attraverso una valvola di laminazione adiabatica il fluido viene depressurizzato senza scambi di energia con l'esterno. Se consideriamo nulle le variazioni di energia cinetica e potenziale tra ingresso e uscita, la

trasformazione risulta nel complesso isoentalpica. L'effetto della variazione di temperatura rispetto ad una variazione di pressione ad entalpia costante è descritto dal coefficiente di Joule-Thomson:

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{dT}{dP} \right)_h = cp \cdot dT + \left[v - T \cdot \left(\frac{dv}{dT} \right)_P \right] \cdot dP \quad (2.8)$$

dove μ_{J-T} rappresenta la pendenza delle curve isoentalpiche nel diagramma P-T. Nella regione in cui la pendenza è negativa, ad un'espansione corrisponde un riscaldamento del fluido, mentre nella zona con pendenza positiva, un'espansione è accompagnata da un raffreddamento. Le due zone sono separate dalla curva di inversione, data dall'involuzione dei massimi delle isoentalpiche, lungo la quale il coefficiente di Joule-Thomson vale 0. Il coefficiente μ_{J-T} è nullo anche per tutti i gas in condizioni di idealità (alta temperatura ridotta T_r e bassa pressione ridotta P_r), per i quali l'entalpia è funzione esclusivamente della temperatura ed è insensibile alle variazioni di pressione. Perché la laminazione abbia un effetto refrigerante, quindi, il fluido di lavoro deve manifestare carattere non ideale ed essere nella regione con μ_{J-T} positivo. Per ogni specie esiste una temperatura massima di inversione (per $P \rightarrow 0$), i cui valori per alcune sostanze sono riportati nella Tabella 2.3. Se questa temperatura è maggiore della temperatura ambiente il gas può essere raffreddato e liquefatto per sola compressione (isoterma) e laminazione; se tale temperatura è minore, l'effetto refrigerante può essere ottenuto solo con preraffreddamento (o previa espansione isoentropica del fluido in una macchina), fino a raggiungere una condizione in cui μ_{J-T} è positivo, e solo da queste condizioni una laminazione farà raffreddare il fluido fino sotto la temperatura di saturazione per ottenere del liquido. L'espansione attraverso una valvola è facile da realizzare e flussi bifase liquido-vapore non causano problemi, ma presenta lo svantaggio di essere un processo totalmente irreversibile.

- Espansione isoentropica

L'espansione isoentropica viene realizzata attraverso una macchina che estrae lavoro dal sistema in modo reversibile. Analogamente al coefficiente di Joule-Thomson, si definisce un coefficiente di espansione isoentropica:

$$\mu_s = \left(\frac{dT}{dP} \right)_s = \frac{T}{cp} \cdot \left(\frac{dv}{dT} \right)_P \quad (2.9)$$

che è positivo per qualsiasi gas, quindi qualsiasi espansione isoentropica è accompagnata da una diminuzione di temperatura. Assegnato il salto di pressione, l'espansione attraverso una macchina che estrae

Gas	T (K)
<i>He-4</i>	45
H_2	205
<i>Ne</i>	250
N_2	621
<i>Air</i>	603
<i>CO</i>	652
<i>Ar</i>	794
O_2	761
CH_4	939
CO_2	1500
NH_3	1994

Tabella 2.3. Massima temperatura di inversione di alcuni gas.

lavoro permette di raggiungere temperature inferiori, o a pari temperatura raggiunta necessita di una pressione massima inferiore e quindi di minor potenza per i compressori rispetto alla laminazione. Nella realtà è impossibile realizzare un processo isoentropico, tuttavia le irreversibilità sono nettamente inferiori che non nella laminazione. Lo svantaggio di lavorare con macchine con parti in movimento è che solo piccole frazioni di liquido possono essere tollerate.

Alcuni cicli di seguito descritti utilizzano entrambi i dispositivi, tuttavia la liquefazione avviene sempre attraverso la valvola di laminazione per la sua semplicità di funzionamento; gli espansori bifase ad oggi sono un campo di frontiera e trovano le prime applicazioni industriali negli impianti di liquefazione del gas naturale. Tutti i processi basici di liquefazione elencati di seguito sono cicli termodinamici aperti in cui viene alimentato gas a pressione e temperatura ambiente e il prodotto è il flusso di liquido; la pressione minima del ciclo non scende a livelli subatmosferici per evitare infiltrazioni di aria nell'impianto; tutte le sezioni di compressione sono inter-refrigerate per avvicinarsi, per quanto possibile, ad un processo isoterma. Per descrizioni più esaustive si rimanda a [7].

2.2.2 Ciclo Linde-Hampson con preraffreddamento

Il ciclo Linde-Hampson (Figura 2.6) è il ciclo termodinamico più semplice per la liquefazione dei gas criogenici, ma non può essere applicato tal quale per la liquefazione dell'idrogeno. Per i gas che hanno la temperatura massima di inversione minore della temperatura ambiente si ricorre ad uno stadio di preraffreddamento. Qualsiasi fluido con temperatura di punto triplo inferiore alla temperatura massima di inversione dell'idrogeno può essere usato, ma

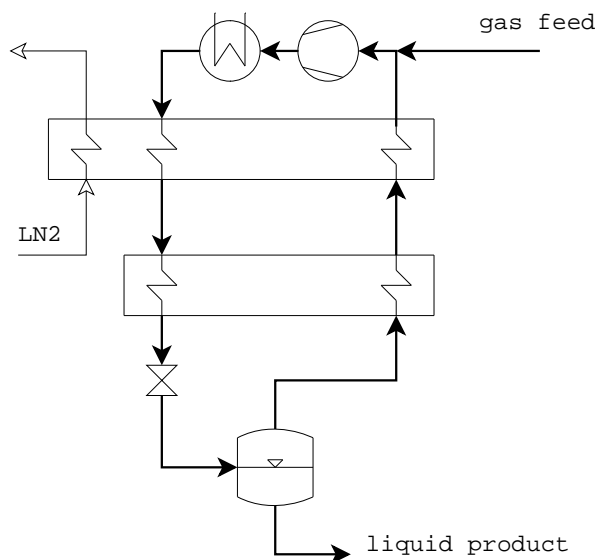


Figura 2.6. Schema di impianto del ciclo Linde-Hampson con preraffreddamento.

la scelta ricade sull'azoto per motivi di disponibilità, sicurezza ed economicità. L'idrogeno compresso dalla temperatura ambiente viene preraffreddato in un bagno di azoto liquido (LN_2) fino a circa 80 K , a cui di solito avviene anche la prima conversione catalitica da $o\text{-}H_2$ a $p\text{-}H_2$. L'idrogeno passa poi attraverso un recuperatore in cui è raffreddato dal flusso di idrogeno a bassa pressione, infine viene sottoposto a laminazione. Nel bagno di idrogeno liquido è immerso un reattore di conversione, in cui il liquido stesso fluisce e raggiunge la composizione di equilibrio prima di essere stoccato. La frazione di vapore formatasi nella valvola e durante la conversione finale viene riportata alla sezione di compressione. La richiesta di azoto liquido è notevole: il rapporto in massa LN_2/LH_2 è circa 10. Per il ciclo ideale la massima frazione di liquido a valle della laminazione si ottiene per la pressione di mandata di circa 15 MPa , che permette di avere $\mu_{J-T}=0$ all'uscita del bagno di azoto.

2.2.3 Ciclo Claude

Il gas compresso attraversa il primo rigeneratore, quindi viene diviso in due flussi. Uno passa in una macchina che realizza un'espansione isoentropica, in cui avviene un considerevole abbassamento di temperatura, e poi viene riunito al flusso di bassa pressione che proviene dalla parte di bassa temperatura dell'impianto, prima di entrare nel secondo scambiatore. L'altro flusso ad alta pressione viene raffreddato nel secondo e nel terzo scambiatore e infine laminato per produrre il liquido. Il vapore presente dopo la laminazione risale il terzo scambiatore, incontra il flusso più freddo passato attraverso l'espanso-

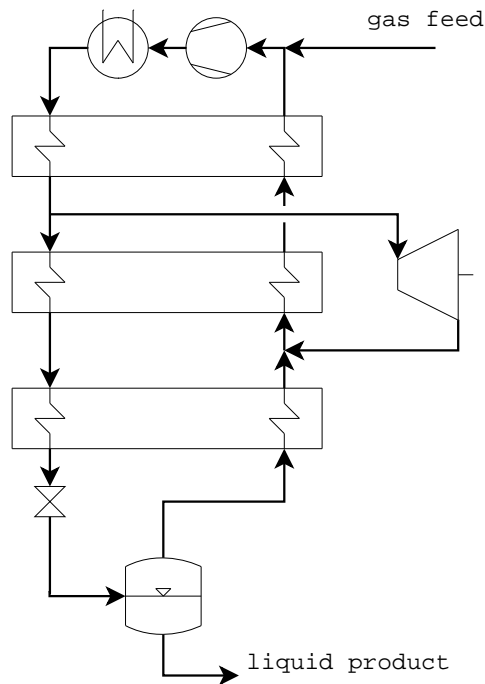


Figura 2.7. Schema di impianto del ciclo Claude.

re, viene riscaldato in assetto recuperativo fino alla sezione di compressione. La configurazione del ciclo Claude (Figura 2.7), indipendentemente dal fatto che la potenza dell'espansore venga recuperata o dissipata, permette di avere prestazioni migliori rispetto al ciclo Linde-Hampson: è migliore lo scambio termico e solo una parte del flusso subisce la laminazione, mentre l'altra viene espansa in modo efficiente e si ha un'effettiva sottrazione di energia dal sistema.

La capacità refrigerante può anche essere fornita da un ciclo termodinamico esterno: se il ciclo esterno interviene solo nella parte di bassa temperatura il fluido di lavoro del ciclo frigorifero è necessariamente elio, l'unico gas con temperatura di punto critico inferiore all'idrogeno; se invece il ciclo esterno si fa carico della fase di preraffreddamento di solito si adotta una configurazione a cascata con uno o più livelli di pressione e uno o più fluidi di lavoro, puri o in miscela. Le soluzioni sono molteplici e più o meno complesse per seguire la curva di raffreddamento dell'idrogeno nell'intervallo di temperatura che si vuole coprire. I cicli a cascata hanno trovato largo impiego nel settore dell'LNG e verranno analizzati successivamente.

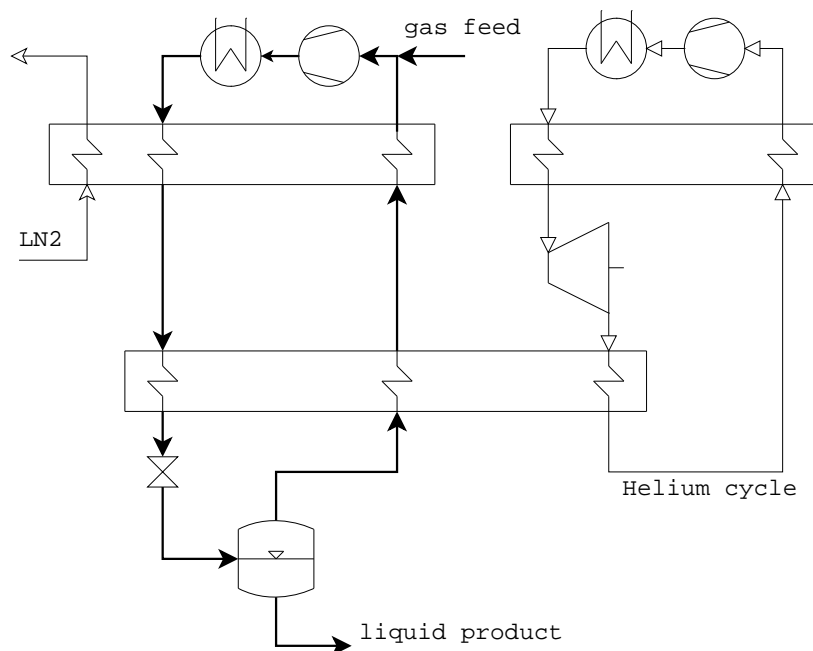


Figura 2.8. Schema di impianto di liquefazione con preraffreddamento e ciclo Joule-Brayton ad elio.

2.2.4 Ciclo con refrigerazione ad elio

Una possibile configurazione di interazione tra il ciclo Joule-Brayton inverso e la linea dell'idrogeno è riportata in Figura 2.8. L'idrogeno viene compresso a pressioni modeste, preraffreddato con azoto liquido, poi raffreddato dall'elio e infine laminato. L'elio descrive un ciclo Brayton inverso in assetto recuperativo. E' importante notare che le pressioni che regnano nei due cicli sono totalmente svincolate, in particolare nei cicli a gas non conta il valore assoluto della pressione ma il rapporto a cavallo dell'espansore, che deve essere tale da realizzare il salto di temperatura richiesto dal carico. Nel caso ideale (espansione isoentropica di un gas perfetto) si ha:

$$\frac{P_{out}}{P_{in}} = \left(\frac{T_{out}}{T_{in}} \right)^{\frac{1}{\Theta}} \quad (2.10)$$

$$\Theta = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \quad (2.11)$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad (2.12)$$

2.2.5 Ciclo frigorifero con fluido puro

I cicli frigoriferi a compressione di vapore forniscono l'effetto refrigerante a temperatura costante, attraverso l'evaporazione del fluido di lavoro, e quindi non sono adatti a raffreddare un carico che copre un ampio campo di temperatura perché lo scambio termico è molto irreversibile. Per migliorarlo si crea un sistema su più livelli in cui si cerca di approssimare il profilo di temperatura del carico con una serie di gradini. Ad ogni gradino corrisponde un livello di temperatura ossia di pressione, quella di saturazione. In Figura 2.9 è rappresentato un ciclo a due livelli. Dal livello massimo di pressione il refrigerante viene raffreddato fino a condensare, laminato al primo livello intermedio di pressione, dove assorbe il calore dal carico attraverso un processo isotermodarico, proprio dei fluidi puri in transizione di fase. Le fasi liquida e vapore vengono separate: il vapore risale all'ultimo stadio di compressione, il liquido laminato ad un secondo livello di pressione a cui torna bifase, raffredda ulteriormente il carico e le fasi vengono di nuovo separate. Il processo continua così fino all'ultimo livello di pressione a cui corrisponde la temperatura minima del ciclo. Dopo l'ultima laminazione tutto il flusso evapora nell'ultimo scambiatore e risale al primo stadio di compressione attraverso dei recuperatori. Gli stadi di compressione sono tanti quanti i livelli di pressione. I motivi che rendono poco efficiente questo ciclo sono sostanzialmente due: l'evaporazione a temperatura costante che mal si adegua al profilo di temperatura variabile del carico e le numerose laminazioni.

2.2.6 Ciclo Kleemenko

Per migliorare l'aspetto legato alle irreversibilità dello scambio termico si usa come fluido di lavoro una miscela, detta MR (Mixed Refrigerant), per sostituire i gradini isotermodarici dell'evaporazione dei fluidi puri con una isobara a temperatura variabile tra le temperature di bolla e di rugiada della miscela; tale intervallo di temperatura è indicata con il termine "glide". Perché questo sia possibile la miscela deve lavorare in condizioni di pressione, temperatura e composizione non azeotropica. Questa soluzione è adatta a coprire grandi intervalli di temperatura e seguire curve di raffreddamento non regolari. Il primo a notare come le miscele in transizione di fase potessero migliorare lo scambio termico e a proporre un'applicazione industriale fu Aleksander Kleemenko che nel 1959 [8] propose un ciclo aperto per la liquefazione del gas naturale che sfruttava il principio di auto-refrigerazione a cascata. Si accenna anche ad un ciclo chiuso, che sfrutta il medesimo principio, destinato alla liquefazione dell'aria. Cicli di questo tipo sono noti anche con l'acronimo ARC (Auto-Refrigerant Cascade) o simili. Seguendo la Figura 2.10, la miscela viene compressa (pressione massima subcritica) e raffreddata a temperatura ambiente: in queste condizioni si trova allo stato

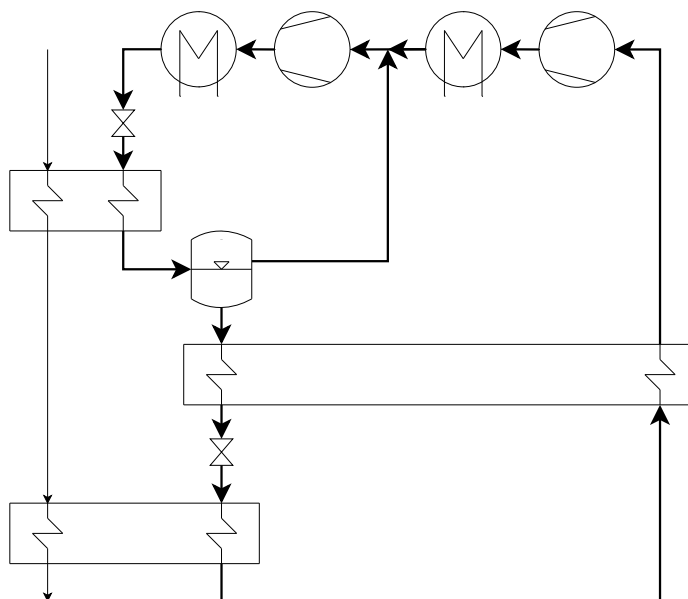


Figura 2.9. Schema di impianto del ciclo frigorifero a due livelli di pressione con fluido puro.

bifase. Le fasi vengono separate ed entrambe passano attraverso uno scambiatore in cui vengono raffreddate dal flusso di bassa pressione. Il liquido sottoraffreddato viene laminato fino alla pressione minima del ciclo e quindi ritorna alla sezione di compressione assorbendo calore dal carico e dal flusso di MR in pressione. Il vapore dal primo separatore dopo essere stato raffreddato si trova anch'esso in stato bifase ed entra nel secondo separatore di fase. Ancora i flussi liquido e vapore separati vengono trattati come nello stadio precedente. Tutta la miscela arrivata all'ultimo livello viene laminata e ritorna alla sezione di compressione incontrando i flussi espansi ai livelli precedenti. Il vantaggio di questa configurazione è che la miscela varia la propria composizione lungo il processo: in ogni separatore le specie più volatili rimangono prevalentemente nella fase vapore e proseguono verso livelli di temperatura inferiore, mentre nel liquido rimangono le specie più pesanti. In questo modo si riduce il rischio di avere specie nella zona più fredda che potrebbero solidificare. Il campo di temperatura coperto da un solo ciclo può essere molto ampio, a seconda degli elementi presenti in miscela. Bisogna notare che esistono solo due pressioni, la massima e la minima, qualsiasi sia il numero di stadi, mentre in un ciclo con fluido puro ad ogni stadio corrisponde un livello di pressione. Del ciclo Kleemenko esistono numerose varianti, ad esempio il liquido può essere sottoraffreddato oppure no prima di essere espanso, ma tutte hanno in comune il fatto di lavorare con miscele di

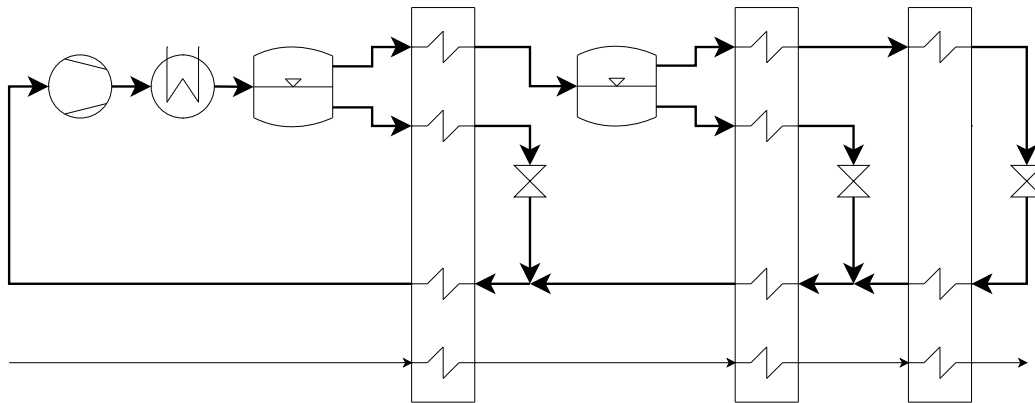


Figura 2.10. Schema di impianto del ciclo Kleemenko.

composizione diversa nei vari livelli che originano da una sola miscela iniziale grazie a raffreddamenti successivi e alla separazione delle fasi.

2.3 Impianti esistenti per la liquefazione dell'idrogeno

La liquefazione è la via intrapresa per aumentare la densità energetica dell'idrogeno e soddisfare le esigenze di compattezza e leggerezza del settore aerospaziale, quindi le prime applicazioni su scala industriale sono legate alla richiesta di idrogeno liquido come propellente per le navicelle spaziali. Air Products, su commissione del governo americano, negli anni '50 costruì gli impianti soprannominati "Baby Bear", "Mama Bear" e infine "Papa Bear", con capacità crescenti di 0.68, 4.5 e 27.2 *TPD* di idrogeno liquido. Durante i decenni successivi, vari impianti di produzione di idrogeno sorsero nei grossi complessi industriali del Nord America per soddisfare la domanda da parte dell'industria chimica (soprattutto per produrre ammoniaca e fertilizzanti), petrolchimica (per processi di desolforazione sempre più spinti) e metallurgica, che non necessitano di idrogeno specificamente nella forma liquida, ma la liquefazione è usata solo per ridurre i costi di distribuzione rispetto alla forma gassosa su lunghe distanze. Tutti gli impianti di liquefazione si basano sostanzialmente su modifiche del ciclo Claude per adattarlo a scale industriali: le modifiche principali sono l'aggiunta di stadi di preraffreddamento ad esempio con freon prima e azoto poi, e più rami laterali con espansioni in turbina a vari livelli di pressione. La conversione $o\text{-}H_2\text{-}p\text{-}H_2$ avviene in modo discontinuo, o continuo solo negli impianti più recenti.

Il Nord America è il mercato principale dell'idrogeno liquido in cui si sono raggiunte taglie considerevoli degli impianti; di tutt'altra dimensione sono il

mercato e gli impianti europei e asiatici, tanto che quello che in America viene classificato come impianto medio-piccolo è invece di grande taglia negli altri continenti. Questa differenza è evidente nella Tabella 2.4.

Lo stato dell'arte della liquefazione dell'idrogeno è rappresentato dall'impianto di Leuna (Germania), di proprietà di Linde, entrato in funzione nel 2007. L'idrogeno viene prodotto in loco mediante steam reforming dal gas naturale, purificato tramite PSA (Pressure Swing Adsorption) e infine liquefatto. Sempre in questo sito è stato avviato nel 2011 anche un impianto pilota per ricavare idrogeno partendo da glicerina, che è il principale sottoprodotto della sintesi di biodiesel da semi di colza e mais. Il flusso di idrogeno da liquefare subisce una conversione continua negli scambiatori di calore in cui è raffreddato prima da azoto, poi da un ciclo Brayton modificato ad idrogeno, e infine laminato. E' importante notare che l'idrogeno della linea di liquefazione e quello del ciclo frigorifero sono completamente separati. L'azoto liquido usato nel preraffreddamento è prodotto dagli ASU già presenti nel sito di Leuna. In [9, 3] si riporta un consumo di $13.58 \text{ kWh/kg}_L H_2$ a cui corrisponde un'efficienza del 21%.

2.4 Processi di liquefazione del gas naturale

La liquefazione del gas naturale è stata realizzata per la prima volta nel 1912 in West Virginia (USA), nel tempo si è evoluta ed oggi è una pratica industriale matura e consolidata. Dal suo sviluppo gli impianti di liquefazione dell'idrogeno possono ereditare configurazioni impiantistiche e apparecchiature, limiti compresi, e quindi le stesse linee guida verso la ricerca di soluzioni.

In tutti gli impianti di liquefazione il gas naturale compresso ($4-7 \text{ MPa}$) e purificato da tutte le specie che potrebbero solidificare e ostruire l'impianto, passa attraverso una serie di scambiatori di calore fino a circa $115-130 \text{ K}$, infine viene laminato a pressione atmosferica e inviato come liquido saturo ai serbatoi di stoccaggio. L'alternativa alla laminazione, per limitare la vaporizzazione, è l'espansione in una turbina idraulica che copre la maggior parte del salto di pressione seguita da una valvola di laminazione. Solo in pochi impianti sono installati espansori bifase che riducono ulteriormente la frazione di vapore. Per i cicli frigoriferi/criogenici sono disponibili molti processi, che combinano i cicli base sopra esposti. I principali sono:

- Optimized Cascade di ConocoPhillips

Il processo a cascata è la successione di più cicli a compressione di vapore necessari per coprire la richiesta di refrigerazione su un ampio campo di temperatura. Ogni ciclo funge anche da stadio di preraffreddamento per quelli sottoposti. La prima parte del raffreddamento è a

Impianto	Compagnia	Capacità (TPD)	Anno
Canada, Sarnia	Air Products	27.2	1982
Canada, Montreal	Air Liquide	10	1986
Canada, Becancour	Air Liquide	12	1988
Canada, Magog	BOC	13.6	1989
Canada, Montreal	BOC	14	1990
USA, Painsville	Air Products	0.68 *	1957
USA, West Palm Beach	Air Products	4.5 *	1957
USA, West Palm Beach	Air Products	27.2 *	1959
USA, Mississippi	Air Products	32.7 *	1960
USA, Ontario	Praxair	20	1962
USA, Sacramento	Linde	5.4 *	1964
USA, New Orleans	Air Products	31.75	1963/1977
USA, Sacramento	Air Products	6	1986
USA, Niagara Falls	Praxair	18/18	1981/1988
USA, Pace	Air Products	27.4	1994
USA, McIntsh	Praxair	26.3	1988/1995
USA, East Chicagi	Praxair	27.2	1997
Guinea Francese, Kourou	Air Liquide	2	1990
Totale America		260	
Francia, Waziers	Air Liquide	10	1987
Germania, Ingolstadt	Linde	4.4	1992
Germania, Leuna	Linde	5	2008
Olanda, Rosenburg	Air Products	5	1987
Totale Europa		24.4	
Cina, Beijng	CALT	0.6	1995
India, Mahendragiri	ISRO	0.3	1992
India, Saggonda	Andhra Sugars	1.2	2004
Giappone, Amagasaki	Iwatani	1.2 *	1978
Giappone, Tashiro	MHI	0.6*/0.7	1984/1985
Giappone, Oita	Pacific Hydrogen	1.4	1986
Giappone, Tane-Ga-Shima	JLH	1.4	1986
Giappone, Kimitsu	Air Products	0.3	2003
Giappone, Osaka	Iwatani	11.3	2006
Giappone, Tokio	Iwatani, Linde	5.1	2008
Totale Asia		20.7	
Totale mondiale		300	
* impianti dismessi			

Tabella 2.4. Impianti di LH_2 a livello mondiale, dati da [9, 10] rivisiti.

carico del ciclo a propano, a tre livelli di pressione, la parte centrale

dell'etilene, a due livelli di pressione, e la parte finale del metano, a tre livelli di pressione. I fluidi usati lungo la cascata hanno temperatura di punto triplo decrescente per non ghiacciare alle temperature criogeniche e hanno ciascuno un ciclo dedicato, di cui si possono ottimizzare pressioni e temperature intermedie. I vantaggi di questo processo sono la semplicità e soprattutto la grande affidabilità ottenuta grazie alla configurazione in parallelo dei compressori. Ogni stadio di compressione è costituito da un solo compressore centrifugo ed è proprio la portata volumetrica massima elaborata dal compressore che oggi determina la taglia del treno di liquefazione. Gli scambiatori sono di tipo kettle o a piastre.

- SMR di Air Products e Prico di Black&Veatch

Negli impianti Single Mixed Refrigerant una sola miscela, in un solo ciclo, copre tutto l'intervallo di temperatura. La composizione del MR, i cui componenti principali sono idrocarburi saturi ($C_1 - C_5$) e azoto viene calibrata per adattarsi alla curva di raffreddamento del gas naturale. L'impianto è estremamente semplice e compatto (ci sono un solo scambiatore di calore detto MCHE, Main Cryogenic Heat Exchanger, e un solo compressore), quindi adatto per impianti di piccola taglia e per installazioni off-shore. Il MCHE può essere di tipo coil-wound (CWHE) o brazed aluminium (BAHX), molto più leggero e compatto ($300-1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ per il primo, $50-150 \text{ m}^2/\text{m}^3$ per il secondo).

- C3MR di Air Products

Dalla combinazione dei concetti precedenti nasce la tecnologia brevettata da Air Products denominata C3MR, in cui si adotta un preraffreddamento a propano (C_3) e un ciclo sottoposto su più livelli di pressione con MR, anch'esso preraffreddato dal propano. Questa tecnologia è stata assolutamente dominante a partire dagli anni '70 tanto che circa l'85% degli impianti esistenti in tutto il mondo adotta questa configurazione. Il ciclo a propano si articola di solito su tre livelli, quello con MR è una variante del ciclo Klemenko a due livelli. Il passaggio dalla tecnologia SMR alla C3MR ha portato un notevole miglioramento dell'efficienza e soprattutto ha permesso di aumentare la capacità (quasi raddoppiata rispetto al SMR) oltrepassando i colli di bottiglia legati alla progettazione del MCHE e del compressore del MR (la portata massica e quindi volumetrica del MR è notevolmente ridotta grazie al preraffreddamento a propano che alleggerisce il compito del MR). Gli scambiatori del preraffreddamento sono di tipo tubi & mantello, il MCHE è di tipo coil-wound. Col passare degli anni la scala degli impianti è andata aumentando da 1 MTA del primo treno installato nel

1972 nel Brunei, fino alle attuali 5 *MTA* per treno, ma la capacità di crescita del singolo treno con questa tecnologia è ormai satura, mentre non sono ancora esaurite le economie di scala.

- DMR di Shell e MFC di Linde

Negli impianti Dual Mixed Refrigerant il preraffreddamento non è fatto con un fluido puro ma con una miscela. Avere due cicli MR permette di seguire meglio l'andamento della curva di raffreddamento del gas naturale, di avere più libertà sulla scelta della temperatura di preraffreddamento e di poter ricercare le condizioni migliori di lavoro dei compressori. Il sistema Mixed Fluid Cascade prevede l'impiego di tre cicli MR in cascata, con più gradi di libertà, ma anche maggior complessità impiantistica, rispetto al DMR.

- AP-X di Air Products

La domanda crescente del mercato, le forti economie di scala e il limite sulle dimensioni del treno di liquefazione imposto dai compressori hanno trovato una soluzione nella tecnologia AP-X di Air Products. Ad un ciclo C3MR segue uno scambiatore in cui avviene il sottoraffreddamento del gas naturale a carico di un ciclo Brayton inverso ad azoto. In modo analogo al passaggio da SMR a C3MR, l'evoluzione da C3MR ad AP-X ha portato una riduzione di circa il 60% della portata volumetrica del propano e di circa l'80% del MR a parità di gas liquefatto. Quindi con compressori e MCHE delle dimensioni ad oggi disponibili ogni treno arriva a 8-10 *MTA* di LNG.

Capitolo 3

Revisione bibliografica degli impianti proposti

In questo capitolo vengono presentati gli impianti di grande taglia per la liquefazione dell'idrogeno come proposti in letteratura a partire dal 2000. Di ciascuno si riportano gli schemi di impianto originali e la descrizione, i modelli termodinamici usati per calcolare le proprietà dei fluidi e le principali assunzioni sui parametri operativi. Vengono evidenziate le differenze delle condizioni operative, dell'alimentazione, del prodotto, della temperatura ambiente, che non permettono un confronto immediato delle prestazioni, né in termini di consumo specifico per unità di massa liquefatta, né in termini di efficienza di secondo principio.

3.1 Impianto Quack

L'impianto proposto da Quack [11] nel 2001 ambisce ad essere il punto di riferimento per gli studi futuri sui grandi impianti per la liquefazione dell'idrogeno, indicando le linee guida per realizzare processi termodinamici molto più efficienti di quelli attualmente impiegati. I risultati di Quack sono il frutto di calcoli eseguiti senza il supporto di programmi di simulazione. Nell'articolo non viene specificato quale modello termodinamico è usato per trattare i fluidi processati, in particolare l'equilibrio-idrogeno. I principali parametri operativi sono riportati nella Tabella 3.1. L'idrogeno è disponibile a pressione e temperatura ambiente e viene portato fino alle condizioni di liquido saturo a 0.1 MPa . L'impianto è dimensionato per una capacità di liquefazione di 2 kg/s ; prevede la conversione continua negli scambiatori di calore tra le forme $o\text{-H}_2$ e $p\text{-H}_2$; le perdite di carico sono trascurate. L'impianto si compone di una sezione di compressione dell'idrogeno, un ciclo di preraffreddamento a propano e un ciclo Brayton inverso ad elio-neon, con

due rami in cascata che condividono i recuperatori e la sezione di compressione. Il diagramma di flusso è mostrato in Figura 3.1. La grande novità è la sostituzione della valvola di laminazione finale, che costituisce un'importante causa di irreversibilità negli impianti di liquefazione tradizionali, con una turbina per portare l'idrogeno alle condizioni di stoccaggio. La parte di idrogeno che vaporizza nella turbina viene ri-liquefatta con un ciclo semplice che opera interamente nella regione criogenica.

La compressione del flusso principale di idrogeno avviene attraverso una serie di cinque compressori a pistoncini inter-refrigerati. L'inter-refrigerazione è divisa in due stadi: nella prima parte l'idrogeno viene riportato dalla temperatura di uscita del compressore a 300 K con acqua e nella seconda a 276 K dal primo livello del ciclo frigorifero a propano. Il ciclo di preraffreddamento a propano è organizzato su tre livelli di pressione (0.472 , 0.180 e 0.052 MPa), a cui corrispondono le temperature di 273 , 245 e 217 K . Il componente principale della miscela del ciclo Brayton è l'elio (80% molare); l'aggiunta di neon per appesantirla e facilitarne la compressione in turbocompressori impone un limite sulla temperatura minima che si può raggiungere senza avere la solidificazione del neon stesso all'uscita degli espansori. Tale limite è il punto triplo del neon: 24.556 K , 0.04337 MPa . Quack sceglie pressione e temperatura minime del ciclo elio-neon rispettivamente di 0.27 MPa e di 24.8 K , accettando una piccola quantità di liquido allo scarico della turbina, che sembra non costituire un problema. Il rapporto di compressione totale è 23.7 e viene realizzato attraverso otto compressori mossi da motori elettrici e sei compressori ausiliari trascinati direttamente dalle turbine. La frazione di vapore che si forma nell'espansore della corrente di idrogeno (8.9%) viene ri-compressa in un compressore freddo fino a 0.8 MPa , quindi condensata nell'ultimo scambiatore elio-neon e laminata in un valvola Joule-Thomson. Nei tre scambiatori di preraffreddamento i ΔT di approach point sono fissati a 3 K , nel primo grande scambiatore si prevede un MITA (Minimal Internal Temperature Approach) di 1.33 K e di 2.12 K nell'ultimo.

Questo impianto consuma $23.39\text{ MJ/kg}_{LH_2}$ rispetto a $14.20\text{ MJ/kg}_{LH_2}$ richiesti da un processo reversibile, quindi ha un'efficienza di secondo principio del 60.71%. Se si dovessero conteggiare anche le perdite di carico e i consumi degli ausiliari il consumo specifico si porta a circa 7 kWh/kg_{LH_2} (25.2 MJ/kg_{LH_2}).

3.2 Impianto Valenti-Macchi

Nel 2007 da Valenti e Macchi [12] giunge la proposta di un impianto innovativo ad alta efficienza per la liquefazione dell'idrogeno integrato con un IGCC con sequestro della CO_2 , che ha il compito di produrre l'idrogeno e l'energia

Parametri	Valore	
capacità	2 kg/s	
alimentazione	P	0.1 MPa
	T	300 K
prodotto	P	0.1 MPa
	T	20.2 K
	x_{p-H_2}	>99 %
	stato	liquido saturo
ambiente	T_0	-
ΔP	-	
MITA	-	
compressori H_2	η_s	85%
compressori C_3H_8	η_s	-
compressori $He-Ne$	η_s	85%
compressore H_2 freddo	η_s	80%
espansore H_2	η_s	85%
espansori $He-Ne$	η_s	90%
efficienza motori elettrici	η_{el}	96%
trasmissione meccanica	η_m	98%
consumo specifico	w_{real}	23.39 MJ/kg LH_2
lavoro reversibile	w_{rev}	14.2 MJ/kg LH_2
efficienza	η_{II}	60.71%

Tabella 3.1. Principali parametri assunti da Quack e risultati.

elettrica richiesta dal processo di liquefazione. Grossomodo il 50% dell'energia contenuta nel carbone (PCI) viene trasferita all'idrogeno e il 7-8% convertita in elettricità. I dettagli dell'integrazione tra IGCC e impianto di liquefazione sono dati in [13]. L'impianto è stato dimensionato per produrre 10 kg/s di LH_2 , che dovrebbe soddisfare la richiesta di carburante di circa un milione di veicoli ogni anno, nella prospettiva di una profonda penetrazione dell'idrogeno nel settore dell'autotrazione. L'idrogeno è disponibile già pressurizzato a 6 MPa e 300 K; nel processo viene considerata la conversione continua da $o-H_2$ a $p-H_2$.

L'impianto di liquefazione (Figura 3.2) è costituito da una serie di quattro cicli Brayton inversi ad elio e, sul lato dell'idrogeno, da una turbina finale invece della classica valvola di laminazione per espandere la corrente fino alle condizioni di stoccaggio senza produrre vapore. Il modello dell'equilibrio-idrogeno adottato si basa sulla ricostruzione del calore specifico di gas perfetto (cp^0) partendo dai dati del cp^0 del $n-H_2$ e del $p-H_2$ e del calore di conversione disponibili in letteratura. Per l'idrogeno è stata usata l'equazione di

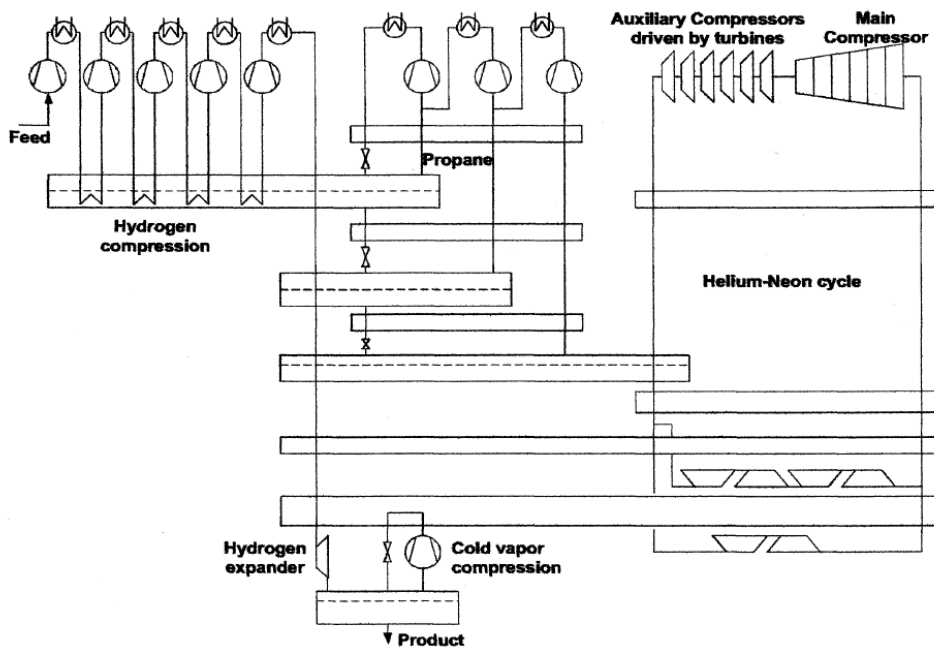


Figura 3.1. Versione originale dell'impianto Quack.

stato Benedict-Webb-Rubin-Starling (BWRS), per l'elio una Soave-Redlich-Kwong (SRK). La simulazione è condotta con il software Aspen Plus V1.3.2 di Aspen Tech. La Tabella 3.2 riassume tutti i valori assunti nella simulazione. L'idrogeno ad alta pressione viene raffreddato fino a 20.6 K attraverso quattro scambiatori e infine espanso in una turbina all'uscita della quale è disponibile come liquido sottoraffreddato a 20 K e 0.15 MPa . I quattro cicli Brayton ad elio hanno in comune la pressione massima mentre la minima aumenta al diminuire della temperatura minima raggiunta. Il primo ciclo, l'unico non recuperativo, ha il rapporto di espansione massimo e copre un grande campo di temperatura lungo il quale l'idrogeno si comporta come un gas perfetto e la sua linea di raffreddamento è facile da avvicinare. Il secondo ha un rapporto di espansione intermedio e gli ultimi due hanno il rapporto minimo, uguale per motivi legati alla struttura della sezione di compressione. Con la successione di quattro cicli la curva di raffreddamento dell'idrogeno viene seguita in modo molto ravvicinato da quella di riscaldamento dell'elio grazie alla libertà di scegliere la giusta portata massica di refrigerante necessaria in ogni tratto. Ci sono quattro cicli con tre livelli di pressione minima, quindi tre sezioni di compressione, con innesti successivi della portata. La pressione massima è stata posta a 4 MPa in modo da avere la portata volumetrica in ingresso in ciascuna sezione di compressione tipica dei compressori di derivazione aeronautica. Il calore viene asportato dagli intercoolers delle

sezioni di compressione per mezzo di circuiti ad acqua che a loro volta lo smaltiscono in atmosfera attraverso torri di raffreddamento a secco. Se da un lato la compressione dell'elio richiede molti stadi perché è un gas molto leggero, dall'altro questi possono essere progettati per ottenere una configurazione molto interessante, con compressori ad altezza di pala circa costante e che operano in similitudine. Gli espansori dell'elio sono turbine assiali la cui analisi monodimensionale è stata fatta grazie ad un software sviluppato internamente al Politecnico di Milano denominato Axtur. Le dimensioni decrescenti spiegano i valori decrescenti dei rendimenti politropici assunti nella simulazione. L'espansore finale dell'idrogeno ha dimensioni e velocità di rotazione tipici delle microturbine.

Per riassumere, l'impianto Valenti-Macchi riceve idrogeno gassoso ad alta pressione e produce equilibrio-idrogeno allo stato di liquido sottoraffreddato a $20K$ e $0.15MPa$. Consuma $18.14MJ/kg_{LH_2}$ a fronte di un lavoro ideale di liquefazione di $8.659MJ/kg_{LH_2}$, che implica un rendimento del 47.73%.

Parametro		Valore
capacità		10 kg/s
alimentazione	P	6 MPa
	T	298.15 K
prodotto	P	0.15 MPa
	T	20.2 K
	x_{p-H_2}	>99 %
	stato	liquido sottoraffreddato
ambiente	T_0	288.15 K
ΔP scambiatori, rigeneratori		2 %
ΔP intercoolers		1 %
T uscita intercoolers		298.15 K
MITA scambiatori H_2		2 K
MITA recuperatori He		4 K
compressori He	η_y	92 %
espansore H_2	η_{liq}	85 %
espansori He	η_y	88-93 %
efficienza elettromeccanica	η_{em}	96.7 %
consumo specifico	w_{real}	18.14 MJ/kg_{LH_2}
lavoro reversibile	w_{rev}	8.66 MJ/kg_{LH_2}
efficienza	η_{II}	47.73 %

Tabella 3.2. Principali parametri assunti da Valenti-Macchi e risultati.

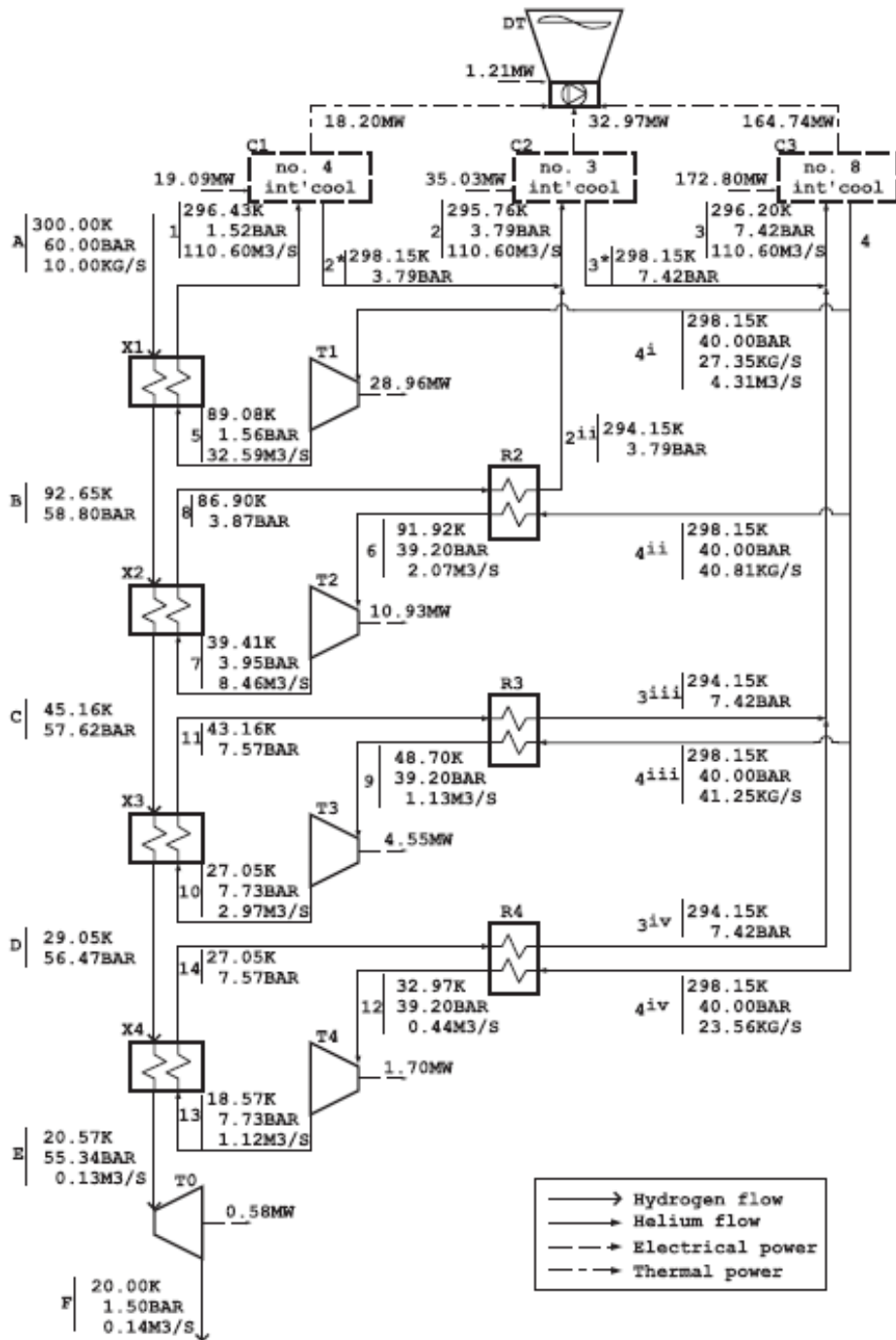


Figura 3.2. Versione originale dell'impianto Valenti-Macchi.

3.3 Impianto Berstad

Nel 2009 Berstad et al. [14] propongono un nuovo impianto per la liquefazione dell'idrogeno su larga scala, sviluppato all'interno dell'organo di ricerca scandinavo SINTEF (dal norvegese Stiftelsen for INdustriell og TEknisk Forskning). Questo impianto si ispira al mondo della liquefazione del gas naturale ereditando la filosofia di un ciclo frigorifero che impiega una miscela, Mixed Refrigerant (MR), come fluido di lavoro. Questa parte di preraffreddamento è quella alla quale si dedica maggior attenzione, mentre la parte dell'impianto più a bassa temperatura si ispira alla soluzione proposta da Quack, con un ciclo Brayton inverso ad elio-neon e il recupero freddo dell'idrogeno vaporizzato. Anche Berstad et al. adottano la conversione continua dell'*o*- H_2 in *p*- H_2 e per simulare correttamente il processo descrive il comportamento dell'*e*- H_2 partendo dal modello dell'idrogeno disponibile nel programma di simulazione e modificando i valori dell'entalpia per incontrare quelli riportati da Woolley [15]. Al di sotto di 26.5 K l'equilibrio idrogeno è approssimato da puro para idrogeno. L'accuratezza con cui viene trattata la miscela MR invece è nettamente inferiore, ma non è dato sapere quale sia il modello termodinamico adottato. La Tabella 3.3 riporta i principali parametri assunti da Berstad et al., in generale spostati verso valori più conservativi rispetto a quelli di Quack. Le simulazioni sono condotte per mezzo del software commerciale SimSci-Esscor PRO/II 8.0.

L'impianto riceve la corrente di idrogeno da liquefare alla pressione di 2.1 MPa, tipico valore di uscita da un PSA, e alla temperatura ambiente di 310 K. L'idrogeno viene portato fino a 8 MPa tramite due compressori inter-refrigerati, ed entra nella linea di liquefazione in cui viene raffreddato dal MR nei primi quattro scambiatori fino a 75 K e dalla miscela elio-neon nell'ultimo scambiatore fino a 26.5 K, prima di essere espanso nella turbina finale e raggiungere le condizioni di stoccaggio.

Sono state presentate due versioni dell'impianto che differiscono unicamente per il riduttore di pressione del MR: in un caso (Figura 3.3) si usano valvole di laminazione (J-T valves), nell'altro (Figura 3.4) turbine idrauliche (liquid expanders). La composizione della miscela MR deriva da un processo di ottimizzazione e pertanto è diversa nei due casi, come mostra la Tabella 3.4. In Figura 3.5 si riportano i diagrammi di scambio termico per entrambe le versioni. Il ciclo MR è una versione modificata del ciclo Kleemenko a tre livelli: la configurazione standard per tre livelli prevede tre scambiatori e due separatori di fase, mentre Berstad usa quattro scambiatori del MR per due separatori di fase.

Nel ciclo Brayton inverso la miscela elio-neon (80%-20% molare) è compressa con 15 compressori inter-refrigerati, raffreddata nel recuperatore, espan-

sa con due turbine in serie, quindi assorbe il carico termico dall'idrogeno e infine ripassa nel recuperatore. La pressione massima è 7.3 MPa , quella in uscita dagli espansori 0.25 MPa e la temperatura minima 24.5 K . L'idrogeno vaporizzato durante l'espansione in turbina viene recuperato attraverso un ciclo di liquefazione interamente criogenico: compressione fredda fino a 1.3 MPa , appena superiore alla pressione critica, refrigerazione nello scambiatore di calore elio-neon e infine laminazione. Il ciclo Brayton e il ricircolo freddo dell'idrogeno sono identici in entrambe le versioni con espansione isoentalpica o isoentropica del MR. Il prodotto è idrogeno liquido, in condizioni di equilibrio tra le forme orto e para, saturo a 0.1 MPa .

Berstad et al. evidenziano come la sostituzione delle valvole di laminazione con le turbine nel ciclo MR migliori molto le prestazioni globali del processo in termini di consumo specifico e di rendimento. Poiché le potenze delle turbine sono modeste potrebbe essere non conveniente dal punto di vista economico recuperarle per valori inferiori ai 100 kW , ma, indipendentemente dal fatto che l'energia venga recuperata o dissipata, la presenza delle turbine consente limitare i consumi perché riduce il rapporto di compressione del MR da 22.2 a 12.2. La versione che ha le migliori prestazioni è quella con espansori del MR e recupero di tutta la potenza estratta: si dà un consumo specifico di $6.15 \text{ kWh/kg}_{LH_2}$ ($22.15 \text{ MJ/kg}_{LH_2}$) e un'efficienza di circa il 47%.

3.4 Impianto Krasae-in

Sempre nel 2010, dalla collaborazione tra NTNU e SINTEF, nasce un altro processo per la liquefazione dell'idrogeno su larga scala. Krasae-in et al. [16] propone un ciclo di preraffreddamento con una miscela di 10 componenti per portare l'idrogeno fino a 75 K seguito da una serie di quattro cicli Brayton inversi ad idrogeno per il raffreddamento fino a 20 K , secondo lo schema proposto in Figura 3.6. La capacità dell'impianto è 100 TPD (1.157 kg/s) per poter soddisfare i consumi di un'area urbana con 100-200 mila veicoli a idrogeno. Questa capacità può essere ripartita su più treni identici ma più piccoli se si incappa in limiti legati alla taglia delle macchine o degli scambiatori di calore che qui non sono stati considerati nel dettaglio. L'impianto è stato simulato grazie al software commerciale SimSci-Esscor PRO/II 8.0. Il modello termodinamico dell'idrogeno e di tutti gli altri fluidi si basa sull'equazione di stato RKS (Redlich-Kwong-Soave). In particolare per l'idrogeno i risultati a cui porta sono in buon accordo con quelli del software Refrop 8, per quanto riguarda le curve P - v - T , mentre per il cp ci sono piccole discrepanze ma ritenute accettabili. Lo pseudo fluido e - H_2 non è disponibile in PRO/II: non si può simulare un processo di conversione continua dalla for-

Parametro		Valore
capacità		1 kg/s
alimentazione	P	2.1 MPa
	T	310 K
prodotto	P	0.1 MPa
	T	20.2 K
	x_{p-H_2}	>98.5 %
	stato	liquido saturo
ambiente	T_0	300 K
ΔP scambiatori		1.6 %
ΔP recuperatore		2 %
T uscita intercoolers	T_{ic}	310 K
ΔP intercoolers	$\Delta PI\%$	1 %
MITA scambiatori H_2		2 %
MITA recuperatori He		4 %
compressori H_2	η_s	85 %
compressori MR	η_s	85 %
compressori $He-Ne$	η_s	85 %
compressore H_2 freddo	η_s	80 %
espansore H_2	η_s	85 %
espansore MR	η_s	85 %
espansori $He-Ne$	η_s	90 %
efficienza elettromeccanica	η_{em}	96 %
consumo specifico	w_{real}	22.15 MJ/kg_{LH_2}
lavoro reversibile	w_{rev}	10.44 MJ/kg_{LH_2}
efficienza	η_{II}	47.14 %

Tabella 3.3. Principali parametri assunti da Berstad e risultati.

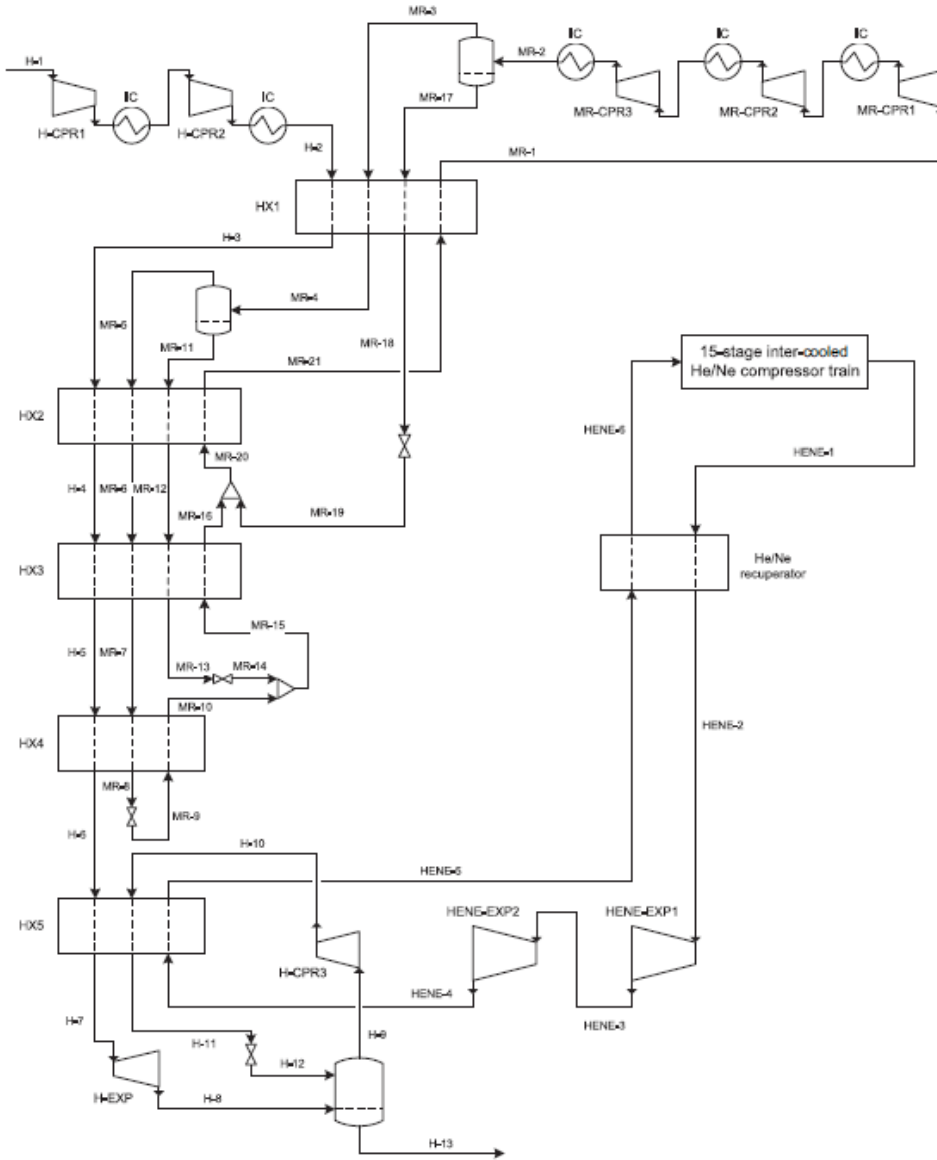


Figura 3.3. Versione originale dell'impianto Berstad con valvole di laminazione.

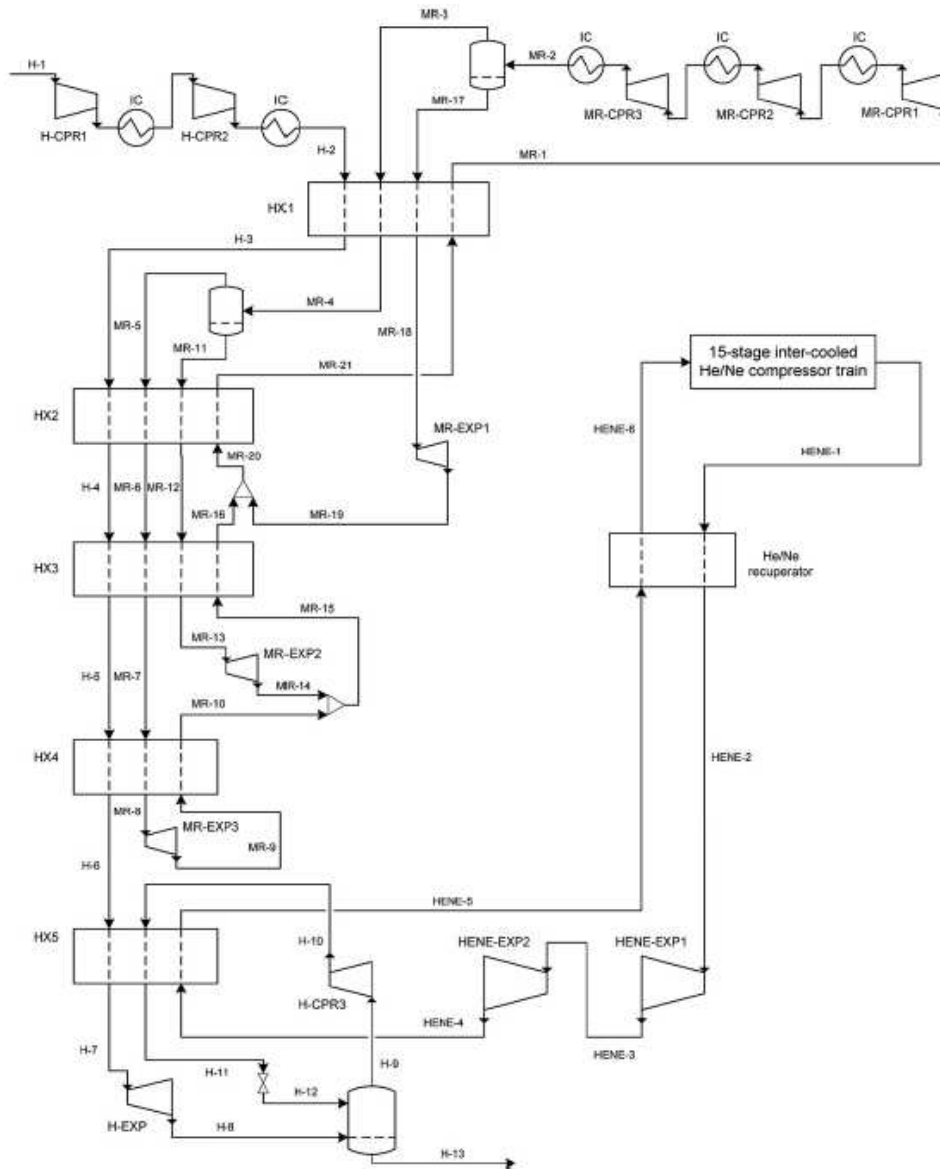


Figura 3.4. Versione originale dell'impianto Berstad con wet expanders.

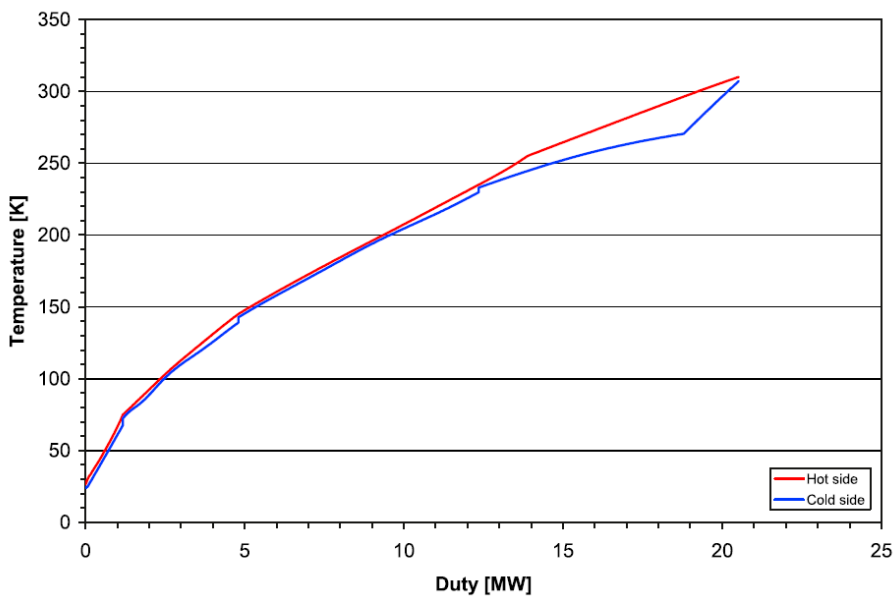
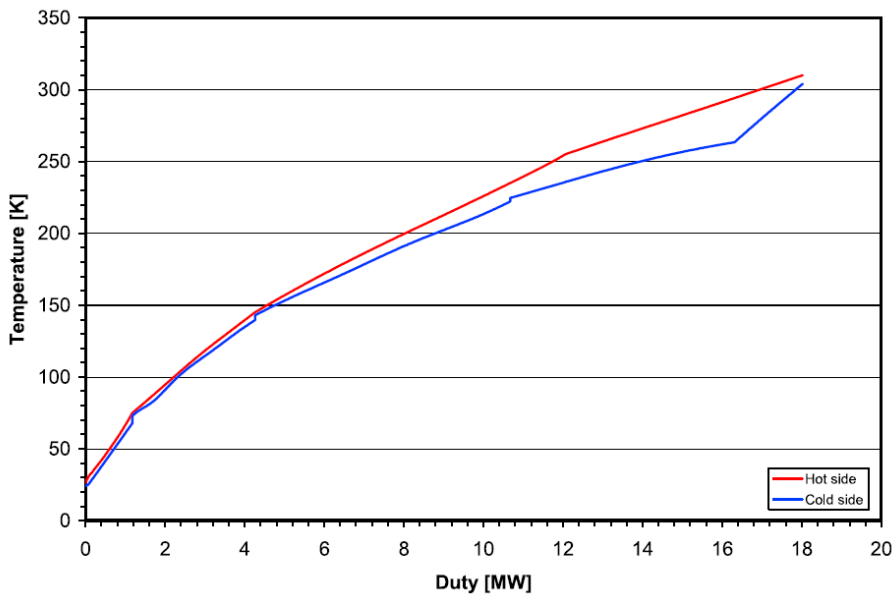


Figura 3.5. Diagrammi $T-Q$ per entrambe le varianti proposte da Berstad: Joule-Thomson valve sopra e liquid expanders sotto.

ma orto alla forma para, ma lungo la linea vengono posti cinque reattori adiabatici per approssimare la condizione di equilibrio con piccoli gradini. Si assumono nulle le perdite di carico perchè dipendono dalle reali dimensioni degli scambiatori e delle tubature che non sono note. I parametri assunti per

Componenti	Frazione molare (%)	
	J-T valves	liquid expanders
metano	16.6	19.8
etano	8.6	6.9
propano	19.4	17.2
butano	6.6	6.2
pentano	11.8	15.9
azoto	15.6	14.6
etilene	11.8	11.0
neon	2.4	2.0
R14	7.2	6.3

Tabella 3.4. Composizione della miscela MR in Berstad per le varianti con J-T valves e liquid expanders.

la simulazione sono riportati in Tabella 3.5.

L'idrogeno arriva all'impianto di liquefazione in condizioni di gas compresso a 2.1 MPa , tipica pressione operativa di un PSA, e 298.15 K . Il preraffreddamento fino a 75 K è ottenuto con un ciclo Kleemenko a tre stadi, quindi con tre scambiatori e due separatori di fase, ed espansori volumetrici (che possono ben tollerare flussi bifase) invece delle classiche valvole di laminazione. La miscela MR contiene 10 specie tra idrocarburi saturi e insaturi, da C_1 a C_5 , azoto, R14 e idrogeno (quest'ultimo come alternativa al neon) secondo le proporzioni mostrate in Tabella 3.6. La pressione massima del MR deve essere abbastanza elevata per avere la condensazione parziale a temperatura ambiente e per poter fornire la capacità refrigerante, ma non troppo per limitare il consumo dei turbocompressori. Sulla base di queste considerazioni si sceglie 1.8 MPa come pressione di mandata.

Per il raffreddamento da 80 a 20 K vengono impiegati quattro cicli Brayton inversi a idrogeno ($n\text{-H}_2$). L'idrogeno è stato preferito all'elio perché ha migliori proprietà di scambio termico e può essere compresso con maggior facilità visto che è un fluido biatomico: queste caratteristiche lo rendono più indicato per essere impiegato in cicli chiusi a gas. Il fatto che sia stato usato come fluido frigorifero anche negli impianti di Ingolstad e Leuna per l'autore è la prova che questa sia la scelta migliore. Si evidenzia che l'ultimo ciclo deve avere una pressione sub-atmosferica all'uscita dalla turbina per poter raffreddare la corrente principale di idrogeno fino a 20 K ed evitare la liquefazione dell'idrogeno di processo. L'idrogeno a 20 K viene espanso fino alla pressione di stoccaggio in una turbina idraulica senza che si generi vapore, tuttavia per cautela si ipotizza che l'1% del flusso possa vaporizzare: questa frazione viene reimpressa attraverso un eiettore nel flusso principale in

Parametro		Valore
capacità		1.156 kg/s
alimentazione	P	2.1 MPa
	T	298.15 K
prodotto	P	0.13 MPa
	T	19.45 K
	x_{p-H_2}	95 %
	stato	liquido sottoraffreddato
ambiente	T_0	298.15 K
ΔP		0
MITA		1-2 K
T uscita intercoolers	T_{ic}	298.15 K
compressori	η_s	80 %
espansori	η_s	80 %
efficienza elettromeccanica	η_{em}	-
consumo specifico	w_{real}	19.26 MJ/kg_{LH_2}
lavoro reversibile	w_{rev}	10.40 MJ/kg_{LH_2}
efficienza	η_{II}	54.02 %

Tabella 3.5. Principali parametri assunti da Krasae-in e risultati.

ingresso all'ultimo scambiatore di calore. Il contenuto di $p-H_2$ nel prodotto finale è solo del 95%. Tutte le compressioni di MR e $n-H_2$ avvengono in due stadi con un inter-refrigeratore ad acqua e una torre evaporativa come post-refrigeratore.

Il consumo di questo impianto si attesta a 19.26 MJ/kg_{LH_2} con un rendimento del 54.02%: questi dati, secondo l'opinione dell'autore stesso, rendono l'impianto il migliore.

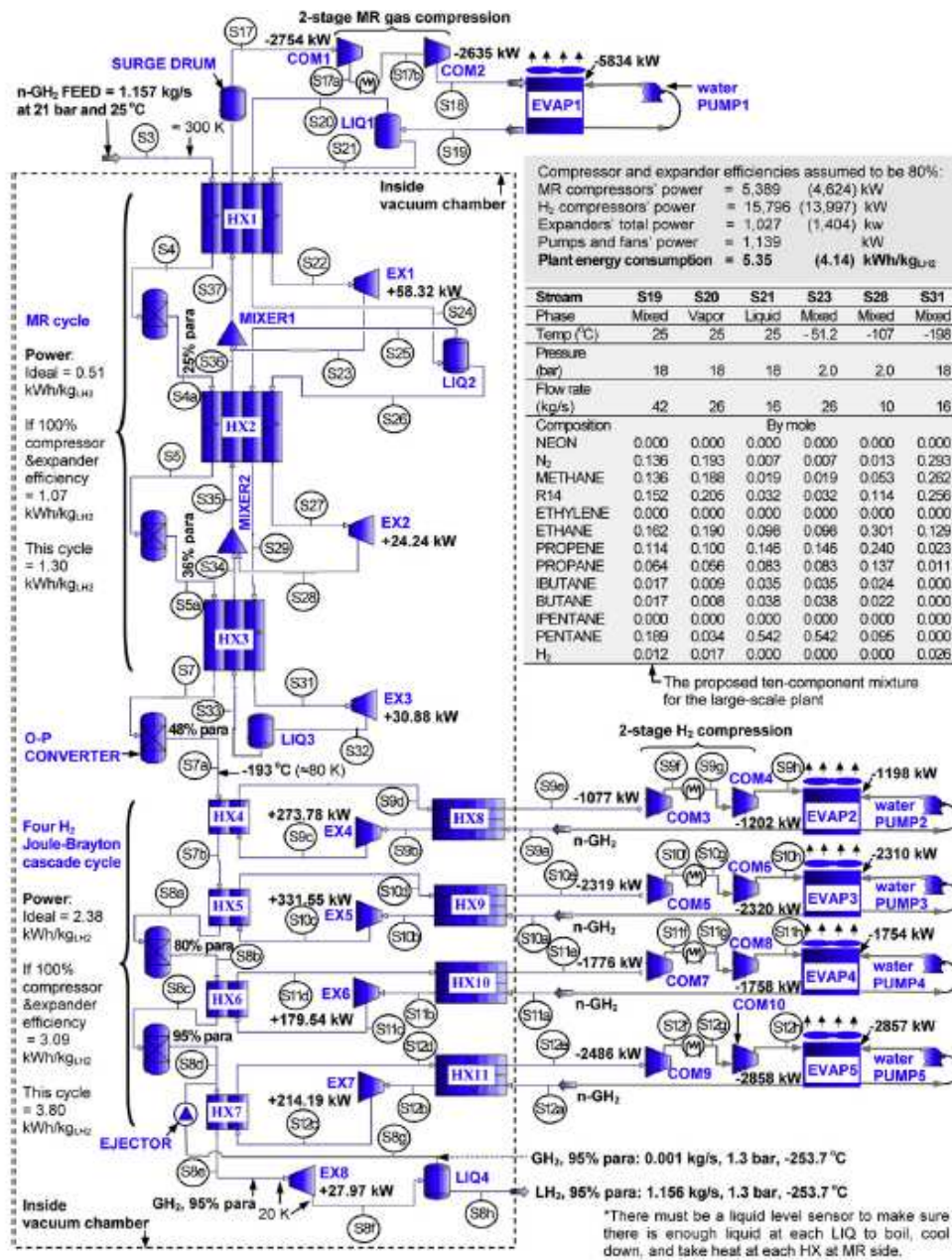


Figura 3.6. Versione originale dell'impianto Krasae-in.

Componenti	Frazione molare (%)
metano	13.6
etano	16.2
propano	6.4
butano	1.7
pentano	18.9
azoto	13.6
propilene	11.4
i-butano	1.7
R14	15.2
idrogeno	1.2

Tabella 3.6. Composizione della miscela MR in Krasae-in.

Capitolo 4

Simulazioni al calcolatore

Nel presente capitolo si presentano Aspen Plus V8.2, il programma in cui gli impianti prescelti sono simulati, e il modello termodinamico dell' $e-H_2$ sviluppato in un precedente lavoro di Tesi appositamente per gli impianti di liquefazione e implementato in Refprop. Successivamente vengono giustificate le assunzioni, le semplificazioni e le modifiche apportate a ciascun impianto fatte durante la fase di calcolo, rispetto alla configurazione originale. Ogni caso è accompagnato dal diagramma di flusso disegnato seguendo le indicazioni della norma ISO 10628. Le logiche di regolazione adottate sono riportate sinteticamente in Appendice 7.

4.1 Aspen Plus V8.2 e Refprop

Tutte le simulazioni sono eseguite col software commerciale Aspen Plus V8.2, sviluppato da Aspen Tech. Il programma permette di riprodurre qualsiasi tipo di impianto (petrolchimico, chimico, di conversione dell'energia etc.) in modo affidabile, e, grazie ai molti strumenti che ha implementati al suo interno, di studiarne il comportamento in stato stazionario o di transitorio, condurre studi di ottimizzazione, analisi di sensibilità e valutazione economica. Lo schema di impianto viene riprodotto nella sezione "Simulation" disponendo i componenti, detti unità operative, e collegandoli con flussi di materia, lavoro e calore. I componenti possono essere definiti con un buon grado di dettaglio, ma per i propositi di questo lavoro si adotteranno modelli generali in cui saranno rispettati i bilanci di massa ed energia, senza fornire modelli accurati degli scambiatori di calore (ad esempio tutte le dimensioni di uno shell & tubes) o delle turbomacchine (ad esempio la curva caratteristica di un compressore) come è consentito nelle opzioni di ogni unità.

In Aspen Plus è disponibile una grande varietà di dati e modelli termodinamici per poter descrivere nel modo migliore i fluidi presenti negli impianti,

dallo stato di gas ideale fino alla forma liquida, sia puri che in miscela. Al calcolo delle proprietà termodinamiche è dedicata la sezione “Properties”, che consente di scegliere quali valori usare tra quelli già disponibili in banche dati, piuttosto che inserirne di nuovi, costruire modelli termodinamici su misura per le esigenze che si riscontrano in applicazioni molto diverse, per riprodurre in modo attendibile un gran numero di situazioni, come reazioni chimiche solido-gas, soluzioni elettrolitiche, equilibri multifase. Tra le procedure di calcolo se ne trova una denominata REFPROP, che richiama tutti i modelli così come implementati nell’omonimo software. La versione di Aspen Plus V8.2 si rifà alla versione di Refprop 8 [4]. Sviluppato dal NIST (National Institute of Standards and Technology), Refprop rappresenta lo strumento più accurato per il calcolo di proprietà termodinamiche di sistemi anche complessi, esclusivamente non reagenti. Proprio per Refprop è stato sviluppato un modello termodinamico accurato per lo “pseudo fluido” equilibrio-idrogeno, ossia che consideri implicitamente la reazione di conversione continua tra le forme orto e para mostrandone solo gli effetti.

4.2 Modello termodinamico dell’ e - H_2

L’idrogeno ha alcune caratteristiche che lo rendono anomalo rispetto agli altri fluidi criogenici e pertanto descriverlo in modo accurato può costituire un problema. In letteratura sono disponibili molti dati per le forme n - H_2 e p - H_2 , mentre sono pochi quelli per l’ e - H_2 e quasi nulli quelli per l’ o - H_2 , vista anche la difficoltà tecnica di ottenerlo come fluido puro, per distillazione o attraverso particolari catalizzatori. Le equazioni di stato (EOS) più accurate per n - H_2 , p - H_2 e o - H_2 sono disponibili in Refprop, così come descritte da Leachman [17], ma nessun programma di nostra conoscenza include anche l’ e - H_2 . Nel passato le EOS erano formulate in modo esplicito rispetto alla pressione, mentre la tendenza più recente è di esplicitarle rispetto all’energia di Helmholtz perché da questa si possono ricavare tutte le proprietà termodinamiche per sola derivazione. In entrambe le formulazioni è necessaria anche un’equazione che descriva l’andamento del calore specifico a pressione costante di gas ideale cp^0 . Per simulare gli impianti di liquefazione in cui si processa equilibrio-idrogeno interessa un calore specifico effettivo, che includa anche l’effetto della conversione esotermica tra le forme orto e para. Qualitativamente questo concetto è espresso dall’Equazione 4.1, che però porta a risultati poco accurati se comparati coi dati sperimentali di Woolley [15], sui quali Valenti e Brioschi [18] hanno effettuato una regressione.

$$cp_{e-H_2}^0 = (x \cdot cp^0)_{o-H_2} + (x \cdot cp^0)_{p-H_2} + \frac{d(\Delta H_{conv} \cdot dx)}{dT} \quad (4.1)$$

Per realizzare il modello più accurato possibile per l’equilibrio-idrogeno, è

stata modificata l'equazione del cp^0 di Leachman regredendo i parametri u_k e v_k sui dati più aggiornati di LeRoy [19]. La regressione porta ad un errore relativo sempre inferiore, in modulo, allo 0.6%.

$$\frac{cp^0}{R} = \frac{5}{2} + \sum_{k=1}^N \left[u_k \cdot \left(\frac{v_k}{T} \right)^2 \cdot \frac{\exp(v_k/T)}{(\exp(v_k/T) - 1)^2} \right] \quad (4.2)$$

Orto-idrogeno e para-idrogeno differiscono significativamente per il calore specifico, ma hanno un comportamento volumetrico molto simile. Sulla base di questa considerazione nel modello implementato da Valenti et al. [6] per il software Refprop è rimasta invariata l'equazione di stato, ossia si è approssimato il comportamento volumetrico dell'equilibrio-idrogeno con quello del puro para-idrogeno. Poichè il modello è pensato appositamente per i processi a bassa temperatura, dove la forma prevalente è il p - H_2 , questa approssimazione è assolutamente legittima, come è risultato dal confronto tra cinque modelli termodinamici differenti costruiti combinando le equazioni del cp^0 dell' e - H_2 e del p - H_2 e le EOS di Leachman e PR (Peng Robinson): i risultati mostrano che l'equazione del cp^0 è fondamentale nel calcolo del lavoro di liquefazione, perché approssimare il comportamento termico dell' e - H_2 con p - H_2 porta ad errori superiori al 10% sui valori di entalpia, mentre l'equazione di stato non è determinante sull'intero processo di liquefazione, sebbene comporti grandi differenze della densità nella zona a bassa temperatura. Solo ai fini del dimensionamento dei componenti è importante scegliere EOS accurate.

4.3 Modalità di simulazione

Le simulazioni condotte hanno necessariamente tenuto un livello di astrazione abbastanza alto, tuttavia non sono stati trascurati i dettagli significativi. Con astrazione si intende, per esempio, che i rientri termici nella "cold box" sono nulli, le perdite di carico hanno un valore fissato a priori etc., elementi che comunque non fanno discriminazione tra un caso e l'altro. Gli scambiatori di calore sono stati simulati usando dei semplici modelli di scambiatore controcorrente, non si è definita una geometria particolare ma si è stati attenti ad imporre delle differenze di temperatura minime (ΔT pinch point, ΔT minimo o MITA) che non fossero troppo piccole e quindi irrealizzabili nella pratica industriale. Spesso nella simulazione di scambiatori di calore negli impianti chimici si fissa l'efficienza dell'apparecchiatura, ma nel caso particolare di processi criogenici si incontrano scambiatori multiflusso, per i quali è più complesso definire l'efficienza, e curve di scambio termico articolate, in cui il ΔT minimo si verifica in più punti nella stessa apparecchiatura, e diventa quindi il parametro di controllo primario. Se in uno scambiatore

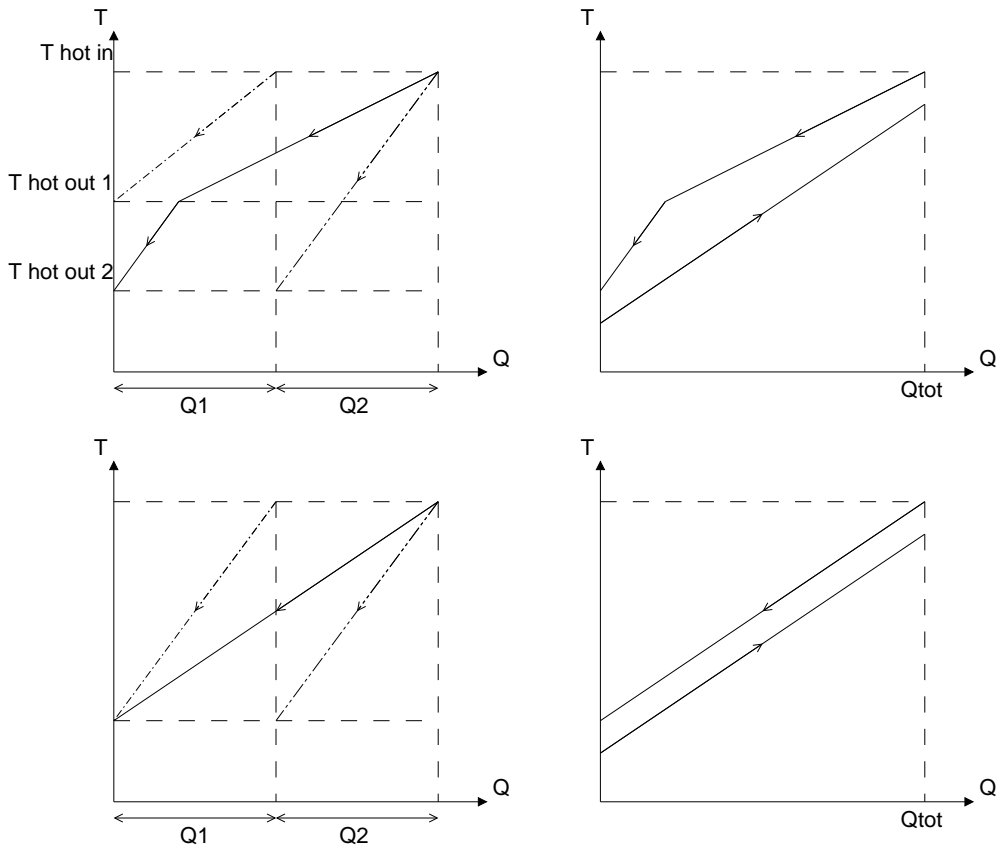


Figura 4.1. Costruzione del diagramma T - Q con e senza punto angoloso

multiflusso ci sono, ad esempio, due flussi caldi e uno freddo è importante che quelli caldi abbiano tra loro la stessa temperatura agli estremi dello scambiatore, per evitare che la curva composta del fluido caldo nel diagramma T - Q presenti punti angolosi e porti ad una bassa qualità dello scambio termico a causa dei grandi ΔT medi. La Figura 4.1 mostra qualitativamente l'effetto negativo di avere un punto angoloso nel diagramma T - \dot{Q} .

A tutti i flussi è assegnato lo stesso $\Delta P\%$, indipendentemente dal fatto che fossero monofase o bifase; le perdite di carico dipendono poi dalle effettive dimensioni degli scambiatori, che sono definite solo nel progetto di dettaglio. Gli inter-refrigeratori delle sezioni di compressione asportano il calore tramite un circuito chiuso ad acqua che a sua volta cede il calore all'ambiente per mezzo di torri a secco, in cui fluisce una corrente di aria forzata. Per questo motivo la temperatura di uscita dei fluidi di processo dagli inetrcoolers è assunta di 10 K maggiore rispetto all'ambiente: parte della differenza di temperatura serve per assicurare il primo scambio termico fluido-acqua,

parte per il secondo scambio termico acqua-aria. Negli inter-refrigeratori il flusso subisce una perdita di carico $\Delta PI\%$ minore rispetto agli scambiatori di calore perché lo scambio termico è mosso da un ΔT maggiore, quindi gli intercoolers saranno compatti. Il consumo elettrico delle torri a secco è dovuto alle pompe di circolazione dell'acqua e ai ventilatori dell'aria forzata. Anche la temperatura di dell'idrogeno in ingresso all'impianto di liquefazione è assunta di 10 K superiore all'ambiente perché l'idrogeno in pressione o proviene da un intercooler o da un PSA, che operano quanto possibile più prossimi alla temperatura ambiente.

L'influenza delle prestazioni delle turbomacchine sui consumi elettrici è fondamentale. In Aspen Plus ai compressori è possibile assegnare sia l'efficienza politropica che quella isoentropica. Si è scelto di assegnare quella politropica perché è più adatta a caratterizzare la qualità fluidodinamica del singolo stadio, mentre quella isoentropica descrive il processo di compressione globalmente, e quindi risente del numero di stadi e del rapporto di compressione totale, variabile con l'impianto in cui la macchina è inserita. Se si assume che tutti gli stadi abbiano la stessa efficienza politropica, una macchina con rapporto di compressione maggiore avrà un'efficienza isoentropica minore a causa del lavoro di controrecupero. Pertanto nel confronto omogeneo che caratterizza questo lavoro è giusto assumere per tutte le macchine lo stesso rendimento politropico, e risalire all'efficienza complessiva della macchina attraverso il metodo ASME (American Society of Mechanical Engineers) disponibile nel software. Aspen Plus per le turbine richiede esclusivamente l'efficienza isoentropica, ma a causa del lavoro di recupero, macchine che hanno un rapporto di espansione maggiore, a pari qualità fluidodinamica degli stadi, ossia di efficienza politropica (Equazione 4.4), conseguiranno un'efficienza isoentropica (Equazione 4.3) maggiore grazie al lavoro di recupero. Per ovviare a questo problema, per i gas perfetti, si passa dall'una all'altra attraverso l'Equazione 4.5.

$$\eta_s = \frac{\Delta h}{\Delta h_s} = \frac{T_{out} - T_{in}}{T_{out_s} - T_{in}} \quad (4.3)$$

$$\eta_y = \frac{dh}{dh_s} = \frac{cp \cdot dT}{v \cdot dP} \quad (4.4)$$

$$\eta_s = \frac{1 - \beta^{\Theta \cdot \eta_y}}{1 - \beta^{\Theta}} \quad (4.5)$$

Negli impianti sono presenti anche turbine che elaborano un liquido, che al più vaporizza parzialmente all'uscita, quindi modellate come turbine idrauliche.

Un discorso approfondito meritano le sezioni di compressione. Il lavoro di compressione di un gas aumenta all'aumentare della temperatura, quindi

per limitare tale lavoro si ricorre alla compressione inter-refrigerata per avvicinarsi ad un processo ideale isoterma. Il numero di stadi ottimale risulta dal compromesso tra i vantaggi dell'abbassamento della temperatura e l'effetto negativo delle perdite di carico negli intercoolers. Fissato il rapporto di compressione totale β_{tot} e le perdite di carico negli intercoolers $\Delta PI\%$, si può trovare il rapporto di compressione della singola macchina β_i con la formula:

$$\beta_i = \frac{\beta_{tot}^{1/n}}{1 - \Delta PI\%} \quad (4.6)$$

Il lavoro specifico di compressione per un gas perfetto, come lo sono elio, neon e idrogeno a temperatura ambiente e superiori, è dato da:

$$w_c = cp \cdot T_{in} \cdot \left(\beta_i^{\frac{\Theta}{\eta_y}} - 1 \right) + (n - 1) \cdot cp \cdot T_{ic} \cdot \left(\beta_i^{\frac{\Theta}{\eta_y}} - 1 \right) \quad (4.7)$$

dove T_{in} è la temperatura di ingresso della sezione di compressione e T_{ic} è quella di uscita dagli intercoolers. Questo lavoro viene valutato per un numero n crescente di stadi in un algoritmo che restituisce il numero ottimale.

L'efficienza η_{sep} dei separatori di fase, presenti nei cicli Kleemenko, definita dall'Equazione 4.8, con riferimento alla Figura 4.2, è cruciale per il buon funzionamento di un impianto, come evidenziato in [20]: se molto liquido viene trascinato nella corrente di vapore il liquido espanso ad un certo livello potrebbe essere insufficiente per raffreddare il flusso di MR in pressione e soprattutto le specie con un alto punto di solidificazione trascinate verso livelli di temperatura molto basse potrebbero solidificare e ostruire l'impianto. C'è anche un effetto negativo indiretto che consegue dalla bassa efficienza di separazione che riguarda i sistemi che sfruttano l'effetto Joule-Thomson: per evitare la solidificazione del liquido trascinato talvolta si è costretti a rinunciare all'impiego di sostanze con alta temperatura di solidificazione alleggerendo la miscela MR, che tendenzialmente avrà un μ_{J-T} inferiore, ossia un minor effetto refrigerante. Nelle simulazioni qui condotte si assume un'efficienza di separazione del 100%, ossia non c'è trascinamento di liquido nella fase vapore, e senza perdite di carico.

$$\eta_{sep} = \frac{\dot{n}_L}{\dot{n}_{mix} \cdot (1 - x_V)} \quad (4.8)$$

Si possono condurre le simulazioni in due differenti modalità: "Equation Oriented" e "Sequential Modular". Noi ci avvaliamo della seconda, in cui ogni unità operativa è descritta da routines indipendenti dalle altre e, dati alcuni valori del flusso in ingresso e alcuni parametri che caratterizzano l'unità stessa, il programma restituisce il valore delle grandezze dei flussi in uscita, che costituiranno i dati di ingresso per l'unità successiva, partendo

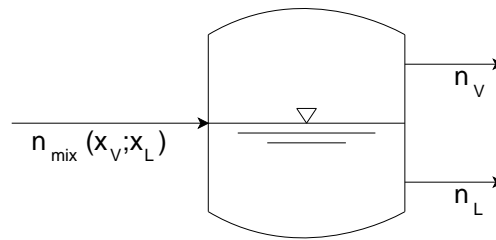


Figura 4.2. Separatore di fase liquido-vapore.

dal flusso di alimentazione fino al prodotto. Nel caso di anelli chiusi il processo è iterativo e parte da un flusso adeguatamente inizializzato detto “tear stream”. Si può dire che la simulazione “Sequaential Modular” segue nella risoluzione i flussi materiali lungo il processo e consente una certa facilità nell’individuare la sequenza di calcolo migliore e nel debugging; d’altra parte possono sorgere problemi di convergenza quando ci sono molti anelli annidati l’uno nell’altro e il tempo di calcolo può essere considerevole.

La Tabella 4.1 riporta i parametri comuni assunti per le simulazioni degli impianti presi in considerazione.

Parametro		Valore
Capacità		10 <i>kg/s</i>
Alimentazione	<i>P</i>	6 <i>MPa</i>
	<i>T</i>	298.15 <i>K</i>
Prodotto	<i>P</i>	0.15 <i>MPa</i>
	<i>T</i>	21.67 <i>K</i>
	x_{p-H_2}	99.8% (<i>e-H₂</i>)
<i>T</i> ambiente	<i>T₀</i>	288.15 <i>K</i>
<i>T</i> uscita intercoolers	<i>T_{ic}</i>	298.15 <i>K</i>
ΔT minimi		3 <i>K</i>
ΔP scambiatori		2 %
ΔP intercoolers	$\Delta PI\%$	1 %
efficienze	η_y	92 %
	η_{liq}	85 %
	η_{em}	98 %
Consumo Dry towers		0.0056 <i>MWel/MWth</i>

Tabella 4.1. Parametri comuni assunti nelle simulazioni.

4.4 Impianto Quack

L'impianto proposto da Quack ha una configurazione complessa e pochi dati disponibili per riprodurlo fedelmente. Nel ciclo a propano abbiamo mantenuto le medesime pressioni di laminazione indicate da Quack, anche se la terza è subatmosferica (condizione che si verifica spesso nelle macchine frigorifere tradizionali); abbiamo regolato la portata affinché tutto il propano diventasse vapor saturo nel terzo livello e ottimizzato la pressione massima di mandata per minimizzare il consumo dei compressori.

Nel simulare la sezione sottostante si sono riscontrate alcune difficoltà che hanno portato a due modifiche sostanziali. La prima è che il ciclo Brayton con elio-neon è stato cambiato in un ciclo con solo elio perché Refprop non è in grado di trattare tale miscela. Refprop non esegue i calcoli per le miscele con il neon perché proprio questo gas nobile conferisce alle miscele in cui è presente un carattere fortemente non ideale, molto diverso da qualsiasi altra miscela e difficilmente prevedibile senza parametri ad hoc per le regole di miscelamento. Avere a che fare con la miscela elio-neon piuttosto che con elio puro è indifferente dal punto di vista energetico: nei cicli a gas il rapporto di espansione nella turbina è legato alla differenza di temperatura che si vuole realizzare sul carico attraverso l'Equazione 2.10, in cui compare l'esponente della isoentropica Θ , che è funzione unicamente della complessità molecolare del gas. Usare un fluido puro o una miscela non cambia se tutti i componenti hanno la stessa struttura molecolare, nel nostro caso monoatomica.

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T = \dot{n} \cdot MM \cdot \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot \frac{R}{MM} \cdot \Delta T = \dot{n} \cdot \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot R \cdot \Delta T \quad (4.9)$$

Assegnati la potenza termica Q del carico e la differenza di temperatura ΔT del fluido frigorifero, dall'Equazione 4.9 si vede che anche se cambia MM senza che vari γ , ossia la struttura della molecola, come nel caso di elio e neon, il prodotto ($\dot{m} \cdot c_{p_{massico}}$) è uguale al prodotto ($\dot{n} \cdot c_{p_{molare}}$), quindi non ci sono differenze sui bilanci energetici. Analogamente il lavoro di compressione W_c (Equazione 4.10) rimane invariato passando da elio-neon ad elio puro perché sia il rapporto di compressione β sia il prodotto ($\dot{m} \cdot c_p$), come mostrato, sono funzione solo della complessità della molecola.

$$W_c = \dot{m} \cdot c_p \cdot T \cdot (\beta^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1) \quad (4.10)$$

Sicuramente tra fluido puro e miscela cambierà il comportamento volumetrico, ossia la densità assegnate P e T , ma questo influenzerà solo il dimensionamento delle apparecchiature (in primis le sezioni di passaggio di scambiatori di calore e delle turbomacchine) che non viene affrontato in questo lavoro. Decidiamo di mantenere il vincolo su temperatura e pressione

minime del ciclo (che portiamo rispettivamente a 25 K e 0.25 MPa per allontanarci dalle linee di punto triplo e di saturazione) che derivavano dalla presenza del neon perché sono un punto caratteristico dell'impianto di Quack, anche se non li avremmo lavorando con elio puro.

La seconda modifica sostanziale riguarda l'interazione del ciclo Joule-Brayton con l'ultimo livello del ciclo a propano che fungeva da stadio di raffreddamento intermedio del lato in pressione dell'elio tra i due rigeneratori. Abbiamo deciso di eliminare questo raffreddamento perché causava una asimmetria tra le curve della corrente di elio in pressione che si raffredda e quella espansa che ritorna alla sezione di compressione. Infatti dopo un primo raffreddamento la miscela veniva portata fino a 220 K dal propano per poi proseguire in un secondo recuperatore. Lasciando variare la temperatura di uscita del fluido caldo dal secondo recuperatore per ottenere il MITA, questa tende continuamente ad alzarsi e si porta quasi a 220 K , scambiando una quantità irrisoria di calore col propano e con il ramo di bassa pressione del rigeneratore stesso, quindi abbiamo deciso di eliminare l'interazione tra i due cicli e tutto il raffreddamento dell'elio avviene in un unico grande scambiatore. Si consiglia un confronto tra le Figure 3.1 e 4.3. Anche Berstad [14] nel suo adattamento dell'impianto di Quack propone la stessa modifica: svincolare il ciclo elio-neon da quello a propano. In questo modo le correnti nei due lati dell'unico rigeneratore coprono lo stesso intervallo di temperatura e le linee delle due correnti nel diagramma $T-Q$ sono quasi due rette parallele e molto ravvicinate, consentendo uno scambio termico di buona qualità. La Figura 4.3 mostra lo schema di flusso dell'impianto che abbiamo simulato.

4.4.1 Dettaglio su espansore e ricircolo dell'idrogeno

La difficoltà maggiore è nata nel simulare correttamente il comportamento dell'idrogeno nella parte a valle dell'ultimo scambiatore di calore. A sorpresa, nella turbina finale dell'idrogeno avviene anche un sensibile raffreddamento che può essere così schematizzato: dopo una prima fase di espansione sostanzialmente isoterma, come nelle turbine idrauliche, quando la pressione scende sotto la pressione di saturazione si forma sempre più vapore che assorbe calore dal liquido e il sistema si raffredda sensibilmente. Nella turbina non c'è conversione da $o\text{-H}_2$ a $p\text{-H}_2$, quindi il modello termodinamico dell'equilibrio-idrogeno non è adatto per modellare il fluido in questa unità. Si risolve il problema attraverso la configurazione illustrata in Figura 4.4: si pone un reattore RS01 (tipo "RStoich", adiabatico, isoterma e senza perdite di carico) a monte della turbina che permetta di cambiare il modello termodinamico attraverso la reazione fittizia $e\text{-H}_2 \rightarrow p\text{-H}_2 + o\text{-H}_2$ nelle stesse proporzioni in cui sono nell'equilibrio-idrogeno all'uscita dall'ultimo scambiatore di calore X05 con catalizzatore integrato ($\approx 97\%$ $p\text{-H}_2$). Questa operazione non dovrebbe

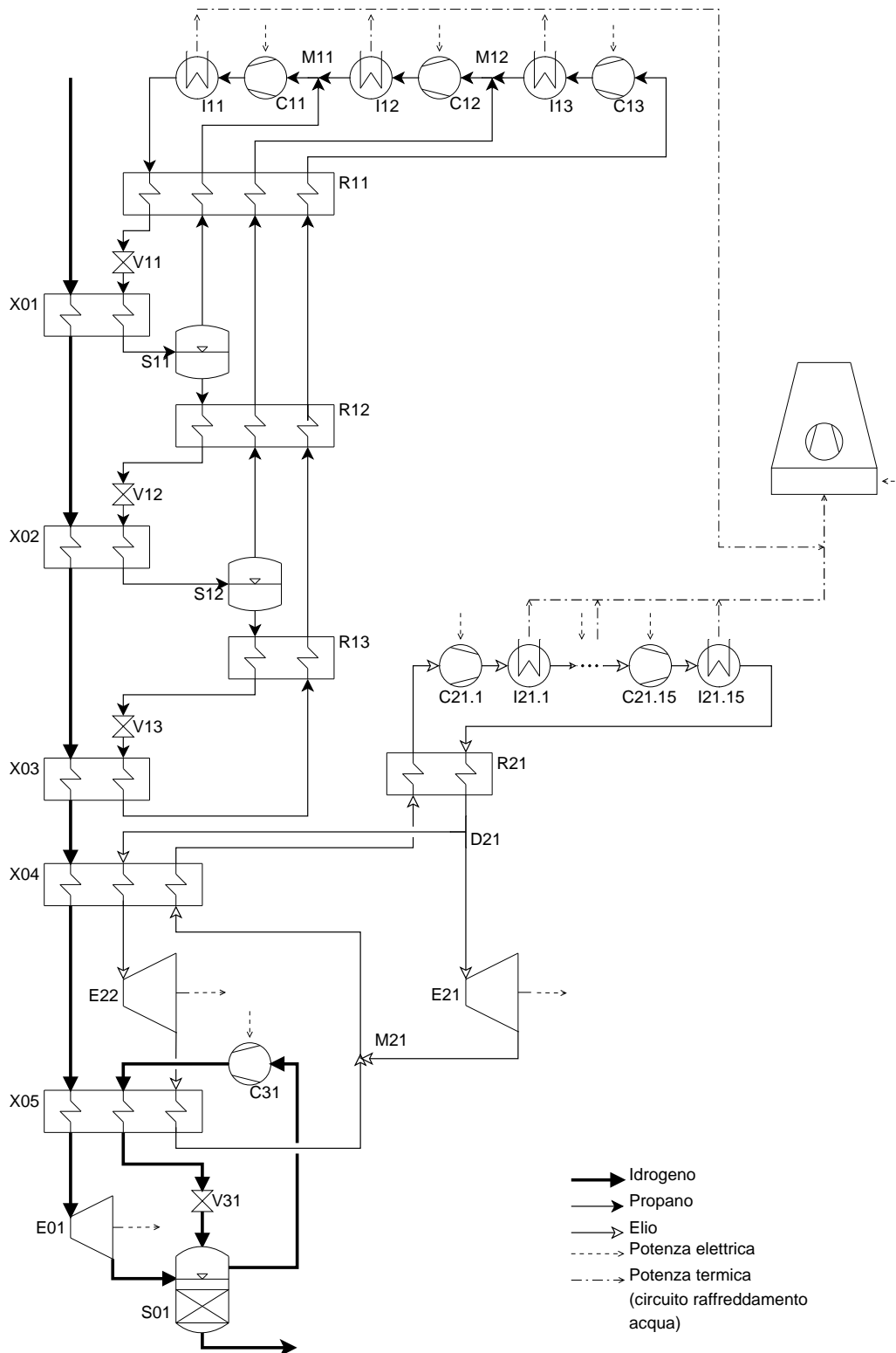


Figura 4.3. Diagramma di flusso della simulazione dell'impianto Quack.

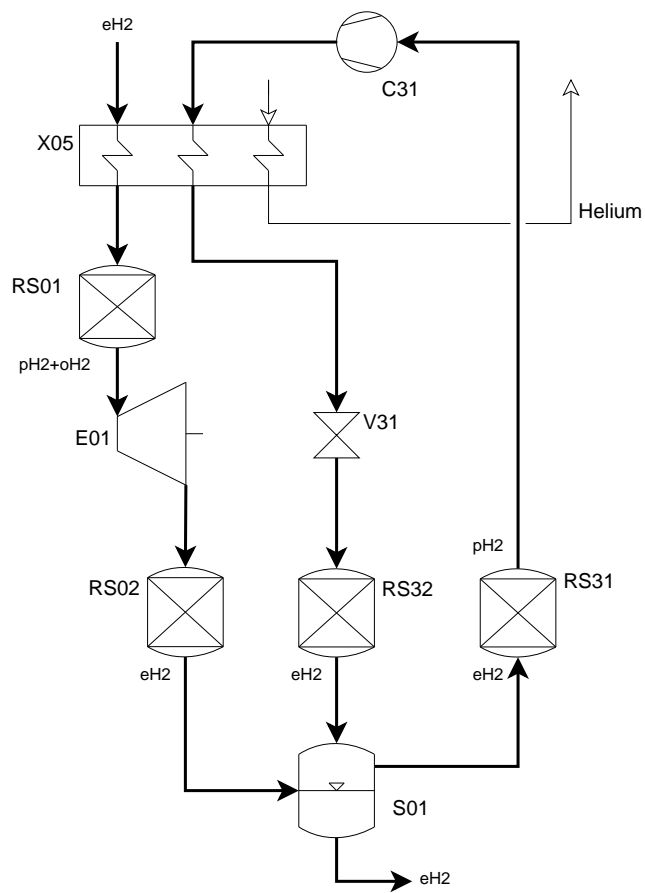


Figura 4.4. Schema dei reattori fittizi per cambiare modello termodinamico da $e-H_2$ a $o-H_2+p-H_2$ e viceversa nell'impianto Quack.

portare ad alcuna variazione delle proprietà del flusso ai capi del reattore, invece si assiste ad una distruzione di entropia a causa della non perfetta intercambiabilità dei modelli termodinamici. Quello che nello schema Quack sembra un semplice separatore di fase a valle della turbina in realtà include anche la reazione di conversione catalitica, in fase liquida, per portare l'idrogeno all'equilibrio alle condizioni di stoccaggio ($\approx 99.8\%$ $p-H_2$). Il modo migliore per riprodurlo sarebbe usare il componente "REquil" di Aspen Plus, un reattore per trattare sistemi in cui si realizzano contemporaneamente l'equilibrio chimico e quello di fase. Purtroppo, per come Aspen Plus gestisce i file che descrivono i fluidi e l'interazione con Refprop, è impossibile gestire le tre forme di idrogeno che servono per descrivere il processo reale: REquil è pensato per reazioni all'equilibrio in cui, quindi, tutte le tre sostanze sarebbero presenti contemporaneamente, situazione non tollerata da Refprop. Allora si separano le due condizioni di equilibrio in due unità distinte. A valle della turbina si posiziona un secondo reattore RS02 ("RStoich" isotermodarico) dedicato alla conversione (equilibrio chimico), quindi un semplice separatore di fase S01 (equilibrio di fase). Nel reattore RS02 si assiste ad una produzione di entropia che si può scomporre in due contributi: uno stimato uguale e opposto a quello del reattore precedente dovuto al cambio netto di modello termodinamico, per cui questi contributi si annullano; e uno dovuto alla conversione, stavolta reale, $o-H_2 \rightarrow p-H_2$ che riporta l'idrogeno all'equilibrio nelle nuove condizioni di temperatura. La frazione di vapore aumenta a causa del calore di reazione liberato e viene separata nel separatore di fase. Nel ricircolo freddo si assume che fluisca puro $p-H_2$, per ottenere il quale si usa ancora il medesimo trucco dei reattori fittizi (RS31 e RS32).

Nel realizzare la reazione fittizia ci si è accorti che il Δh^0 di formazione di $p-H_2$ e $o-H_2$ usato da Aspen Plus è sbagliato ed è stato corretto manualmente: i valori di default erano rispettivamente 58000 e 0 $J/kmol$, e sono stati sostituiti con -57630 e 19210 $J/kmol$. Probabilmente la distruzione di entropia nel primo reattore fittizio è dovuta alla mancanza dei dati su Δs^0 e Δg^0 di formazione di $p-H_2$ e $o-H_2$, che non siamo riusciti a reperire in letteratura e quindi a correggere.

4.5 Impianto Valenti-Macchi

L'impianto Valenti-Macchi (Figura 4.5) viene preso come riferimento per capacità di liquefazione e pressione della corrente in ingresso: 10 kg/s , 6 MPa . Anche la maggior parte dei parametri operativi su cui si può agire sono presi da qui: pressione e qualità del prodotto (rigorosamente $e-H_2$), perdite di carico, efficienza politropica di compressori e isoentropica delle turbine idrauliche, rapporto tra potenza elettrica e termica per le torri di raffreddamento,

temperatura ambiente e di uscita dagli intercoolers. L'efficienza politropica per le turbine ad elio, che era assunta decrescente passando da macchine di dimensioni maggiori a quelle più piccole, ora viene presa costante e pari a quella dei compressori. I valori dei ΔT minimi negli scambiatori di calore dell'idrogeno e dei rigeneratori dell'elio ora sono assunti uguali e pari ad un valore medio di 3 K , per uniformare questo impianto con gli altri in cui spesso non ci sono unità separate per il raffreddamento dell'idrogeno e dei fluidi di processo ma tutto avviene in una sola unità operativa. Il modello termodinamico dell' $e\text{-H}_2$ esposto al Paragrafo 4.2 è adatto a modellare l'idrogeno in questa linea di liquefazione che prevede di raffreddarlo in scambiatori con catalizzatore integrato fino alla temperatura di stoccaggio, visto che nella turbina finale la variazione di temperatura è nulla, quindi non ha ripercussioni sulla composizione. Un aspetto importante è il mantenimento del vincolo di uguaglianza delle portate volumetriche dell'elio in ingresso in ciascuna sezione di compressione, che giustifica la presenza di sole tre sezioni per quattro cicli a gas, e rende l'impianto attraente anche dal punto di vista delle macchine.

4.6 Impianto Berstad

L'impianto proposto da Berstad ha la propria peculiarità nella parte di preraffreddamento con MR, che copre un intervallo di temperatura molto esteso, fino a 75 K , mentre per la parte criogenica si rifà sostanzialmente alla soluzione di Quack: ciclo Brayton inverso con miscela elio-neon e ricircolo freddo dell'idrogeno vaporizzato nella turbina e nel reattore di conversione finale.

4.6.1 Modelli termodinamici per il MR

La simulazione di questo impianto si presenta fin da subito problematica a causa delle molte sostanze presenti nel MR che Refprop, nè come software a sé, nè come routine di calcolo all'interno di Aspen Plus, non è in grado di trattare. Il problema principale è la mancanza dei parametri di interazione binaria che compaiono nella formulazione delle regole di miscelamento dei modelli implementati in Refprop. Essi sono generalmente ricavati da dati sperimentali e sono disponibili per un gran numero di coppie di elementi, generalmente appartenenti alla stessa famiglia di composti, ma la carenza di dati sperimentali su miscele di sostanze molto differenti, come idrocarburi con refrigeranti tradizionali (idro-cloro-fluoro-carburi), e soprattutto la totale assenza per tutte le coppie con il neon non ha permesso di determinare i parametri e rendere disponibile il modello per alcune miscele in Refprop. Se i parametri di interazione binaria richiesti in Refprop non sono disponibili per alcune coppie di sostanze è possibile stimarli attraverso il metodo empirico

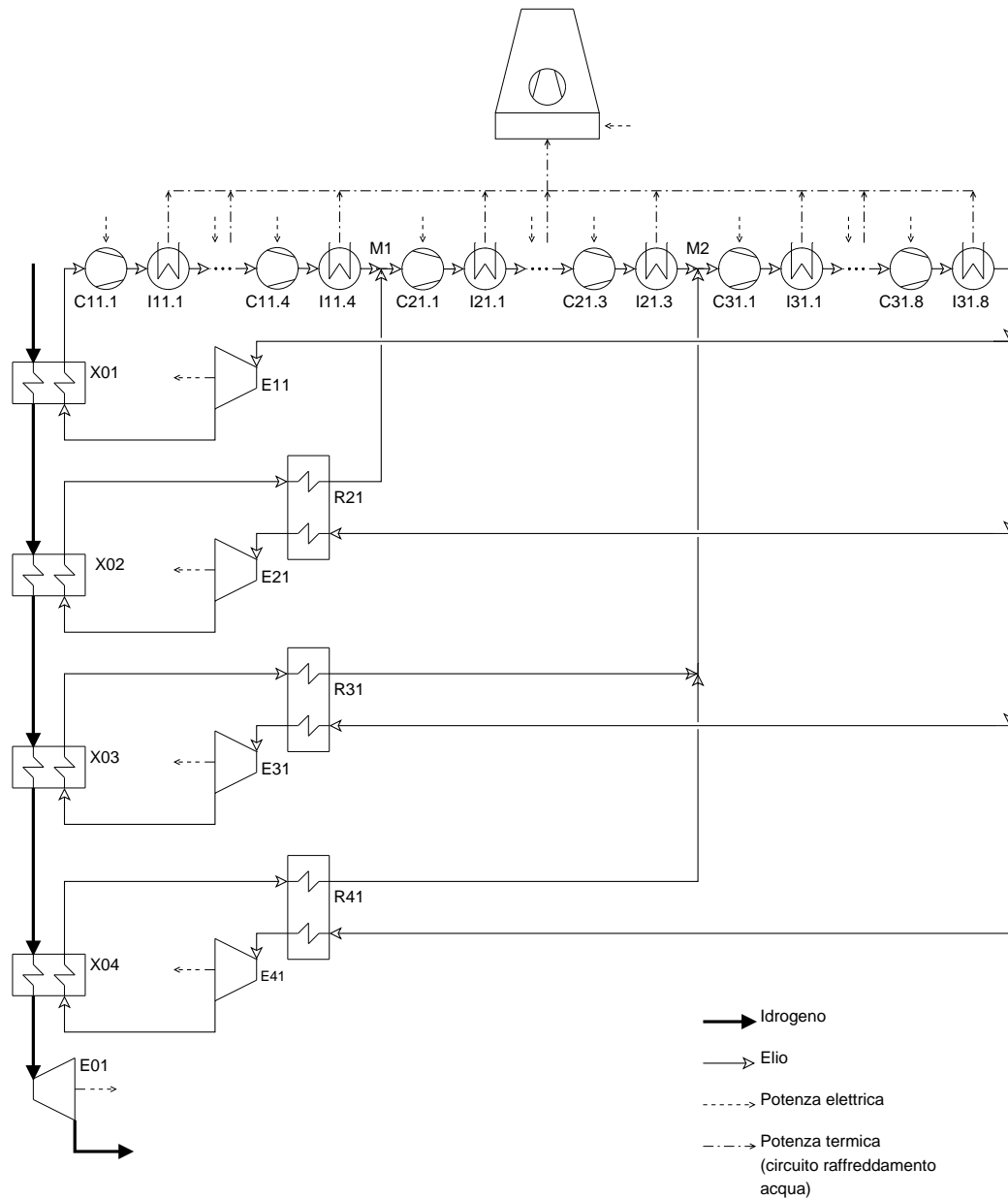


Figura 4.5. Diagramma di flusso della simulazione dell'impianto Valenti-Macchi.

proposto da Lemmon e McLinden [21] a partire da Pressione e Temperatura critiche e fattore acentrico. Tale metodo è adatto per ricostruire i parametri binari di numerose combinazioni per creare nuove miscele refrigeranti, ma, come suggeritoci direttamente da Lemmon, non può essere applicato al neon. Le miscele in cui si trova del neon sono molto diverse da qualsiasi altro tipo di miscela e ad oggi non esistono modelli per descriverle, in grado di predire

l'allontanamento del sistema reale dall'idealità, quindi il metodo sopra citato non è utile ai nostri scopi.

Si sceglie di semplificare la composizione togliendo tutte quelle sostanze che non permettono di trattarla in modo accurato. Poiché l'idea di usare un MR è presa dal mondo della liquefazione del gas naturale, in cui di solito si usano idrocarburi leggeri e azoto, anche noi ci limitiamo a questi componenti. Refprop per trattare le miscele che coinvolgono le sostanze tipicamente presenti nel gas naturale sfrutta un'equazione di stato detta GERG-2008, dalla quale recupera i coefficienti di interazione binaria, o, come seconda scelta, il metodo AGA-8. La GERG-2008 è un'equazione di stato esplicita rispetto all'energia di Helmholtz in funzione di densità, temperatura e composizione. E' stata sviluppata per trattare qualsiasi tipo di gas naturale (molto acido, con basso PCI, etc.) e miscele di idrocarburi, grazie ai 21 elementi che include (C_1 - C_{10} , i - C_4 , i - C_5 , N_2 , CO , CO_2 , H_2O , H_2 , H_2S , O_2 , He , Ar), in qualsiasi processo, dal trasporto via gasdotto allo stoccaggio, dalla separazione di alcuni componenti (NGL, LPG) alla liquefazione (LNG), grazie all'ampio campo di applicabilità: 90-450 K , fino a 35 MPa in cui l'accuratezza è massima; 60-700 K , fino a 70 MPa nella versione estesa. Per avere informazioni approfondite su tale equazione, Standard ISO 20765-2/3 per il gas naturale, si può consultare [22]. L'uso di questo modello termodinamico risulta poco fortunato: anche i casi di studio più semplici non si concludono; le simulazioni in Aspen Plus si interrompono per i continui errori nel calcolo delle proprietà termodinamiche. Esposta la situazione all'assistenza di Aspen Tech, ci viene comunicato che il programma ha un problema legato al file delle proprietà di riferimento prodotto dal NIST. Questo ostacolo obbliga ad abbandonare anche il metodo GERG-2008.

L'alternativa successiva vede l'impiego di un modello termodinamico fondato su un'equazione di stato esplicita rispetto alla pressione: la BWRS è uno sviluppo del viriale fino al quinto termine, che complessivamente richiede 11 parametri [23, 24]. Il metodo BWRS impiega l'equazione di stato sviluppata da Benedict, Webb e Rubin per i fluidi puri, modificata da Starling et al. [25] appositamente per trattare sistemi di idrocarburi e gas leggeri (CO_2 , N_2 e H_2S) che si incontrano nell'industria oil & gas e nel settore criogenico dell'LNG. Per i fluidi C_1 - C_8 , i - C_4H_{10} , i - C_5H_{12} , etilene, propilene, N_2 , CO_2 , H_2S tutti i parametri sono disponibili dalla letteratura, mentre per altre sostanze possono essere ricostruiti attraverso correlazioni proposte dagli stessi autori, ma si preferisce evitare di ricorrere a tali correlazioni generalizzate e selezionare i fluidi tra quelli sopra elencati. L'uso di questo pacchetto termodinamico nelle simulazioni di studio preliminare non comporta alcuna difficoltà e pertanto si può procedere al passo successivo.

4.6.2 Composizione del MR

Le linee guida per la scelta dei componenti del MR riportate in [20] prevedono di selezionare un componente base che abbia NBP leggermente inferiore alla temperatura minima a cui si vuole fornire il potere frigorifero, tipicamente l'azoto, anche se nel nostro caso la temperatura di NBP (77.2 K) è superiore alla temperatura minima che si vuole raggiungere (75 K); un secondo fluido con NBP di $30\text{-}60\text{ K}$ superiore rispetto al fluido precedente, ad esempio il metano; un terzo fluido con NBP ancora superiore, etano o etilene, quindi propano e i butani e così via, ma si sconsiglia di non oltrepassare il numero di cinque componenti. Nel creare le proporzioni bisogna prestare particolare attenzione a due fattori:

- propano e butano, anche se presenti in piccole quantità, presentano immiscibilità con l'azoto a basse temperature, dando origine a due fasi liquide in equilibrio
- l'aggiunta di elementi più pesanti aumenta il rischio di solidificazione nelle regioni di bassa temperatura

L'equilibrio liquido-liquido riguarda principalmente alcuni sistemi di azoto-idrocarburi a temperature inferiori a 110 K e pressioni inferiori a 2 MPa , ma l'aggiunta di un cosiddetto "incondensabile", come elio, neon o idrogeno, è efficace non solo per abbassare la temperatura minima a cui si può portare il sistema, ma soprattutto per inibire la formazione di una seconda fase liquida, la quale priverebbe la miscela della sua caratteristica fondamentale nello scambio termico, cioè la transizione di fase a temperatura variabile, ma si assisterebbe ad una variazione della ripartizione tra le fasi vapore-liquido-liquido a temperatura pressoché costante.

Per quanto riguarda la solidificazione degli elementi pesanti a bassa temperatura, il rischio è limitato dalla struttura stessa del ciclo Kleemenko che li trattiene nella parte alta del ciclo, tuttavia è opportuno che si controlli la temperatura di solidificazione della miscela. I metodi che consentono di prevedere tale temperatura per le miscele sono rari anche in letteratura e offrono risultati di limitata accuratezza tanto più la miscela è complessa e se contiene sostanze rare, come i gas nobili. In Figura 4.6 è riportato un diagramma di solidificazione tipico delle miscele binarie in cui è evidente che la temperatura di equilibrio liquido-solido, in linea continua, può essere anche molto inferiore rispetto alla temperatura di solidificazione dei singoli fluidi e raggiunge un minimo per una composizione detta eutettica. La linea tratteggiata indica invece una stima dei punti di inizio solidificazione come media pesata sulla frazione molare delle temperature di solidificazione dei componenti puri. Tale stima è molto imprecisa, ma semplice e conservativa rispetto al caso reale per miscele binarie, mentre già con tre elementi cade

in difetto. I metodi per avere predizioni migliori [26, 20] della “depressione del punto di congelamento” si basano sulla solubilità di un componente (soluto) nell’altro (solvente) fino al limite di saturazione, che diminuisce col diminuire della temperatura, e una volta raggiunto si origina una fase solida. La solubilità è ricavata a partire dai coefficienti di attività della fase liquida. Sebbene questi metodi rappresentino lo stato dell’arte, i risultati non sono ancora molto accurati, come si vede in Figura 4.7 per miscele di N_2 e $R14$, tanto più per miscele multicomponente, e spostano il problema sul calcolo dei coefficienti di attività.

Nella composizione della miscela impiegata da Berstad (Tabella 3.4) si ritrovano i principi sopra descritti: la base è costituita da azoto e idrocarburi, con l’aggiunta di una piccola quantità di un gas nobile, ma rimane oscuro il principio che porta all’aggiunta del refrigerante $R14$.

4.6.3 Ottimizzazione del processo

Una volta deciso quali sostanze includere nella miscela, ossia quelle per le cui proprietà abbiamo a disposizione metodi di calcolo accurati e robusti, resta il problema di trovare le proporzioni ottimali. L’ottimizzazione ha lo scopo di minimizzare il consumo della sezione di preraffreddamento agendo sulle molte variabili del sistema. Queste per un ciclo Kleemenko, o simile, sono: composizione e portata della miscela, pressioni massima e minima, temperatura dei separatori di fase intermedi. I vincoli principali sono il rispetto dei ΔT minimi negli scambiatori, l’evitare pressioni subatmosferiche e la formazione di fasi solide nelle parti più fredde. L’ottimizzazione dal punto di vista matematico è un problema complesso da risolvere perché fortemente non lineare (Non Linear Programming), per cui cercando la soluzione con semplici metodi numerici c’è il rischio di incorrere in un minimo relativo che può essere anche molto lontano dalla soluzione ottima, a seconda del punto di partenza. Pertanto sono stati sviluppati metodi stocastici che portassero a soluzioni affidabili e tra questi hanno trovato applicazione nell’ottimizzazione di processi chimici quelli derivati da modelli di adattamento biologico, come algoritmi evolutivi o genetici [27].

Gli algoritmi evolutivi cercano di riprodurre i fenomeni che si presentano nell’evoluzione delle specie in natura: partendo da una popolazione iniziale (un certo numero di simulazioni con impostazioni differenti) vengono applicate delle mutazioni (variazioni delle variabili libere) e valutati gli effetti, quindi viene generata una nuova popolazione sulla base delle indicazioni raccolte dalle modifiche sulla generazione precedente, in cui si tengono le variazioni che hanno portato agli effetti desiderati e si rifiutano le altre. Sostanzialmente si tratta di un’automatizzazione del cosiddetto metodo “trial and error”. Collezionato un certo numero di “casi migliori”, che costituiscono l’ultima

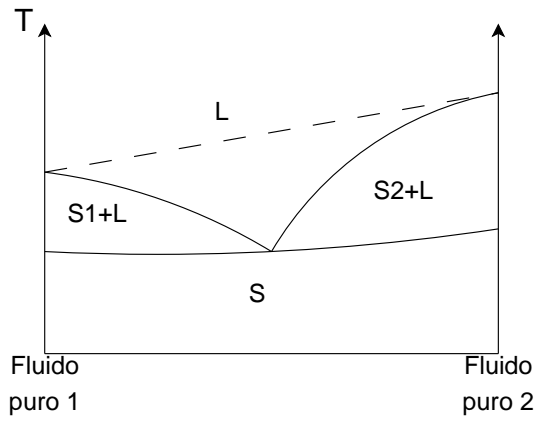


Figura 4.6. Diagramma di fase liquido-solido di una miscela binaria.

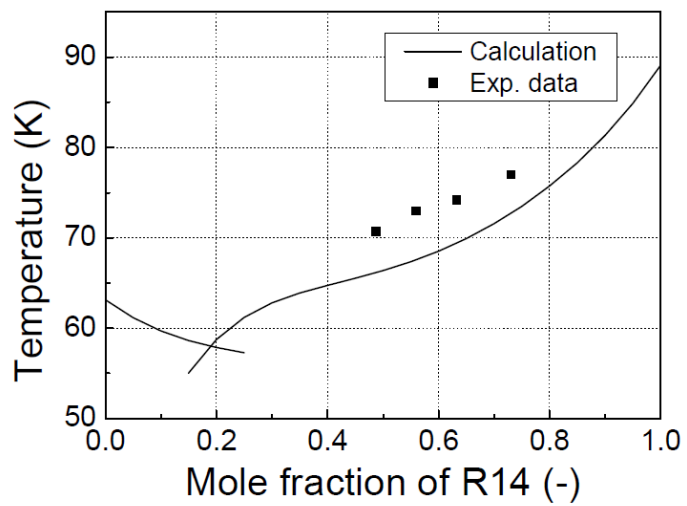


Figura 4.7. Diagramma di fase liquido-solido per la miscela binaria N_2 -R14, tratto da [26].

popolazione generata, per la ricerca del risultato finale si ricorre ancora ai metodi di ottimizzazione implementati nei programmi di simulazione che sono adatti per la ricerca dell'ottimo partendo da valori iniziali già prossimi alla soluzione [28]. Il risultato che si ottiene da impostazioni simili consente certamente una maggior confidenza rispetto ai metodi deterministici, ma al tempo stesso richiede grande potenza e tempo di calcolo, e non fornisce all'utente indicazioni sulla fisica del problema.

Se si include come variabile da ottimizzare anche il numero di inter-refrigeratori nella sezione di compressione del MR il problema dal punto di vista matematico si complica ulteriormente, diventando un MINLP (Mixed Integer NLP) in quanto questi possono assumere solo valori interi. Generalmente una volta ottenute le pressioni massima e minima si inserisce un numero adeguato di compressori inter-refrigerati sulla base di considerazioni puramente pratiche; se invece anche il numero di stadi è incluso nell'algoritmo i risultati si spostano verso pressioni operative maggiori che sarebbero sconvenienti per la compressione monostadio e restano inesplorate [27]. La strada dell'ottimizzazione numerica appare difficilmente praticabile, quindi optiamo per un approfondimento delle caratteristiche delle miscele usate nei processi MR di liquefazione del gas naturale e di altri fluidi criogenici.

4.6.4 Simulazione

L'obiettivo iniziale per le simulazioni era di perseguire la massima accuratezza dei modelli termodinamici e pertanto sono iniziate con l'equazione di stato BWRS e la composizione del MR con le sostanze per le quali sono disponibili tutti i coefficienti necessari. Per quanto riguarda le proporzioni degli elementi si è cercato di creare miscele di azoto (10-30%), una piccola frazione di un incondensabile ($n-H_2$ tra 1 e 5%), e paraffine lineari (fino al pentano), con distribuzione a campana centrata su un elemento principale (etano o propano) e gli altri a scalare. Nonostante i molti tentativi i risultati ottenuti con le miscele così create sono lontani da quelli pubblicati, principalmente per il fatto che non si riesce a raggiungere ΔT medi ragionevoli nello scambiatore di calore di alta temperatura senza incappare in crossover in quelli di bassa. Allora si decide di adottare la composizione della miscela originale e un altro modello termodinamico, anch'esso presumiamo fedele all'originale. La RK-Soave (Redlich-Kwong-Soave) è un'equazione di stato cubica e, come tutte le cubiche, pur avendo una buona precisione nel predire l'equilibrio liquido-vapore è carente nel calcolo della densità della fase liquida e pertanto nella sua forma base in Aspen Plus comprende una routine di calcolo apposita (metodo API) per il volume specifico molare dei liquidi. Con le nuove impostazioni la simulazione restituisce risultati analoghi a quelli riportati in letteratura, sia nel caso in cui si impostino tutti i parametri operativi pari a quelli originali, sia

nel caso in cui si usino quelli scelti per il confronto omogeneo. Procediamo col vincolare le variabili libere per soddisfare alcune specifiche indispensabili per la buona riuscita delle simulazioni e per il confronto finale. Da un'analisi di sensibilità la pressione minima del ciclo risulta il parametro determinante per il grado di vaporizzazione nell'ultimo espansore (E13 di Figura 4.8), che è fondamentale per avere una differenza di temperatura a cavallo della turbina stessa e consentire il raffreddamento dell' H_2 e del MR nello scambiatore X03. La pressione massima invece sembra influenzare poco il funzionamento delle unità a valle della sezione di compressione del MR, ma viene impiegata per imporre che non si formi liquido durante l'inter-refrigerazione. Il numero di stadi è stato fissato arbitrariamente a tre, come nell'originale, visto che il rapporto di compressione globale è modesto, e lo abbiamo ripartito in modo uguale sulle tre macchine. Le temperature operative dei separatori di fase sono state variate in modo da realizzare il MITA negli scambiatori di calore immediatamente a monte.

Per quanto riguarda la parte di bassissima temperatura, ossia il ciclo Joule-Brayton e il ricircolo di idrogeno vaporizzato, si sono adottate le medesime modalità di simulazione già illustrate per l'impianto di Quack: la miscela elio-neon è semplificata con elio puro pur mantenendo i medesimi vincoli su pressione e temperatura minime caratteristici di questa soluzione; sono stati aggiunti reattori isothermobarici per consentire di cambiare modello di idrogeno durante l'espansione in turbina e nel ricircolo come già descritto nel Paragrafo 4.4 e in Figura 4.4.

4.7 Impianto Krasae-in

Anche in questa configurazione il ciclo Kleemenko porta l'idrogeno fino a 75 K. I componenti del MR sono simili a quella di Berstad, quindi lo sono anche i problemi e le soluzioni. Si decide di adottare la composizione (Tabella 3.6) e il modello termodinamico (RK-Soave di Aspen Plus) originali, si impostano le variabili operative come nell'articolo di riferimento e si lancia la simulazione di verifica iniziale, ma risulta impossibile risolvere l'ultimo scambiatore di calore del ciclo MR, HX3 di Figura 3.6, note tutte le condizioni di ingresso e di uscita delle correnti di idrogeno e MR, senza che avvenga un incrocio sul diagramma $T-\dot{Q}$ tra le linee dei fluidi caldi e di quello freddo. A tal proposito si nota che la concentrazione di para-idrogeno riportata per la corrente in ingresso a HX3, $x_{p-H_2}=36\%$, è impossibile visto che a 170 K all'equilibrio si ha $x_{p-H_2}=27\%$, quindi si provano anche altre concentrazioni plausibili per vedere se queste possono risolvere il problema, come riportato nella Figura 4.9. Purtroppo nella pubblicazione non è disponibile il diagramma di scambio termico per un confronto. La nostra ipotesi è che

l'espansione in turbina sia insufficiente per raffreddare il MR che ritorna in HX3 con una pendenza elevata sul diagramma $T-\dot{Q}$, causando l'incrocio, ma non si escludono problemi più complessi di inconsistenza o inadeguatezza del modello termodinamico in questa zona criogenica. L'unica via per ovviare al problema sembra essere abbassare la pressione minima del ciclo in modo da raffreddare maggiormente il MR, pertanto tutta la logica di regolazione è analoga a quella studiata per l'impianto di Berstad.

Per quanto riguarda la zona di bassa temperatura una serie di quattro cicli inversi Joule-Brayton ad idrogeno ($n-H_2$) è sfruttata per avvicinare nel modo migliore possibile la curva di raffreddamento del carico ($e-H_2$). Gli intervalli di temperatura coperti da ciascun ciclo non sono frutto di uno studio della curva di raffreddamento dell' $e-H_2$, ma sono decisi in modo arbitrario, tanto che si può esasperare la ripartizione del carico fino a sei cicli, come ipotizzato dall'autore stesso, quindi anche nella nostra simulazione adottiamo le medesime temperature di uscita dagli scambiatori. Manteniamo anche le pressioni minime dei cicli Joule-Brayton, che negli ultimi due casi portano il fluido di lavoro molto vicino alle condizioni di vapor saturo, dove gli effetti di gas reale sono significativi: il fattore di comprimibilità Z è molto inferiore all'unità e il cp non si può assolutamente ritenere costante, come mostra la Figura 4.10. L'efficienza isoentropica delle turbine non è più facilmente ricostruibile a partire da quella politropica con l'Equazione 4.5 valida solo per i gas perfetti, allora ogni turbina viene sostituita con una serie di dieci blocchi che realizzano espansioni molto piccole, ciascuno dei quali ha efficienza isoentropica pari a quella politropica. Il numero di intercoolers nella sezione di compressione di tutti i cicli, invece di essere fissato a due, è oggetto di ottimizzazione con la procedura già descritta per tutte le altre sezioni di compressione dei cicli ad elio. Come per l'impianto Valenti-Macchi impostiamo la temperatura di uscita dell' $e-H_2$ dall'ultimo scambiatore di calore in modo che allo scarico della turbina non ci sia formazione di vapore ed eliminiamo gli eiettori previsti da Krasae-in per un eventuale ricircolo di idrogeno vaporizzato (Figura 4.11). Anche in questo caso nella turbina finale non c'è variazione di temperatura e il modello di $e-H_2$ è adatto per l'intera linea di liquefazione.

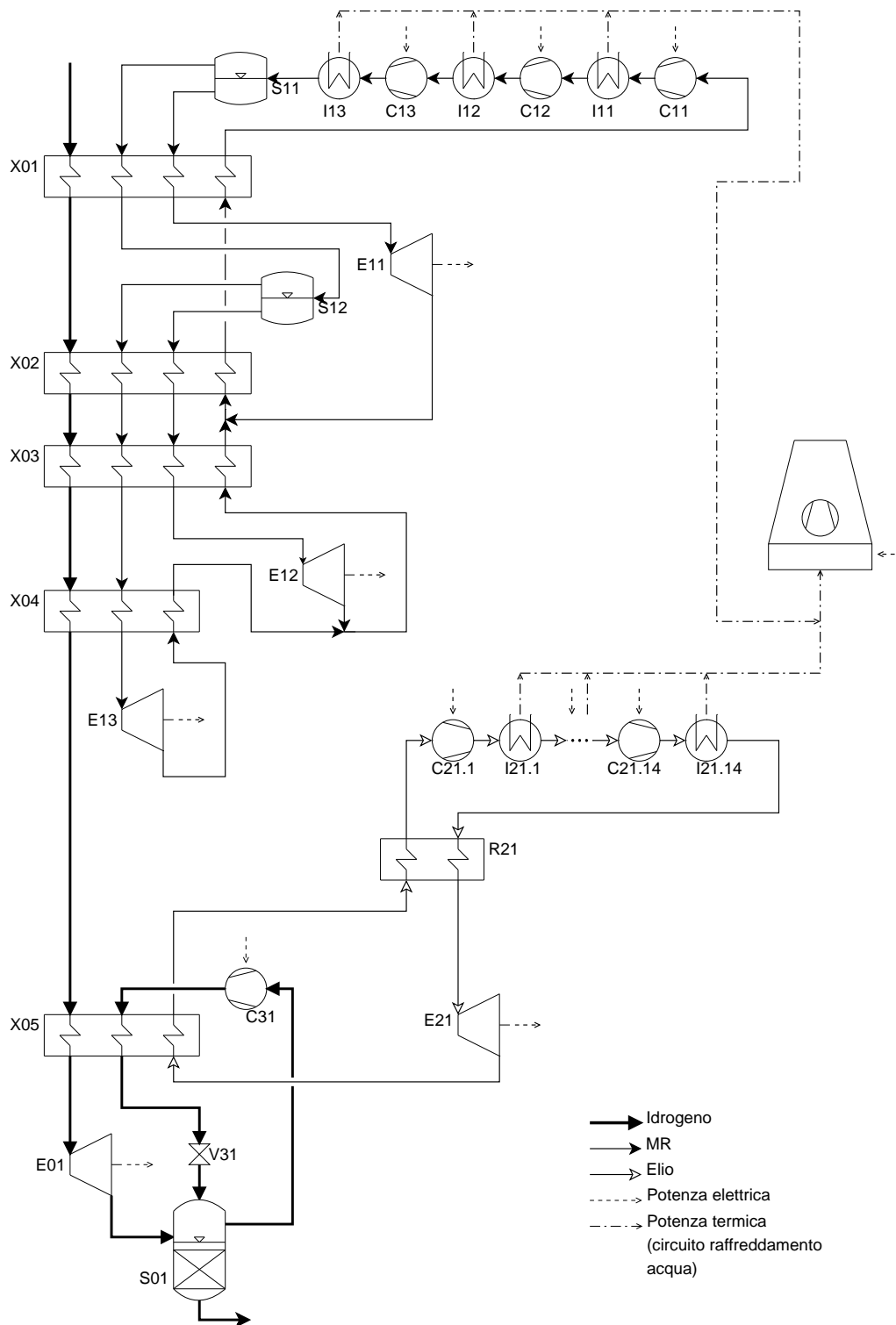


Figura 4.8. Diagramma di flusso della simulazione dell'impianto Berstad.

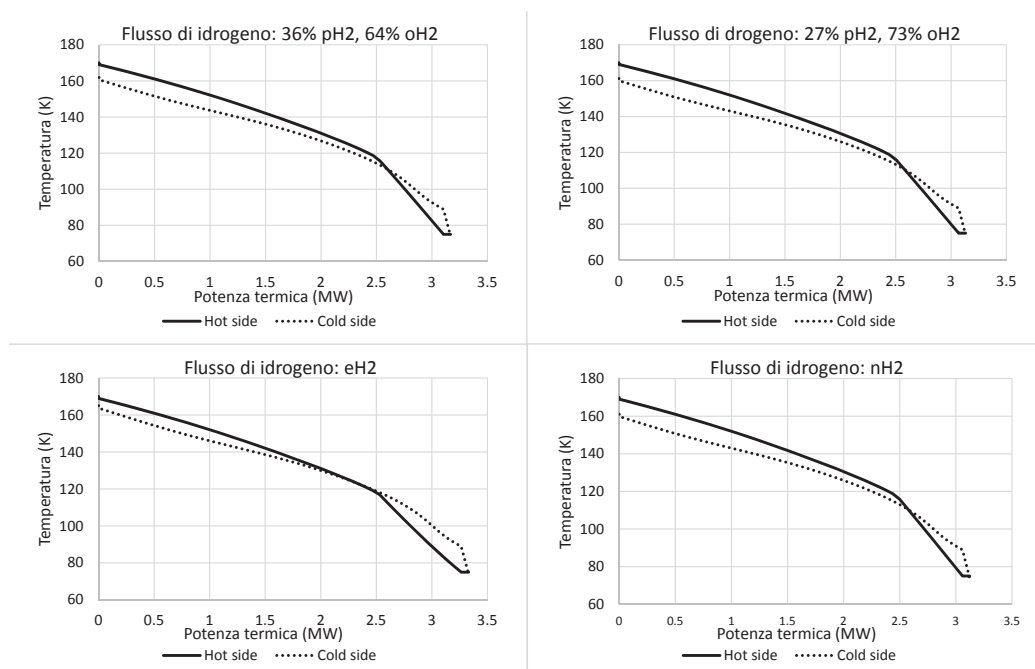


Figura 4.9. Diagramma $T-\dot{Q}$ di HX3 con crossover replicato dai dati di Krasae-in (in alto a sinistra) e con variazione della composizione del flusso di idrogeno

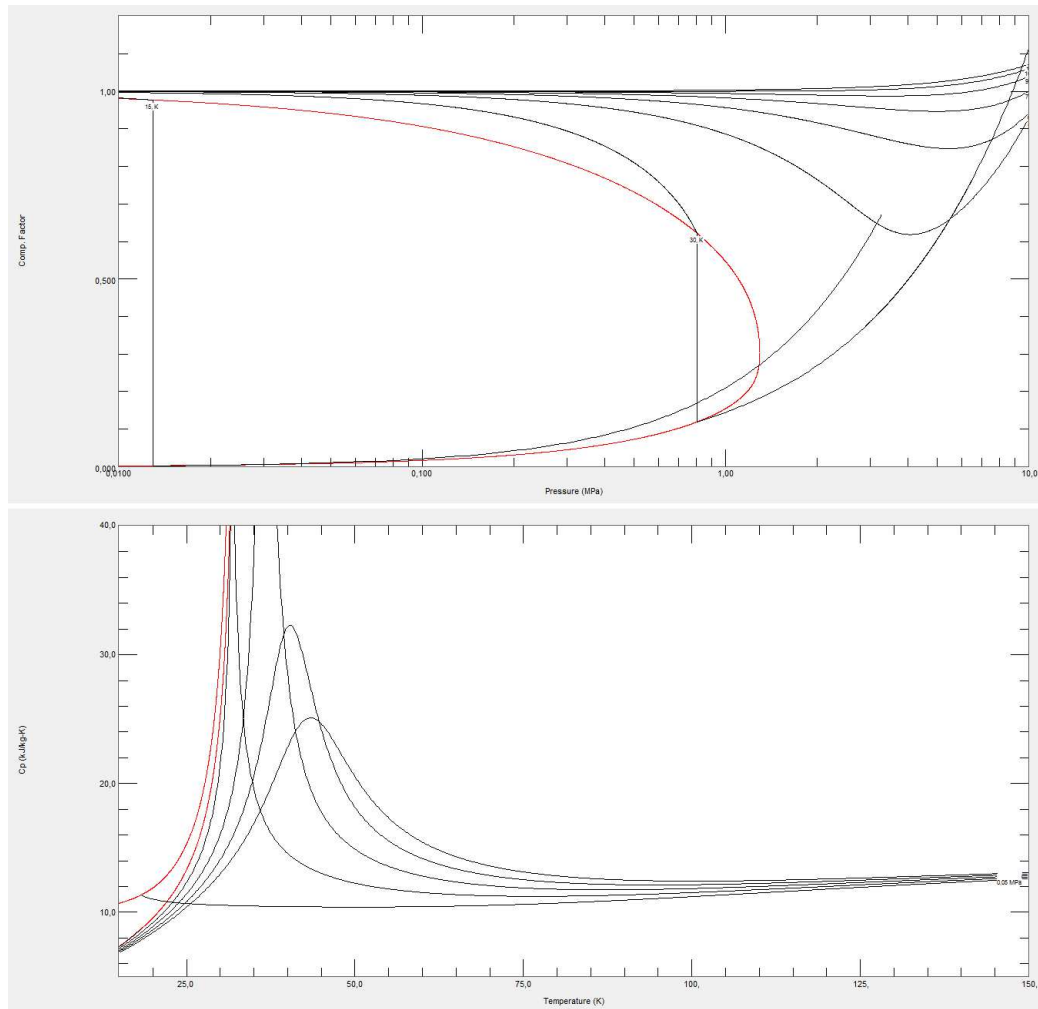


Figura 4.10. Effetto di gas reale del $n\text{-H}_2$: fattore di comprimibilità Z (sopra) e c_p (sotto).

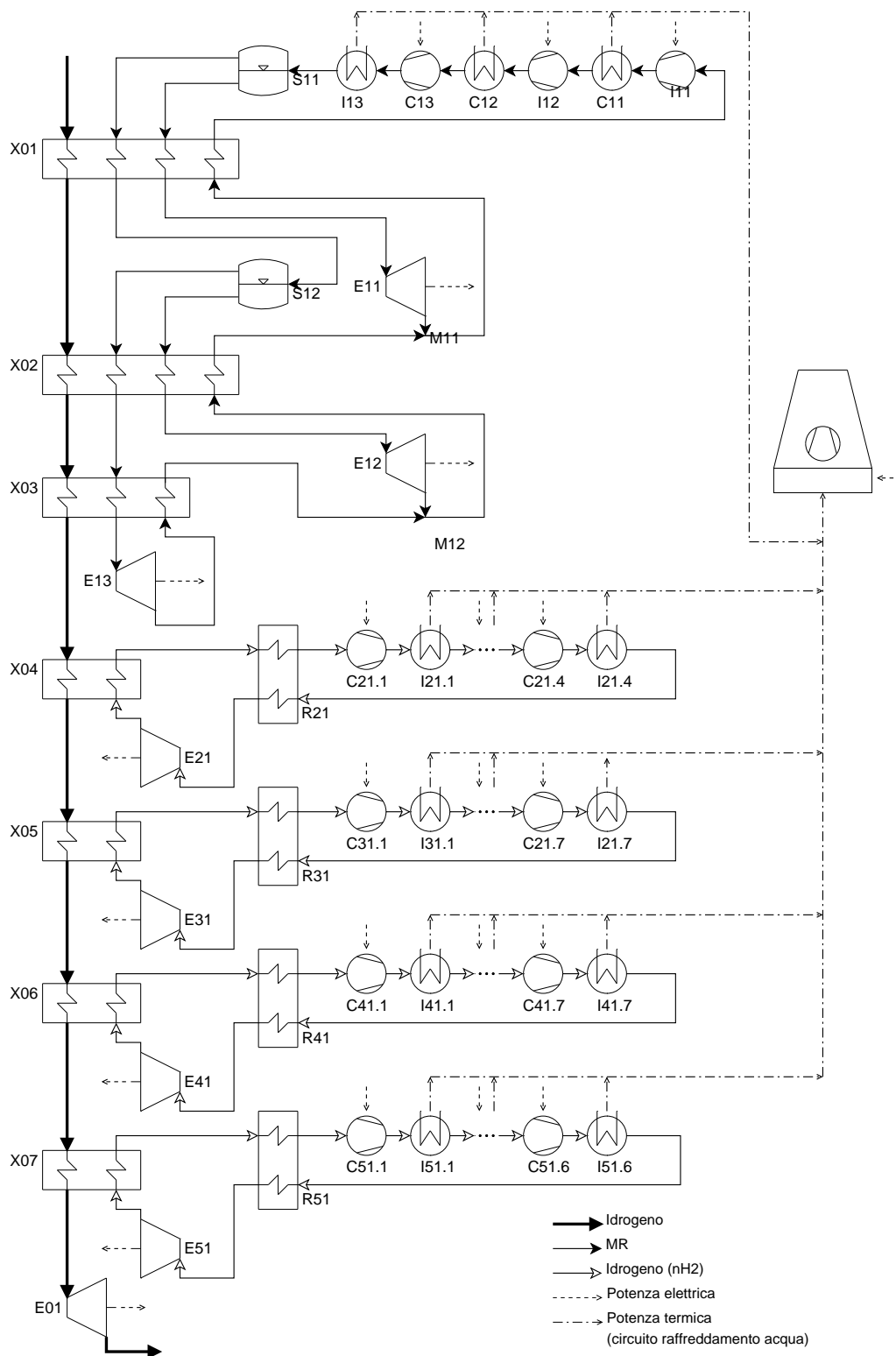


Figura 4.11. Diagramma di flusso della simulazione dell'impianto Krasae-in.

Capitolo 5

Risultati e discussione

I risultati principali delle simulazioni condotte per ciascun impianto consistono nel consumo specifico e nell'efficienza di secondo principio, corredata dalla ripartizione delle perdite trovate tramite l'analisi entropica.

5.1 Risultati globali

La Tabella 5.1 mostra un sostanziale allineamento delle prestazioni degli impianti Quack, Valenti-Macchi e Berstad, mentre restano ad un livello inferiore quelle dell'impianto Krasae-in.

La Tabella 5.2 riporta le potenze elettriche e termiche messe in gioco per la liquefazione dell'idrogeno in impianti di grande taglia, con riferimento alla nomenclatura riportata nelle Figure 4.3, 4.5, 4.8, 4.11. Le potenze dei compressori delle sezioni di preraffreddamento, dove presenti, sono di entità modesta, quasi trascurabili per il ciclo a propano di Quack, mentre sono assolutamente predominanti quelle dei compressori dei cicli a elio o a idrogeno. La potenza sottratta al flusso di idrogeno e quella introdotta come potenza elettrica dei compressori escono dal sistema sotto forma di calore scaricato in ambiente dagli intercoolers, in misura minore come potenza meccanica delle

Impianti	Consumo specifico MJ/kg_{LH_2}	Efficienza (η_{II}) %
Quack	16.76	50.43
Valenti-Macchi	17.17	49.21
Berstad	17.47	48.36
Krasae-in	19.84	42.59

Tabella 5.1. Risultati globali delle simulazioni.

Blocco	Impianti			
	Quack	Valenti-Macchi	Berstad	Krasae-in
Potenze elettriche (MW_{el})				
C11	1.408	18.717	20.121	20.319
C12	1.310		20.380	20.550
C13	0.807		19.915	20.028
C21	198.886	36.946	127.061	27.272
C31	1.507	162.382	1.440	60.360
C41				39.163
C51				25.280
E01	0.655	0.602	0.654	0.567
E11		28.828	0.090	0.094
E12			0.048	0.059
E13			0.208	0.172
E21	21.930	10.964	14.404	4.092
E22	14.914			
E31		5.190		6.630
E41		1.927		2.829
E51				1.471
Dry towers	1.155	1.175	1.199	1.328
Totale	167.574	171.709	174.712	198.386
Potenze termiche (MW_{th})				
X01	3.200	28.490	42.967	54.880
X02	4.019	10.123	29.737	95.659
X03	3.975	4.124	107.549	25.096
X04	63.011	1.320	23.980	3.208
X05	13.202		13.023	5.417
X06				2.085
X07				0.970
I11	12.463	17.724	18.712	18.956
I12	1.411		21.140	21.167
I13	0.777		51.394	51.661
I21	191.595	35.494	122.845	25.760
I31		156.655		57.805
I41				37.579
I51				24.243
R11	1.302			
R12	0.836			
R13	0.337			
R21	34.172	42.238	64.798	53.016
R31		59.765		68.047
R41		35.195		52.751
R51				11.705
Totale	330.300	391.128	496.145	610.005

Tabella 5.2. Risultati dell'analisi di primo principio: potenze elettriche e termiche.

Perdite per componenti/processi (%)	Impianti			
	Quack	Valenti-Macchi	Berstad	Krasae-in
Hydrogen coolers (Propane load)	0.97			
Hydrogen coolers (MR load)			1.62	1.67
Hydrogen coolers (Helium load)	7.13	6.82	5.58	
Hydrogen coolers (n - H_2 load)				4.37
Hydrogen turbine (fluid dynamic)	1.59	1.01	1.50	0.82
Batch reaction (ortho-para conversion)	0.28		0.25	
Hydrogen cold compressor (fluid dyn.)	0.44		0.41	
Hydrogen throttling valve	1.19		1.08	
Propane compressors (fluid dynamic)	0.15			
Propane intercoolers	0.54			
Propane throttling valves	0.05			
Propane mixers	0.00			
Propane recuperators	0.09			
MR compressors (fluid dynamic)			2.46	2.17
MR intercoolers			4.86	4.85
MR turbines (fluid dynamic)			0.92	0.67
MR mixers			1.26	0.96
MR recuperators			7.92	6.80
Helium compressors (fluid dynamic)	8.58	9.15	5.25	
Helium intercoolers	13.50	14.47	8.31	
Helium turbines (fluid dynamic)	7.50	8.04	4.66	
Helium mixers	0.00	0.02		
Helium recuperators	4.07	7.49	2.53	
n - H_2 compressors (fluid dynamic)				5.59
n - H_2 intercoolers				7.74
n - H_2 turbines (fluid dynamic)				4.24
n - H_2 recuperators				14.79
Electromechanical	2.89	3.10	2.34	2.31
Dry towers	0.69	0.68	0.69	0.67
Total losses	49.57	50.79	51.64	57.41
Efficiency (η_{II})	50.43	49.21	48.36	42.59

Tabella 5.3. Risultati dell'analisi entropica.

turbine e una minima parte come calore dissipato in ambiente per le perdite elettromeccaniche; la potenza elettrica per il funzionamento delle torri a secco (pompe di circolazione dell'acqua e ventilatori) viene interamente dissipata come calore in ambiente e non altera i bilanci sul resto del sistema. La potenza prodotta dalla turbina finale dell'idrogeno (E01) è piccola, poco più di 0.5 MW; il valore minore appartiene a Krasae-in per il minor salto di pressione disponibile a causa delle perdite di carico nei numerosi scambiatori di calore precedenti (7 contro i 4 di Valenti-Macchi), mentre sono leggermente maggiori le potenze estratte nelle turbine dove avvengono raffreddamento e formazione di vapore. Ancora inferiore è la potenza delle turbine del MR e, a sostanziale parità di salto di pressione nei due impianti Berstad e Krasae-in (circa 0.8MPa), determinata dalla portata massica elaborata. Guardando gli inter-refrigeratori del propano e del MR si vede come l'ultimo componente che funge da condensatore parziale abbia un carico molto maggiore dei precedenti a causa del calore latente liberato nella transizione di fase vapore-liquido. Per un'analisi delle potenze termiche degli scambiatori di calore della linea dell'idrogeno si rimanda ai diagrammi $T-\dot{Q}$ raffigurati nei paragrafi seguenti.

In Tabella 5.3 sono riportati i risultati ottenuti con l'analisi entropica. Questi valori, raggruppati per componente o gruppo che formi un processo operativo, sono riportati anche in forma di grafico a torta per ogni impianto nei paragrafi seguenti. Bisogna notare che alcune voci come "MR recuperators" non corrispondono esplicitamente a nessuna unità operativa degli impianti con MR, tuttavia i blocchi X01-X04 in Berstad e X01-X03 in Krasae-in hanno la duplice funzione di raffreddare sia l'idrogeno che il MR, quindi le perdite dovute alle due funzioni sono stimate in base alla potenza termica scambiata verso i rispettivi flussi. Un ragionamento analogo vale per X04 dell'impianto Quack che funge da scambiatore per l'idrogeno e da stadio di preraffreddamento per l'elio. Si tratta solo di una stima perché nel momento in cui si separano fisicamente le due funzioni la forma del diagramma $T-\dot{Q}$ cambia, dalla potenza termica scambiata, al punto in cui si verifica il MITA, alla portata circolante, e di conseguenza cambiano leggermente le perdite non solo della singola unità operativa ma di tutto l'impianto.

I rendimenti parziali di ciascuna sezione in cui si può scomporre un impianto possono essere anche molto diversi, ma la loro influenza sulle prestazioni globali deve essere pesata sull'effetto utile che producono. La Figura 5.1 mostra la distribuzione delle efficienze parziali in funzione dell'effetto utile, ossia il calore asportato dall'idrogeno per unità di massa. I punti dei cicli ad elio di Quack e Berstad includono anche il calore sottratto dalle correnti di ricircolo dell'idrogeno, infatti i cicli a cui queste correnti appartengono sfruttano solo l'effetto Joule-Thomson per la liquefazione senza sottrarre energia

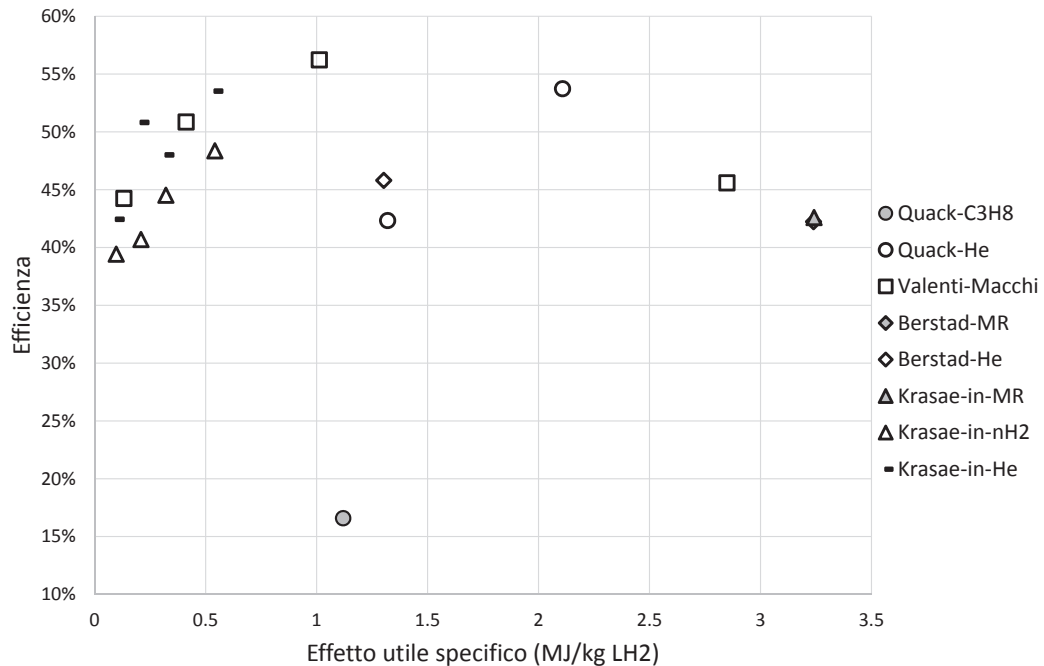


Figura 5.1. Efficienza delle sezioni a confronto con l'effetto utile specifico

al sistema in modo autonomo. La somma delle ascisse dei punti di ogni impianto è pari alla variazione di entalpia dell'idrogeno tra l'ingresso nel primo scambiatore X01 e l'ingresso nell'espansore finale E01 (più il contributo del ricircolo dove presente). Dai punti riportati per le efficienze parziali non è possibile ricostruire l'efficienza complessiva come media delle ordinate pesata sulle ascisse proprio perché non si considererebbero l'espansione in turbina e la potenza del compressore freddo dove previsto. Altre considerazioni sulla distribuzione dei punti sono riportate nei prossimi paragrafi.

5.2 Impianto Quack

Per l'impianto Quack, tenuto conto in primo luogo che qui non viene considerato il processo di compressione dell'idrogeno che di per sé ha un'efficienza molto elevata (oltre il 75%), che alza quella globale, e in secondo luogo conteggiando le perdite di carico, che da sole pesano quasi 8 punti percentuali, e i maggiori ΔT minimi negli scambiatori, l'efficienza scende ragionevolmente dal 60% al 50.43%, ma questo resta comunque il migliore tra gli impianti analizzati. L'efficienza del solo ciclo a propano è del 16.59%; inizialmente si pensava ad un basso rendimento principalmente a causa della natura dissipativa delle tre laminazioni, quindi al raffreddamento a gradini. Dai

risultati dell'analisi entropica emerge che le laminazioni in realtà pesano pochissimo (solo lo 0.05% del totale) mentre sono predominanti le irreversibilità dello scambio termico, sia negli scambiatori dell'idrogeno che negli intercoolers. Nelle nostre simulazioni l'importanza del ciclo a propano è diminuita rispetto all'originale per due motivi: il primo livello di pressione non si occupa più dell'inter-refrigerazione della corrente di idrogeno durante la fase di compressione, che per noi è totalmente esterna all'isola di liquefazione e non consideriamo; il terzo livello non interagisce più con il ciclo ad elio. Questo ha giovato alle prestazioni generali dell'impianto perché il carico del preraffreddamento è modesto e la sua scarsa efficienza non incide in misura significativa su quella complessiva (Figura 5.1).

I cicli ad elio hanno un'efficienza molto elevata, complessivamente 54.5%, conseguita grazie a buone condizioni di scambio termico sia negli scambiatori con l'idrogeno che nei recuperatori. Le irreversibilità principali derivano dalla sezione di compressione, nonostante i 15 stadi di iner-refrigerazione. E' possibile che i limiti di pressione e temperatura minimi assunti per la miscela elio-neon, calcolati in modo molto semplice, possano essere modificati quando saranno disponibili dati sperimentali e metodi di calcolo per tale miscela.

La parte più caratteristica dell'impianto Quack è il ricircolo freddo dell'idrogeno. Anche questo ciclo si basa su un processo di laminazione dissipativo, ma riguarda una piccola portata, quindi il suo peso sulla perdita di rendimento è piccolo. Si è cercato di capire se la ricompressione fredda dell'idrogeno fosse una soluzione migliore rispetto all'evitare completamente la formazione di vapore: l'ipotesi è che il costo energetico della compressione sia talmente basso (poiché la temperatura di partenza è 20.67 K) che sia addirittura conveniente rispetto all'abbassare la temperatura minima del ciclo ad elio. Abbassando gradualmente il limite di 25 K imposto sul ciclo ad elio la quantità di idrogeno ricircolato decresce e contestualmente aumenta l'efficienza totale dell'impianto. Se si abbassa la temperatura di uscita dall'ultimo scambiatore, X05, fino a quando si ha liquido sottoraffreddato (di 0.001 K) allo scarico della turbina si raggiunge l'efficienza record del 51.2%, con un consumo specifico di 16.52 MJ/kg_{LH₂}. Alla luce di questo risultato è opportuno rimuovere il vincolo dato dal neon e usare elio puro.

Un'ultima osservazione merita il diagramma di scambio termico del flusso principale di idrogeno di Figura 5.3: sono molto evidenti i gradini del preraffreddamento a propano; la curva del lato caldo è sostanzialmente una spezzata composta da tre segmenti, il primo e l'ultimo molto ripidi, quello centrale invece meno pendente a causa della capacità termica molto aumentata dalla portata di elio che deve essere rigenerata in quell'intervallo di temperatura.

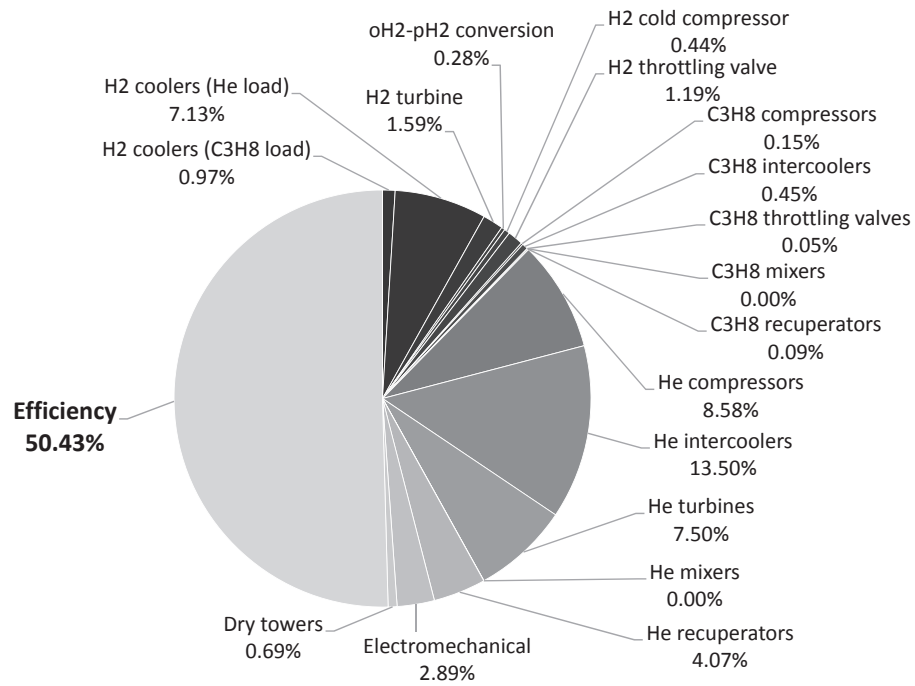


Figura 5.2. Impianto Quack: analisi entropica.

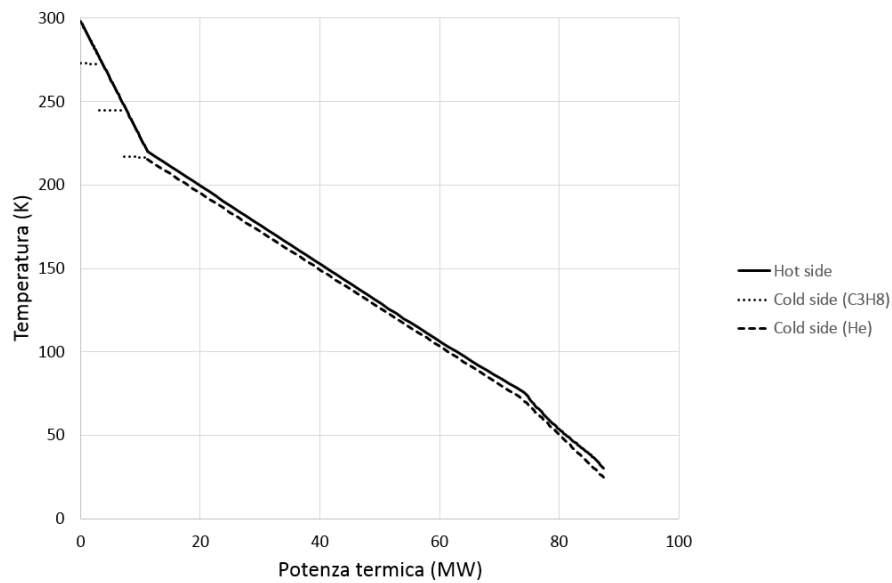


Figura 5.3. Impianto Quack: diagramma di scambio termico lungo la linea principale dell'idrogeno.

5.3 Impianto Valenti-Macchi

Le variazioni apportate all'impianto Valenti-Macchi per conformarlo alle specifiche del confronto omogeneo sono minime e sostanzialmente non hanno alterato le prestazioni. Alcuni ΔT sono stati aumentati e altri diminuiti di 1 K, le efficienze politropiche di alcune turbine sono aumentate e altre diminuite compensando gli effetti, quindi il piccolo aumento di rendimento riscontrato rispetto ai dati pubblicati è dovuto a due fattori: miglioramento dell'efficienza elettromeccanica e lieve abbassamento della temperatura dell'idrogeno all'alimentazione. Il numero di stadi di inter-refrigerazione nelle tre sezioni di compressione dell'elio non si è modificato e le principali fonti di irreversibilità sono ancora lo scambio termico negli intercoolers e la fluidodinamica delle turbomacchine, quindi lo scambio termico dei rigeneratori dell'elio. In particolare i quattro cicli Joule-Brayton hanno rendimenti decrescenti (dal 56 al 44% per quelli con rigeneratore) muovendosi dall'alto verso il basso, principalmente per lo scambio termico nei recuperatori, perché le irreversibilità sono tanto più gravose quanto minore è la temperatura a cui avvengono. Ciò è ben visibile nell'Equazione 5.1 che mostra la produzione entropica dovuta al trasferimento di calore infinitesimo tra due corpi, uno a temperatura T e l'altro a $T - \Delta T$:

$$d\dot{S} = \frac{\Delta T}{T \cdot (T - \Delta T)} \cdot d\dot{Q} \quad (5.1)$$

La somiglianza generale con la successione di due cicli ad elio che condividono pressioni massima e minima di Quack è notevole, inoltre considerando che qui non c'è alcun processo puramente dissipativo come le laminazioni, e alla luce della conclusione del paragrafo precedente sulla convenienza del ricircolo dell'idrogeno, ci si aspetta un rendimento leggermente superiore. Molto probabilmente il vincolo ulteriore sulle portate volumetriche di elio in ingresso in ciascuna sezione di compressione, legato al dimensionamento delle turbomacchine, importante dal punto di vista progettuale, ma che riguarda un aspetto non indagato negli altri schemi e quindi oltre i nostri scopi, allontana dalla condizione di ottimo termodinamico.

In Figura 5.5 la linea "Hot side" rappresenta esattamente la curva di raffreddamento dell' $e-H_2$, rettilinea nella prima parte e un po' più articolata al di sotto dei 100 K, mentre sul "Cold side" sono ben evidenti i quattro segmenti con cui i cicli a elio approssimano il lato caldo. La lunghezza dei segmenti è in accordo con la Figura 5.1 in cui si nota un grande sbilanciamento di carico tra il primo ciclo (non recuperativo) e i tre successivi. La potenza termica scambiata lungo questa linea è nettamente inferiore rispetto alle potenze riportate in tutti gli altri diagrammi $T-\dot{Q}$ che invece includono anche la potenza di raffreddamento dei fluidi dei cicli frigoriferi/criogenici.

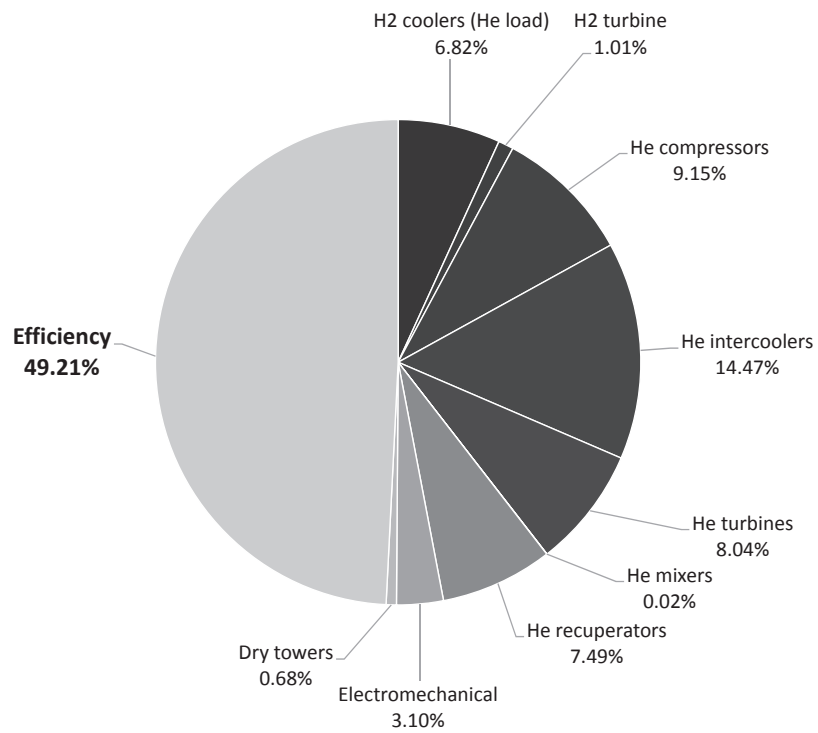


Figura 5.4. Impianto Valenti: analisi entropica.

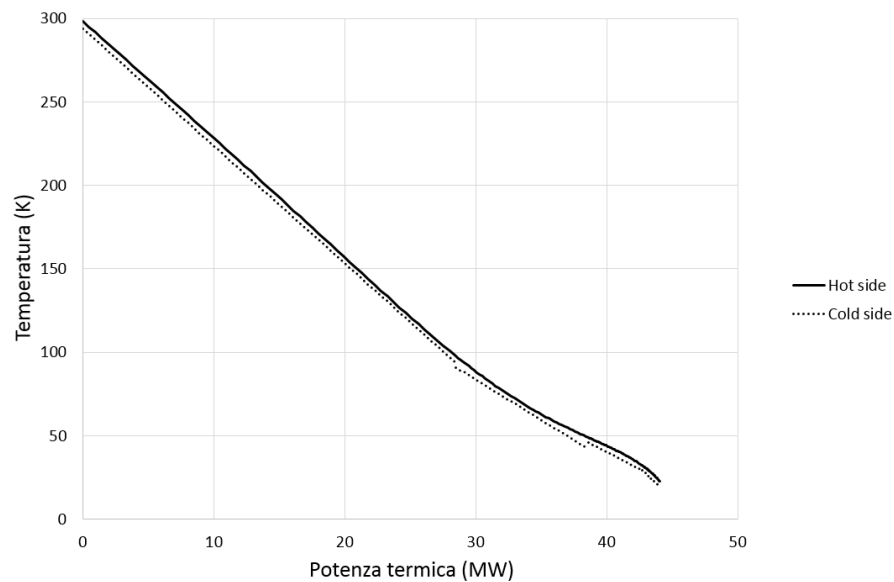


Figura 5.5. Impianto Valenti: diagramma di scambio termico lungo la linea principale dell'idrogeno.

5.4 Impianto Berstad

Per l'impianto Berstad si sono trovate delle prestazioni assolutamente in linea con quelle pubblicate per la configurazione con espansori per il MR. Nella nostra simulazione abbiamo escluso i compressori dell'idrogeno (che alzano l'efficienza complessiva del processo) e abbiamo assunto la temperatura ambiente sensibilmente inferiore e quindi anche quella di uscita dagli intercoolers, da 310 a 289.15 K, a vantaggio della riduzione del lavoro di compressione. L'efficienza di entrambe le parti, MR ed elio, è elevata, rispettivamente 42.3% e 45.8%. In particolare è soddisfacente il numero ottenuto per il MR nonostante non sia stato implementato un metodo rigoroso di ottimizzazione per adeguare la composizione alle nuove condizioni. Le temperature dei separatori di fase sono variate e quindi anche la composizione delle fasi liquido e vapore, pertanto bisognerebbe verificare che il MR non solidifichi, tuttavia i metodi a nostra disposizione non ci consentono di effettuare un controllo rigoroso. Nelle nostre simulazioni i meccanismi di ottimizzazione delle pressioni hanno portato la minima del MR a valori subatmosferici (0.078 MPa). Il raffreddamento del MR è abbastanza oneroso (causa una perdita di circa 8 punti percentuali) e copre gran parte della potenza termica scambiata nei primi quattro scambiatori (dall'89% di X01 al 72% di X04). Con riferimento alla Figura 5.1 si vede come il MR sia la soluzione con il massimo effetto utile specifico perché copre un ampio campo di temperatura. Bisogna ricordare che l'accuratezza dei risultati per questa sezione non è molto elevata.

La sezione di compressione dell'elio ha un numero ottimale di stadi pari a 14. Differisce significativamente dall'originale la portata di elio: dalle nostre simulazioni risulta pari a 55.4 kg/s, simile alla quantità di elio che passa per X05 dell'impianto Quack (che opera nel medesimo intervallo di temperatura), a fronte di 90 kg/s di Berstad; probabilmente si tratta di un errore di stampa. Anche per l'impianto Berstad è stato fatto uno studio sul limite temperatura minima del ciclo ad elio, rimuovendo il quale il ricircolo freddo dell'idrogeno diventa superfluo, e il rendimento sale fino al 49.05%.

Nel diagramma $T-\dot{Q}$ di Figura 5.7 si apprezza in generale una buona qualità dello scambio termico, eccetto che per la parte di alta temperatura del MR: quando tutto il MR del lato di bassa pressione è evaporato e inizia il surriscaldamento la pendenza della curva aumenta e provoca un grande ΔT . Sono anche ben visibili delle discontinuità sul "Cold side" dove avvengono i miscelamenti del MR a diverse temperature. Il nostro risultato grafico è in buon accordo con quello presentato da Berstad (Figura 3.5 sotto), scalato di un fattore 10 per la diversa portata di idrogeno. La potenza complessivamente scambiata lungo la linea dell'idrogeno è considerevole, 217 MW, quasi cinque volte quella relativa al solo idrogeno, 44 MW, a causa del raffreddamento

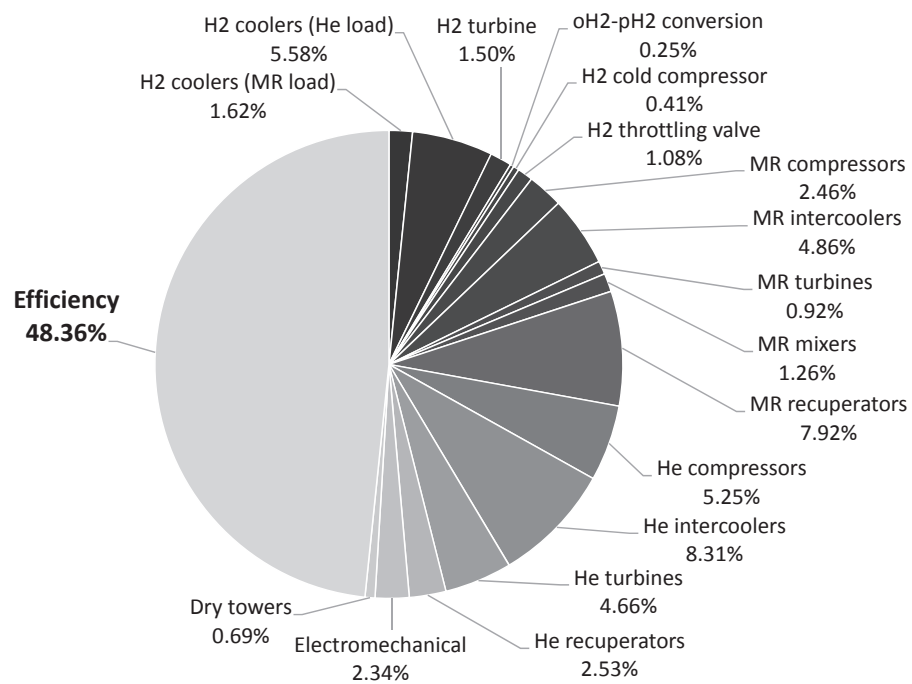


Figura 5.6. Impianto Berstad: analisi entropica.

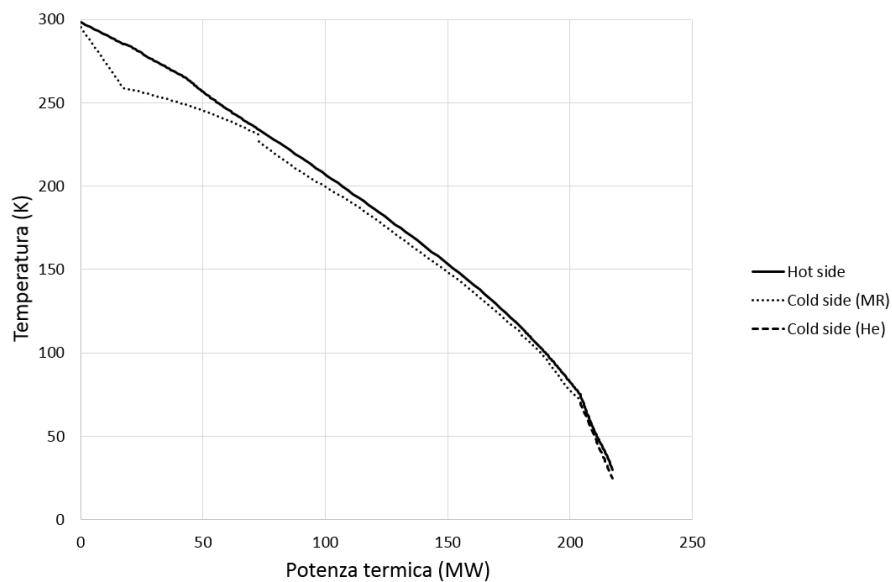


Figura 5.7. Impianto Berstad: diagramma di scambio termico lungo la linea principale dell'idrogeno.

del MR.

5.5 Impianto Krasae-in

I risultati delle nostre simulazioni sono in contrasto con quelli pubblicati da Krasae-in: l'efficienza da noi calcolata è del 42.59%, nettamente inferiore al 54.02% dichiarato dall'autore, e comunque inferiore anche agli altri impianti analizzati a parità di condizioni operative. Tra le variazioni apportate quelle che favoriscono l'impianto sono l'introduzione della conversione continua invece che in reattori adiabatici, l'ottimizzazione degli stadi di inter-raffreddamento delle sezioni di compressione dei cicli Joule-Brayton, non limitata a due, e i rendimenti migliori delle turbomacchine. Le condizioni operative a sfavore sono un maggior contenuto di $p-H_2$ nel prodotto e soprattutto ΔT minimi maggiori negli scambiatori, nonché l'introduzione delle perdite di carico.

Krasae-in riporta le efficienze parziali delle due sezioni che formano l'impianto: dichiara 37.5% per il MR, 59.65% per i quattro cicli Joule-Brayton ad H_2 . Dalle nostre simulazioni risulta migliorata l'efficienza del ciclo MR, 42.33%, ma si deve ricordare che l'affidabilità di questo risultato è limitata dall'accuratezza delle equazioni di stato e dalla mancata verifica sulla soglia di solidificazione. Un risultato importante è l'aver scoperto che la simulazione di Krasae-in è affetta da un incrocio interno a X03, già mostrato in Figura 4.9, che per essere eliminato richiede di diminuire la pressione minima del ciclo Kleemenko ben sotto quella atmosferica (0.043 MPa).

L'efficienza dei cicli Joule-Brayton a idrogeno nella nostra simulazione si mantiene sempre inferiore al 50%. Il numero ottimo di intercoolers nelle sezioni di compressione è di 4,7,7 e 6 procedendo dall'alto verso il basso. Diversamente dagli altri impianti, qui la prima fonte di irreversibilità è legata ai recuperatori del $n-H_2$ (quasi 15%) e l'Equazione 5.1 giustifica la tendenza decrescente dei rendimenti dal primo al quarto ciclo: l'abbassamento della temperatura media di scambio termico è assolutamente predominante sulla riduzione delle potenze termiche scambiate e causa una maggiore produzione entropica. Sulla base di questa considerazione non appare molto sensata l'idea di Krasae-in di aumentare il numero di cicli Joule-Brayton da quattro a sei, cosa che probabilmente porterebbe ad un'ulteriore aumento della potenza di recupero, con il conseguente degrado delle prestazioni. In questo caso il carico di ciascun ciclo sarebbe alleggerito e i punti di Figura 5.1 si sposterebbero ulteriormente verso sinistra.

La scelta di usare idrogeno invece di elio come fluido frigorifero non sembra conveniente: effettuando solo questa sostituzione dalla simulazione risulta un incremento del rendimento globale al 46%, e nell'intervallo 43-54% per i

soli cicli Joule-Brayton. Gli aspetti che migliorano sono proprio legati alla rigenerazione, che ora pesa solo per 9 punti percentuali. La compressione dell'elio non risulta particolarmente difficile, infatti la somma complessiva di stadi dei quattro cicli scende da 24 a 18. In Figura 5.1 sono riportati per Krasae-in anche i punti ottenuti con la sostituzione da $n-H_2$ a elio, questi ultimi con la stesse ascisse dei precedenti, perché la linea dell'idrogeno non è variata, ma con ordinate superiori.

La Figura 5.9 mostra che la quantità di calore necessaria per raffreddare il MR in quest'ultimo impianto è inferiore rispetto al caso di Berstad: lungo tutta la linea dell'idrogeno si scambiano 187 contro 217 MW. Probabilmente la differenza è dovuta alla composizione differente del MR, piuttosto che al differente layout. Per concludere, dal confronto tra la versione del ciclo Kleemenko proposto da Krasae-in, che si sviluppa in modo regolare, e quella di Berstad che invece ha una configurazione un po' più asimmetrica, non emergono differenze significative: con entrambe le versioni si riescono a realizzare scambi termici di buona qualità eccetto che nello scambiatore di alta temperatura, X01, per il voluto surriscaldamento del MR.

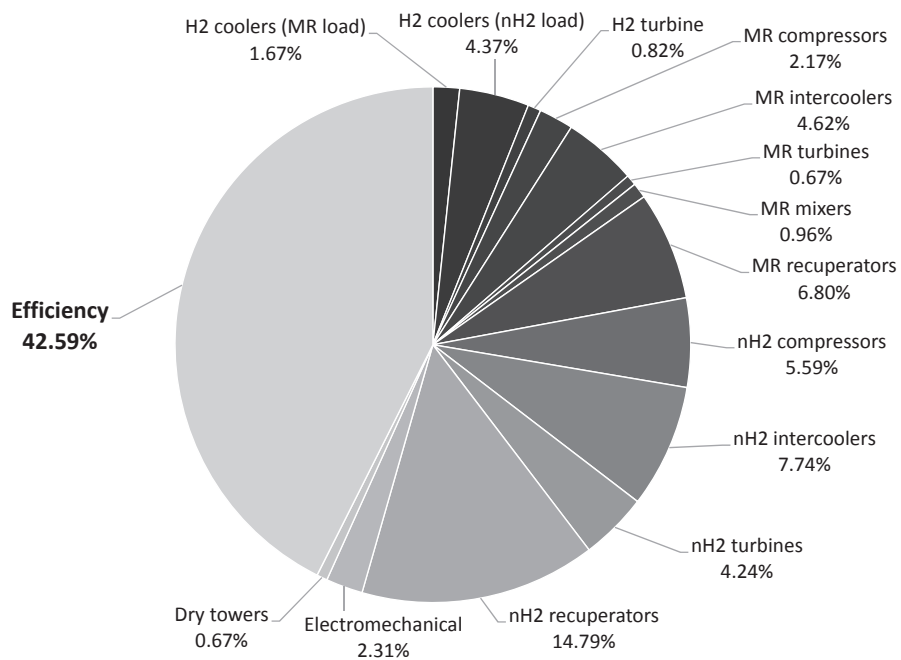


Figura 5.8. Impianto Krasae-in: analisi entropica.

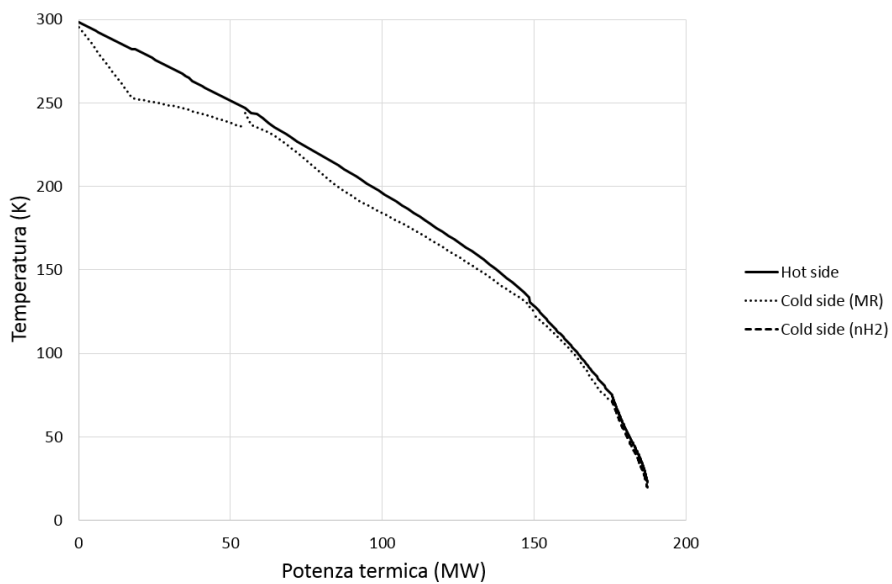


Figura 5.9. Impianto Krasae-in: diagramma di scambio termico lungo la linea principale dell'idrogeno.

Capitolo 6

Conclusioni

In questo lavoro è stato compiuto un confronto omogeneo per impianti di liquefazione dell'idrogeno di grande taglia uguagliando i principali parametri operativi, a completamento di un metodo di confronto già proposto in letteratura. Rispetto ad una situazione iniziale molto variegata di condizioni operative che portano a risultati disparati, per cui le efficienze di secondo principio spaziano dal 60 al 45%, i risultati delle nostre simulazioni mostrano un sostanziale allineamento di tre impianti, Quack, Valenti-Macchi e Berstad, attorno al 48-50%, mentre quello di Krasae-in si attesta al 42%.

Grazie all'analisi entropica si è visto che la principale fonte di irreversibilità è legata allo scambio termico tra i fluidi di lavoro e l'ambiente negli intercoolers, in secondo luogo alle dissipazioni fluidodinamiche nelle turbomacchine, compressori in testa. Altri fenomeni di natura fortemente dissipativa, come laminazioni e miscelamenti di fluidi con temperatura e/o composizione differente hanno scarsa rilevanza. La distribuzione delle perdite nei nuovi concetti di impianti è diversa rispetto a quelli tradizionali, per esempio il ciclo Linde-Hampson preraffreddato con LN_2 , in cui una quota significativa delle irreversibilità è ancora dovuta alla compressione, ma sono determinanti le perdite nella "cold box" per scambio termico della linea di raffreddamento dell'idrogeno sotto grandi differenze di temperatura e la dissipazione della valvola di laminazione usata per ottenere il liquido. Negli impianti di nuova concezione invece l'idrogeno viene liquefatto solo attraverso il raffreddamento e la laminazione è sostituita con un'espansione in turbina, che costituisce un processo quasi reversibile. La tendenza è di eliminare le laminazioni, se non dove poco significative, come nel preraffreddamento a propano e nei ricircoli dell'idrogeno vaporizzato, mentre sono state sostituite con turbine idrauliche o bifase nei cicli Kleemenko per ottenere alte efficienze.

La ricompressione fredda dell'idrogeno vaporizzato è sicuramente una soluzione migliore rispetto alla pratica di riportarlo a temperatura ambiente per comprimerlo e riprocessarlo nel ciclo di liquefazione, ma in questo lavoro

è stato accertato che la soluzione migliore in assoluto è sottoraffreddarlo prima dell'espansione finale in turbina in modo da eliminare completamente la formazione di vapore. Se per alcuni motivi di natura pratica fosse inevitabile impiegare la ricompressione fredda, è conveniente che la pressione di mandata sia supercritica, per evitare plateau nei diagrammi di scambio termico, e alta (fino a circa 3 *MPa* nelle nostre simulazioni), dato che la compressione a bassa temperatura è energeticamente poco costosa, per aumentare la frazione di liquido dopo la laminazione.

I cicli MR hanno buone prestazioni e consentono di abbassare molto la temperatura di preraffreddamento, ma sorgono problemi legati ai modelli termodinamici per le miscele complesse, e all'ottimizzazione della miscela stessa e dei parametri operativi del ciclo. Per miscele più semplici e temperature di preraffreddamento superiori (≈ 120 K) c'è maggior confidenza viste le applicazioni industriali per l'LNG, mentre i risultati per le nuove composizioni a temperature ancora inferiori non sono attendibili perchè è stato ignorato il vincolo sulla soglia di solidificazione.

La soluzione di quattro cicli Joule-Brayton a idrogeno adottata da Krasaein nella parte a bassissima temperatura risulta una scelta sconveniente per le sostanziose perdite nei rigeneratori; decisamente migliori e tra loro equiparabili sono i cicli ad elio di Quack, Valenti-Macchi e Berstad. La scarsa efficienza dei cicli a n - H_2 è probabilmente da imputare alla natura stessa del fluido, meno performante per queste condizioni di lavoro come fluido in cicli chiusi rispetto all'elio.

Capitolo 7

Lavoro futuro

I fattori che hanno limitato principalmente i risultati di questa Tesi sono legati alla termodinamica e al calcolo delle proprietà a temperature criogeniche; per avere risultati più accurati si attendono passi avanti nei modelli termodinamici implementati nei software di simulazione.

Per quanto riguarda l'idrogeno bisogna reperire in letteratura i valori di Δs^0 e Δg^0 di formazione di *o*- H_2 e *p*- H_2 e inserirli in una apposita banca dati di Aspen Plus.

Per migliorare i risultati ottenuti è indispensabile lavorare sul MR: i modelli termodinamici adottati nelle simulazioni per miscele così complesse, di 8-10 componenti di natura molto diversa (idrocarburi saturi e insaturi, fluorocarburi, gas nobili), non sono molto accurati perchè si basano su equazioni di stato cubiche. Per avere migliore accuratezza bisogna semplificare la miscela e usare modelli termodinamici specifici per quegli elementi selezionati. Ciò significa passare dal modello RK-Soave al BWRS o meglio ancora al GERG-2008, e quest'ultima scelta sarà possibile non appena risolto il problema del software Aspen Plus V8.2.

Con una miscela nuova sarà importante impostare un processo di ottimizzazione dei cicli MR introducendo due nuovi vincoli non considerati dagli autori degli impianti: il primo è la massima frazione di vapore tollerata nelle turbine del MR, ad esempio 10%, ed è funzionale allo scopo del confronto omogeneo; il secondo è un vincolo di natura fisica e consiste nell'individuare con i migliori metodi disponibili il punto di inizio solidificazione del MR a bassa temperatura.

In secondo luogo si potrebbe condurre anche un'indagine su quanto la pressione dell'idrogeno in ingresso, per valori tra 2 e 8 *MPa*, possa far variare le prestazioni dei sistemi, analisi che inizialmente si prevedeva di affrontare in questa Tesi ma che poi è decaduta.

Appendice A

Logiche di regolazione

Le seguenti tabelle riportano le logiche di regolazione usate per ottenere le specifiche desiderate impianto per impianto attraverso lo strumento Design-Specs di Aspen Plus.

Impianto Quack	
Obiettivo	Variabile
MITA X01	T hot out
MITA X02	T hot out
MITA X03	T hot out
MITA X04	T hot out
MITA X05	T hot out
MITA R11	T hot out
MITA R12	T hot out
MITA R13	T hot out
MITA R21	T hot out
X05 T hot in	C31 P out
ΔT estremi X04	\dot{m} He
ΔT estremi X05	split flusso \dot{m} He
E22 T out	P max He
R13 vapor saturo out	\dot{m} Propano
RS31 isoterma	x $p-H_2$

Tabella A.1. Logica di regolazione dell'impianto Quack.

Impianto Valenti-Macchi	
Obiettivo	Variabile
MITA X01	E11 P out
MITA X02	E21 P out
MITA X03	E31 P out
MITA X04	E41 P out
ΔT estremi X01	split flusso \dot{m} He
ΔT estremi X02	split flusso \dot{m} He
ΔT estremi X03	split flusso \dot{m} He
ΔT estremi X04	split flusso \dot{m} He
MITA R21	T hot out
MITA R31	T hot out
MITA R41	T hot out
E01 T out	T hot out X04

Tabella A.2. Logica di regolazione dell'impianto Valenti-Macchi.

Impianto Berstad	
Obiettivo	Variabile
MITA X01	T hot out
MITA X02	T hot out
MITA X03	T hot out
MITA X04	E13 P out
MITA X05	T hot out
MITA R21	T hot out
X05 T hot in	C31 P out
ΔT estremi X05	\dot{m} He
E21 T out	P max He
RS31 isoterma	x p - H_2
no liquido in C13	P max MR
ΔT estremi X01 e X02	\dot{m} MR

Tabella A.3. Logica di regolazione dell'impianto Berstad.

Impianto Krasae-in	
Obiettivo	Variabile
MITA X01	T hot out
MITA X02	T hot out
MITA X03	E13 P out
MITA X04	C21 P max
MITA X05	C31 P max
MITA X06	C41 P max
MITA X07	C51 P max
MITA R21	T hot out
MITA R31	T hot out
MITA R41	T hot out
MITA R51	T hot out
ΔT estremi X04	\dot{m} H2
ΔT estremi X05	\dot{m} H2
ΔT estremi X06	\dot{m} H2
ΔT estremi X07	\dot{m} H2
ΔT estremi X02	\dot{m} MR
no liquido in C13	P max MR

Tabella A.4. Logica di regolazione dell'impianto Krasae-in.

Bibliografia

- [1] Carl-Jochen Winter. Hydrogen energy-abundant, efficient, clean: a debate over the energy-system-of-change. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(14):S1–S52, 2009.
doi:10.1016/j.ijhydene.2009.05.063.
- [2] D. M. Austgen G.J. Kramer, AND J. P. P. Huijsmans. Clean and green hydrogen. In *16th World hydrogen energy conference*, 2006.
- [3] David O. Berstad, Jacob H. Stang, and Petter Neksa. Comparison criteria for large-scale hydrogen liquefaction processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(3):1560–1568, 2008.
doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.058.
- [4] E.W. Lemmon, M.L. Huber, and M.O. McLinden, 2013.
- [5] M. S. Lipman, H. Cheung, and O. P. Roberts. Continuous conversion hydrogen liquefaction. *Chemical Engineering Progress*, 59(8):49–54, 1963.
- [6] Gianluca Valenti, Ennio Macchi, and Samuele Brioschi. The influence of the thermodynamic model of equilibriumhydrogen on the simulation of its liquefaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(14):10779–10788, 2012. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.04.050.
- [7] Randall F. Barron. *Cryogenics Systems*. Oxford university Press, second edition, 1985.
- [8] Aleksander Petrovich Kleemenko. One flow cascade cycle (in scheme of natural gas liquefaction and separation). In *Progress in refrigeration science and technology*, volume 1, pages 34–39, 1959.
- [9] Songwut Krasae-in, Jacob H. Stang, and Petter Neksa. Development of large-scale hydrogen liquefaction processes from 1898 to 2009. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10):4524–4533, 2010.
doi:10.1016/j.ijhydene.2010.02.109.

-
- [10] Samuele Galbiati and Alessio Zermiani. Cicli e impianti per la liquefazione dell'idrogeno. Master's thesis, Politecnico di Milano, 2004-2005.
- [11] H. Quack. Conceptual design of a high efficiency large capacity hydrogen liquefier. In Susan Breon et al, editor, *Advances in Cryogenic Engineering: Proceedings of the Cryogenic Engineering Conference*, volume 47, pages 255–263. American Institute of Physics, 2001. doi:10.1063/1.1472029.
- [12] Gianluca Valenti and Ennio Macchi. Proposal of an innovative, high-efficiency, large-scale hydrogen liquefier. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(12):3116–3121, 2008. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.03.044.
- [13] Gianluca Valenti. *Liquid hydrogen from clean coal*. PhD thesis, Politecnico di Milano, 2005-2006.
- [14] David O. Berstad, Jacob H. Stang, and Petter Neksa. Large-scale hydrogen liquefier utilising mixed-refrigerant pre-cooling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10):4512–4523, 2010. 10.1016/j.ijhydene.2010.02.001.
- [15] H. W. Woolley, Russell B. Scott, and F. G. Brickwedde. Compilation of thermal properties of hydrogen in its various isotopic and ortho-para modifications. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 41:379–475, 1948. <http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/041/5/V41.N05.A03.pdf>.
- [16] Songwut Krasae-in, Jacob H. Stang, and Petter Neksa. Simulation on a proposed large-scale liquid hydrogen plant using a multi-component refrigerant refrigeration system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(22):12531–12544, 2010. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.08.062.
- [17] J. W. Leachman, R. T. Jacobsen, S. G. Penoncello, and E. W. Lemmon. Fundamental equations of state for parahydrogen, normal hydrogen, and orthohydrogen. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 38(3):721–748, 2009. doi:10.1063/1.3160306.
- [18] Samuele Brioschi. Modello termodinamico dell'idrogeno per impianti di liquefazione. Master's thesis, Politecnico di Milano, 2010-2011.
- [19] Robert J. Le Roy, Steven G. Chapman, and Frederick R. W. McCourt. Accurate thermodynamic properties of the six isotopomers of diatomic

- hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry*, 94:923–929, 1990.
doi:10.1021/j100365a077.
- [20] G. Venkatarathnam. *Cryogenic Mixed Refrigerant Processes*. Springer, first edition, 2008. doi:10.1007/978-0-387-78514-1-3.
- [21] Eric W. Lemmon and Mark O. McLinden. Method for estimating mixture equation of state parameters. In *Thermophysical Properties and Transfer Processes of New Refrigerants*, volume 2.1, pages 19–26. International Institute for Refrigeration, 2001.
- [22] O. Kunz and W. Wagner. The gerg-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: an expansion of gerg-2004. *Journal of Chemical Engineering Data*, 57(11):3032–3091, 2012.
doi:10.1021/je300655b.
- [23] Aspen Technology, Inc, Aspen Technology, Inc. 200 Wheeler Road, Burlington, MA 01803-5501 USA. *Aspen physical property system V8.2 - Physical property methods*, 2013.
- [24] Aspen Technology, Inc, Aspen Technology, Inc. 200 Wheeler Road, Burlington, MA 01803-5501 USA. *Aspen physical property system V8.2 - Physical property models*, 2013.
- [25] Kenneth E. Starling and M. S. Han. Thermo data refined for lpg. *Hydrocarbon Processing*, 50-51, 1972.
- [26] G. Hwang, J. Lee, and S. Jeong. Estimation of freezing point of hydrocarbon and hydrofluorocarbon mixture for mixed refrigerant jet cryocoolers. In J. G. Weisend II, editor, *Advances in Cryogenic engineering: transaction of the cryogenic engineering conference*, volume 55, pages 95–102. American Institute of Physics, 2010.
doi:10.1063/1.3422466.
- [27] Frank Del Nogal, Jin-Kuk Kim, Simon Perry, and Robin Smith. Optimal design of mixed refrigerant cycles. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(22):8724–8740, 2008.
- [28] Mohd Shariq Khan, Sanggyu Lee, and Moonyong Lee. Optimization of single mixed refrigerant natural gas liquefaction plant with nonlinear programming. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 47(22):62–70, 2011. doi:10.1002/apj.642.