# POLITECNICO DI MILANO

## Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Corso di Laurea in Ingegneria Energetica



# Utilizzo di sistemi "Gas Switching Combustion" in cicli combinati a gas naturale con cattura di CO<sub>2</sub>

Relatore: Prof. Paolo Chiesa

Tesi di Laurea di: Stefano Borzoni Matr. 783338

Anno Accademico: 2012 / 2013

## Ringraziamenti

Un enorme ringraziamento è dedicato ai miei genitori, che mi hanno sempre permesso di realizzare i miei desideri, e a mio fratello che mi ha aiutato a svagarmi durante il periodo di clausura della scrittura della tesi. Un sentito grazie anche a tutto il resto della mia famiglia, in particolare ai miei nonni, che si sono sempre interessati all'andamento dei miei studi e mi hanno sempre supportato.

Un grande grazie spetta al professor Chiesa, che mi ha offerto l'opportunità di svolgere la ricerca su un argomento innovativo ed interessante, rendendo più piacevole il periodo della scrittura della tesi, e mi ha aiutato dedicandomi il suo tempo per spiegazioni e dubbi.

Desidero ringraziare l'ingegner Turi, per il suo aiuto con il programma GS che altrimenti sarebbe rimasto per me ancora un mistero, e il professor Romano, per i preziosi suggerimenti offerti.

Il ringraziamento più caloroso lo dedico ai miei compagni di avventure che mi hanno sopportato in questi 5 anni di università, senza i quali non sarei mai arrivato in fondo: spero che continuino a far parte delle mia vita anche se le occasioni per incontrarsi saranno più rare d'ora in poi.

II

# Indice

Sommari	o		V
Abstract			VII
Introduzi	ione.		IX
Capitolo	1		1
L'emissic	one di	CO <sub>2</sub> e la sua cattura	1
1.1.	L'ut	lizzo dei combustibili fossili	1
1.2.	Aun	nento della CO $_2$ nell'aria e riscaldamento globale	2
1.3.	CCS	Carbon Capture and Storage	4
1.3.	1.	La cattura della $CO_2$	4
1.3.	2.	Lo stoccaggio della CO <sub>2</sub>	8
Capitolo	2		11
Sistemi d	li Che	mical Looping Combustion	11
2.1.	La C	hemical Looping Combustion	11
2.2.	La C	LC in impianti di potenza	12
2.3.	Rea	tori per CLC	14
2.3.	1.	Scelta del reattore	14
2.3.2.		Reattori a letto fluido con ossidi circolanti (Circulating Fluidized Bed)	14
2.3.	3.	Reattori a letto fisso (Packed Bed)	16
2.3.	4.	GSC : reattori a letto fluido bollente (Boiling Fluidized Bed)	18
2.4.	Gli d	ossidi metallici	20
2.4.	1.	Caratteristiche richieste	20
2.4.	2.	Gli ossidi di Nichel	20
2.4.			
	3.	L'Ilmenite	20
2.5.	3. Imp	L'Ilmenite ianti CLC a gas naturale	20 21
2.5. Capitolo	3. Imp 3	L'Ilmenite	20 21 23
2.5. Capitolo Strumen	3. Imp 3 ti di a	L'Ilmenite anti CLC a gas naturale nalisi	20 21 23 23
2.5. Capitolo Strumen 3.1.	3. Imp 3 ti di a Il pr	L'Ilmenite ianti CLC a gas naturale nalisi ogramma GS	20 21 23 23 23

Capitolo	4	27
Simulazi	one di impianti a ciclo combinato con tecnologia GSC	27
4.1.	Schema di impianto	27
4.2.	Ipotesi di simulazione	31
4.3.	Schematizzazione dei reattori	33
4.4.	Integrazione del sistema di GSC in impianti a ciclo combinato	36
4.5.	Risultati con Nichel	
4.6.	Risultati con Ilmenite	43
4.7.	Confronti	46
Capitolo	5	49
Analisi s	ui reattori	49
5.1.	Strategie di funzionamento	49
5.2.	Metodi di dimensionamento	51
5.3.	Dimensionamento dei reattori con nichel	57
5.4.	Dimensionamento dei reattori con ilmenite	61
5.5.	Confronti	64
Conclusi	oni	65
Lista del	le figure	67
Lista del	le tabelle	69
Acronim	i e abbreviazioni	71
Riferime	nti bibliografici	73

## Sommario

Numerosi studi hanno evidenziato come i sistemi di Chemical Looping Combustion inseriti in cicli di potenza permettano di ottenere elevate prestazioni insieme ad eccellenti efficienze di cattura della CO<sub>2</sub>. Per risolvere i principali problemi legati all'utilizzo di letti fissi e di letti fluidi ad ossidi circolanti, è stato pensato l'impiego di reattori a letto fluido bollente, contenenti ossidi metallici investiti alternativamente da flussi di aria e di combustibile, in grado di generare correnti di aria impoverita ad alta temperatura e di CO<sub>2</sub> ad elevata purezza.

Lo scopo del lavoro è lo studio di questo sistema, rinominato Gas Switching Combustion (GSC), applicato a cicli combinati alimentati a gas naturale.

Per mezzo di simulazioni numeriche effettuate attraverso il programma GS (sviluppato all'interno del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano) sono state valutate le prestazioni di produzione di potenza e di cattura della CO<sub>2</sub>, insieme alle caratteristiche fondamentali dell'impianto.

Sulla base dei risultati ottenuti, è stata effettuata un'analisi di dimensionamento del sistema di reattori, che ne dimostra la fattibilità ed evidenzia le principali caratteristiche delle diverse configurazioni di impianto possibili.

### Parole chiave:

Gas Switching Combustion, Chemical Looping Combustion, cicli combinati con cattura di CO<sub>2</sub>, gas naturale, reattori a letto bollente, ossidi di nichel e ilmenite.

# Abstract

Several studies have been proving that Chemical Looping Combustion systems in power cycles allow to reach very high performance and  $CO_2$  capture efficiency. To solve the main problems of packed bed and circulating fluidized bed reactors, a boiling fluidized bed configuration has been studied, where the metal oxides in the reactors are periodically exposed to air and fuel streams, producing high temperature depleted air and high purity  $CO_2$  flows.

The aim of this work consist of the investigation of the boiling fluidized bed system, called Gas Switching Combustion (GSC), which is integrated in a combined cycle.

The performance of power generation and  $CO_2$  capture, as long as different plant configurations, are evaluated through numerical simulations, implemented with the GS software (developed in the Energy Department of Politecnico di Milano).

Basing on the results, a sizing of the reactor system has been carried on, to demonstrate the feasibility of it and show the main features of the different plants configurations.

### **Keywords**:

Gas Switching Combustion, Chemical Looping Combustion, combined cycle with CO<sub>2</sub> capture, natural gas, boiling fluidized bed, nickel oxide and ilmenite.

### Introduzione

Approfonditi studi sulla storia del pianeta hanno riscontrato una preoccupante corrispondenza tra l'andamento della temperatura media e la concentrazione di anidride carbonica nell'aria: negli ultimi decenni è stato registrato un notevole incremento di questi valori, per cui sono state introdotte politiche energetiche votate alla riduzione delle emissioni di gas serra in gran parte del mondo.

Un metodo utile a questo scopo risulta essere la cattura della  $CO_2$  dalle centrali di produzione di energia elettrica: sono stati studiati svariati metodi, ma gli elevati costi di realizzazione e soprattutto l'inevitabile decadimento di prestazioni ottenuto non permettono una scelta univoca per l'applicazione in impianti reali.

In questo contesto si inseriscono le tecnologie di "Chemical Looping Combustion": si tratta di un sistema in cui si riescono a tenere separati i prodotti e i reagenti della combustione, per cui l'azoto presente nell'aria non viene miscelato con i prodotti della reazione, rendendo non necessaria la complicata separazione, e si ottiene una corrente praticamente pura di CO<sub>2</sub>, adatta ad essere compressa e stoccata, e quindi non emessa in atmosfera; ciò viene ottenuto per mezzo di ossidi metallici, in grado di ossidarsi a contatto con l'aria e di ridursi se lambiti dal flusso di combustibile: l'ossigeno viene perciò trasferito tra i due flussi, permettendo di compiere nel complesso la reazioni di combustione. L'ossidazione del metallo risulta fortemente esotermica, per cui può essere generato un flusso di gas ad alta temperatura da utilizzare all'interno di un ciclo combinato.

Le tecnologie CLC sono di diverso tipo e tutte in fase di studio: una di esse, basata sull'utilizzo di reattori a letto fluido bollente sottoposti alternativamente a flussi di aria e di combustibile, rinominata "Gas Switching Combustion", presenta delle caratteristiche che la rendono particolarmente adatta ad un impiego all'interno degli impianti di potenza, quali la facilità di pressurizzazione e l'uniformità di temperatura nel reattore: lo scopo di questo elaborato consiste nel verificare la possibilità di integrazione del sistema GSC all'interno di un ciclo combinato a gas naturale, e nel delinearne le caratteristiche principali che tale impianto deve presentare.

Nella prima parte verrà affrontato il problema dell'aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera, insieme ad una breve trattazione dell'effetto serra e ad una panoramica sulle attuali tecnologie di Carbon Capture and Storage; nel capitolo seguente, sarà spiegato il funzionamento delle tecnologie CLC in fase di studio, e la loro possibile applicazione all'interno di impianti di potenza.

Nel terzo capitolo verranno esposti gli strumenti utilizzati per effettuare le simulazioni numeriche del capitolo successivo, su cui si basa la trattazione di questo lavoro; il quarto capitolo infatti si apre con la spiegazione delle caratteristiche dell'impianto scelto, basato

sulla tecnologia GSC, nelle 4 differenti configurazioni selezionate, che sarà poi oggetto di simulazione numerica per ottenere i valori delle grandezze nei diversi punti dello schema; sono in seguito riportati i valori nei punti principali, ottenuti sia con l'utilizzo di nichel che di ilmenite come oxygen carrier.

Nell'ultima parte, verranno presentati i risultati derivanti da un'analisi di dimensionamento dei reattori per l'impianto simulato, insieme al procedimento usato per ottenerli.

L'analisi dei risultati e le considerazioni finali concludono la trattazione, permettendo di inserire la tecnologia in esame come un'interessante alternativa agli impianti tradizionali di cattura con metodi convenzionali.

## **Capitolo 1**

## L'emissione di CO2 e la sua cattura

### 1.1. L'utilizzo dei combustibili fossili

Dal periodo della rivoluzione industriale nella seconda metà dell'Ottocento ad oggi lo sviluppo del settore energetico ha trascinato la crescita di tutti i settori della società moderna verso un miglioramento globale delle condizioni economiche e di salute; nonostante gli enormi progressi che le tecnologie per la produzione dell'energia hanno subito nel corso di questi 150 anni, volti ad aumentarne l'efficienza e a diminuire l'emissione di sostanze nocive, la produzione energetica è ancora basata per la maggior parte sull'utilizzo di combustibili fossili.



Figura 1.1: Fuel shares of electricity generation Fonte: IEA (International Energy Agency) - KeyWorld 2013 report \*\*La voce Other include le fonti rinnovabili (geotermico, eolico, solare, etc.)

Il 68% della produzione elettrica mondiale attuale deriva da fonti fossili, per la maggior parte da carbone e gas naturale.

Negli ultimi decenni il contributo dei combustibili fossili alla produzione elettrica mondiale è diminuito in percentuale, per via dello sviluppo delle tecnologie basate su fonti rinnovabili e nucleare e della loro lenta diffusione, ma è aumentato notevolmente in termini assoluti, insieme al fabbisogno di energia elettrica totale.

Questo trend è destinato a continuare, sia per la continua crescita di richiesta energetica mondiale (localizzata fondamentalmente nei paesi in via di sviluppo), sia per la difficoltà con cui le fonti rinnovabili riusciranno a coprire gran parte del fabbisogno energetico nel breve periodo.

L'utilizzo dei combustibili fossili come energia primaria presenta però notevoli problemi: innanzitutto si tratta di una fonte limitata; i combustibili fossili sono presenti sul nostro pianeta in giacimenti formatisi in seguito alla decomposizione anaerobica di organismi avvenuta in milioni di anni, pertanto questa risorsa è destinata ad esaurirsi con il tempo.

In secondo luogo, questi giacimenti sono dislocati in modo non omogeneo sulla superficie terrestre, rendendo difficoltoso l'approvvigionamento in molte parti del globo.

Infine, il termine stesso di "combustibili" implica che per il loro utilizzo si verifichi una reazione di combustione: questa genera una corrente di prodotti in uscita che risultano nocivi per la salute umana; è il caso dei composti dello zolfo, degli ossidi di azoto e dei metalli pesanti, che nel corso degli anni sono stati trattati con metodi di abbattimento sempre più efficaci.

Un prodotto della combustione inevitabile quando si utilizzano fonti fossili è costituito dall'anidride carbonica ( $CO_2$ ), che si forma in seguito all'ossidazione completa del carbonio presente tra i reagenti: a differenza degli altri composti citati in precedenza, la  $CO_2$  non risulta nociva direttamente alla salute, e per anni non fu posto il problema legato al suo trattamento.

Negli ultimi decenni è stato rilevato però un aumento della temperatura media terrestre, ed è ormai opinione diffusa nel mondo scientifico che questo fenomeno sia legato all'incremento della percentuale di anidride carbonica nella composizione dell'aria.

### **1.2.** Aumento della CO<sub>2</sub> nell'aria e riscaldamento globale

I dati raccolti mostrano una stretta relazione tra la concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'aria e l'andamento della temperatura sulla Terra; dall'inizio dell'era industriale le emissioni di anidride carbonica hanno abbondantemente superato ogni valore mai registrato nella storia di questo pianeta, e presentano un andamento esponenziale che è destinato a protrarsi anche nei prossimi decenni.

Sebbene sia ormai assodato questo parallelismo tra l'andamento della temperatura media globale e la concentrazione di CO<sub>2</sub>, gli studiosi ancora non sono concordi sulle cause di questo fenomeno; l'ipotesi più plausibile e che trova maggiori consensi consiste nell'aumento dell'effetto serra.



Figura 1.2: Andamento di temperatura e concentrazione di CO<sub>2</sub> negli ultimi 450000 anni Misurati tramite carotaggi, Caillon et al. 2003

L'effetto serra è presente sul nostro pianeta da sempre, e contribuisce a mitigare il clima e le escursioni termiche: i gas serra accumulati nell'atmosfera terrestre risultano trasparenti per le radiazioni solari a bassa lunghezza d'onda, permettendo loro di colpire la superficie della Terra, ma fungendo da schermo per le radiazioni a bassa frequenza emesse dal terreno e dalle acque, aumentando quindi la temperatura sul pianeta.

La CO<sub>2</sub> è una molecola triatomica, tende ad accumularsi negli strati alti della troposfera: un'eccessiva crescita della sua concentrazione nell'atmosfera terrestre potrebbe portare ad un aumento dell'effetto serra globale, che pregiudicherebbe l'equilibrio termico del nostro ecosistema, con effetti altamente indesiderati quali aumento della temperatura, innalzamento del livello dei mari e riduzione dell'ampiezza di ghiacciai e nevi perenni.

Inoltre, siccome il ciclo di vita della CO<sub>2</sub> in atmosfera è molto lungo, anche cessando le emissioni totalmente sarebbero necessarie centinaia di anni prima di riscontrare un'effettiva stabilizzazione.



Figura 1.3: Bilancio termico globale del pianeta Fonte: IPCC ( Intergovernmental Panel on Climate Change )

Con lo scopo di delineare una possibile situazione futura, l'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) ha ipotizzato diversi scenari, i quali, in base ad una più o meno rapida diminuzione delle emissioni, simulerebbero l'andamento della concentrazione di anidride carbonica e della temperatura media: il risultato è che nel caso migliore l'innalzamento di temperatura nei prossimi 100 anni sarebbe di 1 - 3°C, in casi peggiori ( e più realistici) si assesterebbe tra i 2 e i 6 °C.

Per non peggiorare ulteriormente le condizioni di vita futura sul pianeta, è necessario quindi perseguire politiche ambientali più stringenti, per arrivare in futuro ad una società basata esclusivamente su fonti di energia rinnovabile.

### 1.3. CCS: Carbon Capture and Storage

#### 1.3.1. La cattura della CO<sub>2</sub>

Il settore in cui si registrano le maggiori emissioni di anidride carbonica è quello di produzione energetica, che è costantemente in crescita per fare fronte alla domanda sempre crescente soprattutto nei paesi in via di sviluppo; la previsione del World Economy Outlook (WEO) 2013 sancisce che le richiesta di energia elettrica nel 2035 sarà aumentata del 70% rispetto ai valori attuali, a causa dell'aumento di popolazione, della maggior diffusione di dispositivi elettronici domestici, della crescita dei processi industriali basati sull'elettricità e dei mezzi di trasporto elettrici.



Figura 1.4: Emissioni globali di CO<sub>2</sub> per settore \*La voce other include servizi pubblici ed attività outdoor Fonte: IEA – CO<sub>2</sub> emission from fuel combustion highlights 2013

Se pare ancora molto lontano il periodo in cui la società potrà affidarsi completamente alle energie rinnovabili, sono da trovare soluzioni per il breve periodo in grado di limitare le emissioni di gas serra.

A questo proposito si possono elencare alcune possibilità, tutte perseguibili:

- riduzione dei consumi, ottenuta per mezzo di aumenti dell'efficienza nei vari campi energetici;
- aumento dell'utilizzo di fonti rinnovabili e nucleare;
- utilizzo di combustibili più puliti e poveri di carbonio (ad esempio gas naturale invece che carbone);
- introduzione di tecnologie di CCS: Carbon Capture and Storage negli impianti basati su fonte fossile.

In un'economia come quella attuale, dove sono largamente impiegati costosi macchinari di ricerca, estrazione, trasporto ed utilizzo degli idrocarburi, risulta molto conveniente quest'ultima alternativa. La cattura della CO<sub>2</sub> è una possibilità molto interessante nel settore di produzione elettrica, in quanto nella società attuale è basata su una generazione centralizzata, in grosse centrali elettriche che trattano notevoli quantità di combustibile in ingresso e producono grandi flussi di gas serra in uscita, rendendo pertanto possibili l'utilizzo di metodi di cattura per questi ultimi.

Le tecnologie CCS sono varie e seguono logiche diverse; essendo di recente concezione, non si è ancora stabilita una tecnologia preponderante sulle altre in termini di costi ed efficienza, ma attualmente offrono tutte prestazioni comparabili tra loro

Tutte hanno in comune la caratteristica di generare una corrente praticamente pura di CO<sub>2</sub>, mantenuta separata dagli altri reagenti e prodotti di combustione, in modo da essere successivamente portata allo stato liquido e compressa, ed infine stoccata in maniera permanente in un adeguato luogo.

Purtroppo, queste tecniche presentano anche svantaggi analoghi, ovvero il forte aumento dei costi di impianto e una netta diminuzione di rendimento; se il primo svantaggio è imputabile alla maggior complessità e all'aggiunta di componenti, la riduzione del rendimento di produzione elettrica è un vincolo termodinamico: se consideriamo una breve analisi di secondo principio, il flusso di CO<sub>2</sub> uscente dall'impianto ha una sua exergia, che deve essere pertanto recuperata a scapito di un'altra, che si determina riducendo la potenza generata.

Questo fattore, in combinazione con l'aumento di costi di impianto sopra citato, si traduce in un incremento del costo dell'elettricità.

Le tecniche di CCS possono essere divise in 3 gruppi fondamentali, che presentano caratteristiche differenti:

• <u>Cattura Post- Combustione</u>: si effettua direttamente sui fumi dell'impianto; l'isola di generazione di potenza rimane fondamentalmente invariata, dovrà essere sottratta dell'energia per permettere il funzionamento ciclico dell'impianto di cattura. Questo presenta alcuni problemi, in quanto la concentrazione di CO<sub>2</sub> è molto bassa (5-15%) e la corrente di fumi si trova ad una pressione poco superiore a quella dell'ambiente, pertanto la pressione parziale della CO<sub>2</sub> è molto ridotta e quindi risulta di problematica separazione.

Si utilizzano processi di assorbimento chimico basato su ammine, che presentano però fenomeni di disaggregazione e possono dare luogo a composti nocivi per l'uomo.

Presenta il grande vantaggio di essere applicabile a qualsiasi impianto in quanto tratta soltanto i fumi di scarico.



Figura 1.5: Schema generale di impianti con cattura post-combustione

• <u>Ossicombustione</u>: l'impianto viene rivoluzionato per permettere la combustione in ossigeno puro. La corrente di prodotti risulta pertanto solamente costituita da  $H_2O$  e  $CO_2$ , facilmente separabili per condensazione.

L'onere energetico consiste nell'aggiunta dell'impianto di separazione dell'ossigeno (ASU: Air Separation Unit) che ha gravosi fabbisogni energetici.

Esistono diverse configurazioni in base alla tipologia di impianto, si complica notevolmente l'impianto in caso di sistemi a combustione interna, mentre si può modificare solo la caldaia in caso si combustione esterna ed è quindi applicabile ad impianti già esistenti.



*Figura 1.6: Schema generale di impianti con cattura tramite ossicombustione* 

• <u>Cattura Pre-Combustione:</u> consiste nel trattamento del combustibile primario in un syngas in cui tutto il potere calorifico sia allocato sull'idrogeno, per mezzo di reazioni di reforming e di water gas shift, e tutto il carbonio si trovi sotto forma di CO<sub>2</sub>. Quest'ultima possiede un'elevata pressione parziale e viene catturata in un'apposita sezione dell'impianto; il syngas così decarbonizzato viene utilizzato in un ciclo combinato.



Figura 1.7: Schema generale di impianti con cattura pre-combustione

#### 1.3.2. Lo stoccaggio della CO<sub>2</sub>

Una volta disponibile la corrente pressurizzata di anidride carbonica praticamente pura si passa alla fase di stoccaggio; essa presenta costi notevolmente inferiori a quelli riguardanti la fase di cattura e diverse opzioni sulla modalità di esecuzione.

Stoccaggio geologico è il nome che viene dato a tutte quelle tecniche che prevedono di confinare la CO<sub>2</sub> in siti sotterranei, che vengono poi monitorati per molti anni.

L'opzione più interessante tra queste consiste nello <u>stoccaggio in giacimenti petroliferi</u> <u>attivi</u> (EOR - Enhanced Oil Recovery): è una strategia attuata da tempo in USA con CO<sub>2</sub> proveniente da giacimenti naturali, e ha come vantaggio la maggior fluidificazione del petrolio estratto, aumentando quindi la resa globale dell'impianto di estrazione. In questo caso addirittura i costi dello stoccaggio risultano negativi, infatti le compagnie petrolifere sono disposte a pagare i quantitativi di CO<sub>2</sub> immessi in modo da ottenere tali vantaggi negli impianti.

Una volta esaurito, il giacimento viene sigillato ottenendo un efficiente stoccaggio dell'anidride carbonica; la capacità di contenimento è legata a quella dei giacimenti, che sono dislocati in modo non uniforme sulla superficie del pianeta.

Un'altra opzione interessante è rappresentata dallo <u>stoccaggio in acquiferi salini</u>, ovvero falde acquifere situate a grandi profondità al di sotto della crosta terrestre (800 - 1000m): la pressione qui risulta superiore alla pressione critica della CO<sub>2</sub>, che può essere pertanto liquefatta e immessa in questi siti, dove si stabilizza per mezzo di 3 meccanismi:

- Residual trapping diffusione nei sedimenti porosi
- Dissolution trapping dissoluzione nell'acqua salina
- Mineral trapping fissaggio nei carbonati

In particolare, quest'ultimo richiede decine di anni ma la CO2 risulta fissata in maniera permanente.

I costi di questo metodo rimangono contenuti, e la capacità di stoccaggio è molto elevata e dislocata in modo uniforme lungo la superficie del globo.

Un'ulteriore alternativa per quanto riguarda lo stoccaggio geologico sono le <u>vene</u> <u>carbonifere non sfruttabili</u>: il carbone infatti risulta molto poroso e tende ad assorbire i gas, fenomeno che avviene frequentemente con il metano. La CO<sub>2</sub> presenta più affinità con il carbone, per cui questo tenderebbe ad adsorbire la corrente iniettata rilasciando il metano, che può essere recuperato per fini energetici.

Una soluzione diversa consiste nello <u>stoccaggio marino</u>: gli oceani infatti sono grandi contenitori di  $CO_2$  e hanno capacità di assorbimento superiori all'aria; sarebbe pertanto possibile l'immissione di  $CO_2$  al di sotto del termoclino (circa 1000 m di profondità ), in una zona non interessata dai moti avvettivi e dunque allontanata dall'atmosfera. I moti diffusivi dovuti ai gradienti di concentrazione potrebbero però farla ritornare in superficie in tempi relativamente brevi, per cui questa tecnica è stata nell'ultimo periodo accantonata in attesa di ulteriori studi.

Un'ultima possibilità consiste nel <u>sequestro minerale</u>, ovvero lo svolgimento di una reazione tra CO<sub>2</sub> e solidi in modo da ottenere dei prodotti permanenti; i costi di questo processo risultano però molto superiori agli altri precedentemente descritti.

Va sottolineato che la fase di stoccaggio non intacca molto il costo dei processi CCS, la cui spesa maggiore consiste nella fase di cattura della  $CO_2$ , ed è ciò che quindi ne limita la diffusione.

# **Capitolo 2**

# Sistemi di Chemical Looping Combustion

### 2.1. La Chemical Looping Combustion

Negli anni tra il 1946 e il 1950, i ricercatori Lewis e Gilliland proposero una serie di sistemi per la produzione di correnti pure di CO<sub>2</sub> basati sull'utilizzo di metalli alternativamente trasportati tra un reattore di ossidazione ed uno di riduzione. Oggi, possono essere considerati i precursori degli studi su una delle tecniche innovative più interessanti per l'immediato futuro degli impianti di produzione di potenza in un'ottica CCS, che è stata chiamata negli anni seguenti con il nome di Chemical Looping Combustion.

Si tratta di un particolare sistema di ossicombustione, in cui si riesce a fare reagire il combustibile con il solo ossigeno presente nell'aria, separandolo per mezzo di reattori contenenti ossidi metallici (oxygen carriers) che consentono pertanto di mantenere separati i prodotti della combustione dalla corrente ricca di azoto presente nell'aria, e si ottiene un flusso idealmente composto solo da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, facilmente separabili per condensazione.

Questi reattori effettuano due reazioni fondamentali:

- ossidazione del metallo da parte di un flusso di aria, fortemente esotermica e che produce una corrente di aria impoverita dall'ossigeno, che viene trattenuto dai solidi metallici; il reattore in cui avviene prende nome di "Air Reactor";
- riduzione degli ossidi metallici per mezzo del flusso di combustibile, che può essere esotermica o endotermica a seconda del combustibile e del metallo scelti; il reattore viene denominato "Fuel Reactor" e da questo si ricava la corrente pura di CO<sub>2</sub> diretta allo stoccaggio.

Con questo sistema si ottiene quindi un flusso di aria impoverita ad alta temperatura uscente dall'Air Reactor, che può essere sfruttato in un ciclo di potenza, e una corrente dei soli prodotti della combustione, che separati per semplice condensazione danno un flusso di CO<sub>2</sub> praticamente pura che viene mandata all'impianto di compressione e stoccaggio senza ulteriori trattamenti.



Figura 2.1: Schema dei flussi nei reattori di CLC ad ossidi circolanti

I metalli utilizzati possono essere svariati e presentano diversi livelli di ossidazione; di seguito sono presentate le reazioni generali che avvengono nei reattori:

$$\begin{split} &Air \, Reactor \colon M_y \mathcal{O}_{x-1} + \frac{1}{2} \mathcal{O}_2 \leftrightarrow M_y \mathcal{O}_x \\ &Fuel \, Reactor \colon (2n+m) M_y \mathcal{O}_x + \mathcal{C}_n H_{2m} \leftrightarrow (2n+m) M_y \mathcal{O}_{x-1} + m H_2 \mathcal{O} + n \mathcal{C} \mathcal{O}_2 \end{split}$$

Il calore sviluppato nelle reazioni varia in relazione alla coppia combustibile/metallo utilizzata, ma l'energia totale liberata dalla somma delle reazioni equivale sempre a quella generata dalla combustione completa dell'idrocarburo con aria, infatti la somma delle reazioni dà proprio la reazione di combustione.

### 2.2. La CLC in impianti di potenza

I sistemi di Chemical Looping Combustion si prestano bene ad essere impiegati in sostituzione della normale combustione con fiamma all'interno di impianti di potenza: infatti la forte esotermicità della reazione di ossidazione permette alla corrente di aria impoverita uscente dal reattore di raggiungere temperature molto elevate, e può essere sfruttata in vari modi.

Il più efficiente consiste sicuramente nell'utilizzo della CLC all'interno di cicli combinati, comprimendo l'aria necessaria all'ossidazione e facendo espandere in una turbina a gas la

corrente calda proveniente dall'Air Reactor fino a pressione poco superiore a quella dell'ambiente: la temperatura a questo punto è sufficiente per alimentare un ciclo a vapore di recupero, che porta il rendimento dell'impianto a valori molto elevati. La corrente di prodotti uscente dal Fuel Reactor si trova anch'essa ad elevate temperature, per cui può essere sfruttata per ottenere un ulteriore recupero di calore.



Figura 2.2: Schema di un ciclo combinato con CLC

Un tipo di impianto di questo genere presenta numerosi vantaggi:

- rispetto agli altri metodi per la cattura della CO<sub>2</sub> offre una penalizzazione del rendimento molto inferiore, dovuta all'assenza di componenti aggiuntivi con grandi richieste energetiche;
- efficienza di cattura elevatissime,  $\varepsilon_{CO2} > 97\%$  con la corrente di CO<sub>2</sub> ottenuta già a pressioni superiori a quella ambiente, con conseguente minor dispendio energetico per la sua compressione;
- riduzione quasi totale degli NO<sub>x</sub>, dovuta alle minori temperature massime nel ciclo e al minor tenore di ossigeno presente.

L'integrazione di sistemi CLC all'interno di cicli combinati presenta anche alcuni svantaggi:

- impossibilità di sfruttare completamente le attuali potenzialità delle turbine a gas, in quanto la temperatura massima consentita nei reattori è dettata dalla stabilità degli ossidi metallici e si assesta intorno ai 1200°C, valore ben inferiore agli standard delle moderne turbine a gas, ed è noto come ciò abbia una notevole influenza sulle prestazioni dell'impianto;
- maggiore massa d'aria elaborata dal compressore rispetto a quella in turbina, al contrario dei cicli a gas convenzionali: implica un'addizionale spesa energetica per la compressione e costringe una riprogettazione delle turbomacchine, anche a

causa dei differenti gas espansi in turbina (aria impoverita invece che gas combusti);

- una maggior complessità del sistema di combustione, che introduce problemi di gestione di reattori e di stabilità dei solidi al loro interno;
- incertezze sul funzionamento di sistemi CLC su impianti di grandi dimensioni, poiché sono stati testati solo su prototipi di piccola taglia.

Risulta perciò evidente come questa tecnologia sia oggetto di studio per risolvere le incognite legate al suo funzionamento, e come gli studi coinvolgano diversi campi dell'ingegneria, dalla chimica ai materiali, con lo scopo di ottenere elevate prestazioni ed affidabilità.

Un aspetto di questa tecnologia approfonditamente analizzato riguarda la costruzione dei reattori, di cui sono possibili diverse configurazioni con caratteristiche differenti e non è stata ancora individuata la più adatta per impieghi in impianti di potenza.

### 2.3. Reattori per CLC

### 2.3.1. Scelta del reattore

I reattori sono la parte fondamentale dell'impianto per la CLC; essi devono presentare caratteristiche necessarie per l'integrazione con i cicli combinati:

- stazionarietà del flusso di aria calda diretto alla turbina per non sottoporla a sforzi termici ciclici;
- Δp ridotti per garantire pressioni elevate in ingresso alla turbina;
- corretto funzionamento in pressione;
- ottimo contattamento tra solidi e gas, per garantire un'elevata conversione del combustibile.

Per soddisfare queste esigenze sono state pensate due configurazioni principali dei reattori, una in cui si ha una situazione stazionaria dove i solidi vengono spostati tra i reattori a letto fluido di ossidazione e riduzione, e un'altra in cui i solidi sono fissi nei reattori e vengono investiti alternativamente da flussi di aria e di combustibile, ottenendo un andamento dinamico dei profili di temperatura nel reattore.

### 2.3.2. Reattori a letto fluido con ossidi circolanti (Circulating Fluidized Bed)

È la configurazione più trattata in letteratura e anche la più studiata su prototipi di piccola taglia. Si tratta di un sistema composto da due reattori a letto trascinato (riser) che funzionano in continuo, con il reattore di ossidazione alimentato da un flusso d'aria e il reattore di riduzione dal flusso di combustibile. Gli ossidi metallici nella fase ridotta,

presenti sotto forma di particelle molto fini, vengono ossidati e trascinati fuori dal reattore dal flusso d'aria, il che garantisce un ottimo mescolamento e quindi conversioni elevate, e sono presenti sistemi in grado di separare i solidi dal flusso di gas uscente (cicloni): gli ossidi separati vengono quindi trasportati nell'altro reattore, quello di riduzione, dove reagiscono con il combustibile ritornando nella fase ridotta, e, una volta trascinati fuori dal reattore e separati dal flusso di gas combusti, vengono nuovamente immessi nel reattore di ossidazione, permettendo la chiusura del ciclo.



Figura 2.3: Schema di reattori CLC a letti fluidi con ossidi circolanti

Questo sistema, oltre ad essere il più studiato, presenta il notevole vantaggio di funzionare in maniera stazionaria, con flussi costanti uscenti dai due reattori; inoltre, la temperatura è regolabile tramite l'eccesso d'aria, in quanto la corrente uscente dall'Air Reactor è costituita da aria impoverita contenente una buona percentuale di ossigeno residuo. Utilizzando la configurazione ad ossidi circolanti si possono costruire reattori di dimensioni contenute, se si mantiene un grado di conversione elevato, ovvero la percentuale di solidi che viene ossidata/ridotta rispetto alla quantità totale di solidi presente nel reattore.

Questi reattori funzionano molto bene sui prototipi di piccola taglia operanti a pressione ambiente, ma la loro applicazione in sistemi a ciclo combinato viene resa difficoltosa dal funzionamento con elevati flussi massici e pressioni tipiche delle turbine a gas, per cui l'elevata densità del flusso uscente dai reattori rende la separazione dei solidi dai gas problematica; per evitare il trascinamento di solidi in turbina sarebbero inoltre necessari filtri in grado di lavorare ad alte pressioni e temperature, che non sono di facile realizzazione.

Oltre all'incertezza legata al funzionamento su grande taglia, questo tipo di reattore può avere problemi di incompleta conversione del combustibile, legata al basso tempo di contatto tra quest'ultimo e i solidi nello stato ossidato, con conseguente diminuzione del rendimento e del grado di purezza della corrente di CO<sub>2</sub> diretta allo stoccaggio.

### 2.3.3. Reattori a letto fisso (Packed Bed)

Per risolvere i problemi dettati dalla separazione tra gas e solidi e legati alla pressurizzazione, in modo da velocizzare il passaggio a impianti su grande scala, si è pensato di ricorrere ad un sistema a letti fissi, in cui il solido rimane confinato all'interno dei reattori che vengono alternativamente esposti ad una corrente di aria per la fase di ossidazione e ad una di combustibile per quella di riduzione: i reattori sono operati in maniera dinamica, tramite un sistema di valvole che spostano il flusso di reagenti tra i reattori. Oltre alle fasi di riduzione e di ossidazione citate, in un sistema di questo genere sono necessarie altre 2 fasi: una di rimozione del calore (heat removal) per riportare il letto alla temperatura precedente all'ossidazione e una di lavaggio per mezzo di un gas inerte per impedire contatti tra aria e combustibile rimasti nel reattore dalle fasi precedenti.

I reattori sono solitamente gestiti in questo modo: il letto allo stato ridotto viene esposto alla corrente di aria che effettua l'ossidazione dei solidi, seguendo un fronte di reazione che si sposta verso l'uscita del reattore, e producendo una corrente ad alta temperatura priva di ossigeno; quando i solidi nel reattore sono completamente ossidati inizia la fase di rimozione del calore, che genera una corrente d'aria calda, e termina quando si ottiene la temperatura nel reattore voluta. La fase successiva è quella di purga, utilizzando un gas inerte come l'azoto proveniente dall'ASU, nel caso questo sia presente, oppure dalla corrente uscente dai reattori in fase di ossidazione; infine si ha la fase di riduzione, seguita da un'ulteriore lavaggio con gas inerte, che riporta tutto il letto allo stato ridotto per ricominciare il ciclo.

Un'alternativa a questo processo consiste nell'effettuare la fase di rimozione del calore dopo quella di riduzione, in modo che quest'ultima si svolga a temperature maggiori migliorando la reattività dei reagenti; in questo caso la rimozione del calore va effettuata per mezzo di un gas inerte.

Per avere sempre una corrente di aria calda da mandare in turbina sono necessari pertanto come minimo 4 reattori, ma nella pratica molti di più; ciò permette di ottenere un flusso praticamente costante in modo da non danneggiare la turbina.

Reattori di questo genere non hanno problemi di separazione tra gas e solidi, possono operare ad elevate pressioni senza problemi e utilizzano solidi di grosso diametro per ridurre i  $\Delta p$ , quindi sembrano più adatti per un impiego su impianti di grande taglia.

Presentano tuttavia un importante problema, che prende il nome di "carbon deposition": l'avanzamento del fronte di reazione durante la fase di riduzione e i forti gradienti di temperatura interni al reattore portano alla formazione di una regione in cui il metallo si trova allo stato ridotto a basse temperature e funge da catalizzatore per le reazioni di metanazione e di Boudouard inverse, per cui si accumula del carbonio nel letto che può reagire con l'aria immessa nella fase successiva, portando ad un innalzamento di temperatura che può risultare inaccettabile; per evitare questo fenomeno è da prevedere un ricircolo dei prodotti uscenti dal Fuel Reactor per innalzare la temperatura in ingresso al reattore e diluire la corrente di combustibile, con conseguente penalizzazione in termini di rendimento.

Un altro svantaggio rispetto alla configurazione ad ossidi circolanti consiste nell'andamento non costante della temperatura nel tempo, che in combinazione con il valore limite dettato dalla resistenza dei solidi metallici fa sì che la temperatura media del flusso in turbina sia inferiore a tale valore: nella configurazione precedente invece questa temperatura è costante e molto vicina al valore massimo permesso.

Infine, l'alternanza dei flussi in ingresso ai vari reattori implica l'utilizzo di valvole che siano resistenti ad alte pressioni e temperature, la cui vita utile in un impianto è limitata e richiedono manutenzioni più frequenti.



Figura 2.4: (a) Schema di reattori CLC a letto fisso; (b) Profilo di temperatura interno al letto fisso

Nonostante queste differenze tra le due tipologie di reattori, accurati studi teorici hanno mostrato come in entrambi i casi si ottengano prestazioni molto simili, e quindi la scelta sarà principalmente condizionata dalla fattibilità e da valutazioni economici.

#### 2.3.4. GSC : reattori a letto fluido bollente (Boiling Fluidized Bed)

Per eliminare alcuni difetti presenti nella configurazione a letti fissi, ma mantenendo le caratteristiche positive che ne permettono una più rapida evoluzione verso impianti di grande taglia rispetto ai sistemi ad ossidi circolanti, si è pensato di ricorrere ad un sistema basato su letti a fluido bollente. In questa configurazione i solidi rimangono confinati all'interno dei reattori, e vengono quindi investiti alternativamente dai flussi di aria e di idrocarburi come per i letti fissi, ma hanno caratteristiche tali per cui le particelle vengono fluidizzate e si ottiene un ottimo mescolamento interno al reattore, che porta alcuni vantaggi rispetto alle altre configurazioni.

In alcuni recenti studi, un sistema di questo tipo è stato rinominato "Gas Switching Combustion" (GSC), e sul suo utilizzo si basa la trattazione di questo elaborato.

Il vantaggio principale rispetto alla configurazione a letti fissi consiste nel mescolamento dei solidi presenti nel reattore, che porta ad ottenere una temperatura uniforme all'interno dello stesso, evitando la formazione di "hot spot", che possono portare a fenomeni di agglomerazione dei solidi metallici, e di zone dove la temperatura scende troppo, rallentando le reazioni nelle fasi successive.

Reattori di questo genere hanno pochi problemi di carbon deposition, e possono pertanto operare senza l'utilizzo di un ricircolo, che penalizza le prestazioni del ciclo termodinamico, e addirittura senza una fase di lavaggio con gas inerte ( purge), mantenendo elevatissimi valori di efficienza di cattura di CO<sub>2</sub> e di purezza del suo flusso. Esperimenti pratici su reattori di piccola taglia contenenti ossidi di nichel e alimentati a CO dimostrano come le efficienze di cattura sfiorino il 97% e con purezze del 98%: la causa della mancata cattura del rimanente 3% di CO<sub>2</sub> risiede principalmente in perdite che avvengono durante la fase di apertura e chiusura delle valvole per lo scambio dei flussi, mentre solo meno dell'1% è dovuto al fenomeno di carbon deposition.

Inoltre, possono essere utilizzate particelle di dimensioni minori rispetto ai letti fissi, senza causare perdite di carico troppo elevate attraverso il letto di solidi.

Anche questo sistema di reattori presenta però alcuni svantaggi: per mantenere il funzionamento del letto a fluido bollente le velocità dei gas e la dimensione delle particelle devono risiedere in un intervallo limitato di valori, per garantire il moto di queste ultime e non avere  $\Delta p$  troppo elevati.

Inoltre, al contrario dei reattori a letto fluido trascinato con solidi circolanti, la temperatura non è regolabile tramite l'eccesso d'aria, per cui sono da svolgere calcoli precisi per trovare l'esatta quantità di inerte che limiti la temperatura interna al reattore;

un'altra caratteristica di questo sistema consiste nella non completa conversione dei solidi in fase di riduzione, ma è mantenuta tra valori compresi tra il 20 – 40 % : gli ossidi metallici non reagiti si comportano come inerti e limitano le temperatura nei reattori, per cui il grado di conversione dei solidi

$$\Delta X_{s} = \frac{mol \; Me \; ridotto}{mol \; Me \; totali}$$

è una variabile di regolazione del sistema.

L'ottimo miscelamento tipico di questa configurazione e l'elevato tempo di residenza rende possibili elevatissime conversioni del combustibile, praticamente unitarie.

Come nel caso dei letti fissi, anche con questo sistema il reattore viene operato nelle fasi di ossidazione, heat removal e riduzione, generando una corrente in uscita con temperatura e composizione variabile nel tempo.



Figura 2.5: Profili di temperatura e di concentrazione di  $O_2$  all'interno di un reattore GSC in funzione del tempo

Per un corretto funzionamento del reattore e dell'intero impianto è importante che le temperature massime e minime raggiunte non siano troppo distanti, per cui si limita questo  $\Delta T$  intorno a circa 100°C.

Questo intervallo di temperature ridotto permette anche di mantenere una più alta temperatura media uscente dai reattori, con evidenti benefici per le prestazioni di tutto l'impianto.

La tecnica di GSC è ancora in fase di studio iniziale, ma i numerosi vantaggi rispetto alle altre tecnologie impongono un'intensificazione degli studi a riguardo per verificarne la fattibilità e le prestazioni anche per grandi taglie.

### 2.4. Gli ossidi metallici

#### 2.4.1. Caratteristiche richieste

La scelta dell'oxygen carrier utilizzato nel processo è di fondamentale importanza poiché influenza le caratteristiche del reattore e del ciclo termodinamico sottoposto. Esso deve presentare le seguenti caratteristiche:

- elevata reattività con il combustibile in fase di riduzione e con l'aria in ossidazione;
- elevata capacità di conversione del combustibile, in modo da minimizzare le perdite per fuel slip;
- elevata quantità di ossigeno trasportata rispetto alla massa del carrier, per ottenere reattori di dimensioni contenute;
- resistenza all'agglomerazione ad alte temperature, affinché le particelle non si uniscano con l'avanzare del numero di cicli, compromettendo le caratteristiche di fluidizzazione e di scambio termico e di massa;
- resistenza meccanica a sforzi d'attrito, nel caso di letti fluidi;
- costi contenuti;
- compatibilità ambientale.

Sono stati svolti numerosi studi su diversi materiali da usare come oxygen carrier, tra cui ferro, rame, cobalto e manganese, ma i più adatti per utilizzi ad alte temperature risultano essere gli ossidi di Nichel e l'Ilmenite.

#### 2.4.2. Gli ossidi di Nichel

Questo materiale soddisfa tutte le caratteristiche sopra citate, se usato in combinazione con un supporto inerte (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) che garantisca la stabilità al susseguirsi dei cicli.

Il nichel utilizzato nei cicli di CLC passa da uno stato ossidato  $NiO_{(s)}$  ad uno ridotto  $Ni_{(s)}$ , per cui garantisce un elevato trasporto di ossigeno per quantità di carrier; la dimensione delle particelle presenti nei reattori può essere scelta in base alle esigenze, così come il rapporto tra nichel e materiale inerte.

Queste proprietà lo rendono adatto per l'impiego in tutti i tipi di reattore.

### 2.4.3. L'Ilmenite

L'ilmenite è un minerale presente in natura, composto da ferro e titanio, ed è il più abbondante tra i minerali contenenti titanio, quindi di facile reperibilità e basso costo. Usata nei sistemi CLC, la forma ridotta dell'ilmenite è  $FeTiO_3$ , mentre dopo l'ossidazione diventa  $Fe_2TiO_5$  (pseudobrookite) +  $TiO_2$  (rutile). Grazie al suo contenuto di titanio non necessita di un supporto inerte, in quanto questo materiale garantisce elevate proprietà

di resistenza meccanica. Tale composto può essere anche sintetizzato artificialmente partendo da  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$ : in questo caso si riscontra però un aumento dei costi. L'ilmenite rispetto agli ossidi di nichel presenta una maggior conversione del combustibile (provata per CO e H<sub>2</sub>), e un'ottima tendenza a mantenere la propria reattività dopo un elevato numero di cicli di ossidazione e riduzione. Questa reattività cresce nei primi cicli in virtù di un aumento della porosità del materiale, che garantisce un maggior contatto con i reagenti, successivamente si stabilizza e si mantiene costante per i cicli successivi. In confronto al Nichel, a parità di massa, presenta una capacità di trasporto di ossigeno inferiore, che implica maggiori dimensioni dei reattori necessarie.

### 2.5. Impianti CLC a gas naturale

La trattazione esposta in questo elaborato riguarda gli impianti di generazione di potenza alimentati a gas naturale: la maggior parte degli studi su sistemi di CCS sono stati svolti su impianti a carbone, in quanto il gas naturale possiede un minor contenuto di carbonio e un potere calorifico maggiore, quindi produce una quantità minore di CO<sub>2</sub> a parità di energia primaria introdotta con il combustibile; ciò è giustificato dal maggior contenuto di idrogeno rispetto al carbonio presente (4 : 1 molare circa, in quanto il gas naturale è costituito per la maggior parte da CH<sub>4</sub>).

Tutto ciò implica costi superiori alle altre tecnologie a parità di CO<sub>2</sub> catturata, e in più si vanno a complicare impianti che solitamente sono molto semplici (i normali cicli combinati), molto efficienti e poco costosi. Un ulteriore svantaggio rispetto agli impianti CCS a carbone risiede nel maggior costo del combustibile, in quanto il decadimento delle prestazioni di questi impianti implica una maggior quantità di combustibile consumato a parità di energia prodotta, che è maggiormente rilevante nel caso di combustibili costosi come il gas naturale.

Nonostante questi svantaggi, in un'ottica futura di contenimento delle emissioni di CO<sub>2</sub> degli impianti di potenza, è doveroso affrontare il problema anche su impianti alimentati a gas naturale, che rappresenta la seconda fonte di energia primaria mondiale in questo campo (in Italia costituisce la fonte principale di produzione elettrica).

I normali metodi di cattura post-combustione e di ossicombustione risultano nettamente sfavoriti nel funzionamento con questo combustibile, a causa della scarsa percentuale di CO<sub>2</sub> presente nei fumi e della richiesta eccessiva di ossigeno puro che, se generato tramite un ASU, penalizzerebbe troppo le prestazioni.

Il sistema di CLC invece si accoppia bene con l'alimentazione a gas naturale in virtù del basso decadimento di prestazioni del ciclo, del minor problema di carbon deposition all'interno dei reattori e dell'elevata efficienza di cattura che riesce ad ottenere, per cui

risulta una possibilità molto interessante per continuare ad utilizzare il gas naturale negli impianti di potenza in un'ottica di generazione elettrica decarbonizzata.

## **Capitolo 3**

## Strumenti di analisi

#### 3.1. Il programma GS

La simulazione delle prestazioni termodinamiche dell'impianto di potenza considerato è stata effettuata per mezzo del codice di calcolo GS. Questo programma ("Gas – Steam Cycle Simulation Code") è stato sviluppato all'interno del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano e allo stato attuale è frutto di 40 anni di studi e progressivi miglioramenti: nato inizialmente per simulare le prestazioni di impianti a gas, a vapore e a ciclo combinato, grazie a continui aggiornamenti permette ora la descrizione di impianti contenenti numerosi altri componenti, come convertitori chimici e celle a combustibile, riuscendo così a completare la simulazione di impianti molto complessi.

Questo software permette di simulare 21 diversi componenti, ognuno con un modello dedicato: essi vengono combinati secondo un definito ordine per costituire lo schema dell'impianto in analisi e, attraverso una logica iterativa, il codice simula l'andamento delle grandezze termodinamiche dei flussi in uscita dai vari componenti.

Non ci sono limiti sul numero di componenti da inserire nello schema, l'unico vincolo sulla sua complessità è dato dalla memoria e dalla velocità di elaborazione del calcolatore.

Per fornire al programma GS i dati necessari sulla configurazione dell'impianto e sui valori delle grandezze è necessario compilare un file di input composto da tre parti:

- La descrizione dei componenti dell'impianto, identificati tramite lettere maiuscole che definiscono l'ordine con cui il codice li elabora. Per ogni componente si specificano i flussi entranti ed uscenti, caratterizzati da numeri, e la logica di calcolo con cui vengono affrontati;
- L'elenco delle condizioni termodinamiche di tutti i flussi, specificando temperatura, pressione, portata e composizione; questo costituisce l'insieme dei dati di partenza da cui il programma inizia il calcolo iterativo, per cui è bene che questi non siano troppo distanti dai valori finali, per accelerare la convergenza del calcolo;
- L'elenco delle variabili di convergenza, ovvero quelle particolari grandezze (o rapporti tra esse) che si vogliono tenere sotto controllo per verificare la

convergenza del calcolo iterativo; questo permette al programma di controllare l'effettiva convergenza solo su variabili di interesse e di evitare di sprecare memoria su altre che non sono fondamentali.

I dati necessari sugli elementi chimici presenti nel sistema devono essere invece forniti in un altro file che ne contenga tutte le proprietà termodinamiche.

Il programma permette infine di effettuare l'analisi entropica su ogni componente, in modo da individuare quelli su cui ci si può concentrare per migliorare l'impianto.



Figura 3.1: Schema della logica di calcolo del programma GS

Nel fare affidamento su questo programma si devono tener presenti i seguenti limiti:
- L'algoritmo di calcolo non permette alcun tipo di simulazioni dipendenti dal tempo, poiché non include modelli di cinetica chimica e di fenomeni di trasporto, per cui il sistema si assume sempre in condizioni stazionarie e all'equilibrio termodinamico;
- Non tratta i gas reali oltre al vapore d'acqua;
- Il calcolo viene effettuato in condizioni "on-design", ovvero si suppone che tutti componenti siano stati progettati per funzionare alle condizioni calcolate;
- Le prestazioni delle turbomacchine sono calcolate tramite correlazioni di scala e parametri basati sulle prestazioni di quelle utilizzate in cicli combinati di media/grossa taglia di ultima generazione: la simulazione di macchine non convenzionali è possibile ma introduce maggior incertezza nella soluzione;
- Utilizzando le variabili di convergenza è possibile effettuare l'ottimizzazione di alcuni parametri, ma, in caso di numero elevato di variabili indipendenti, ciò può condurre a risultati non affidabili. In questi casi è preferibile effettuare analisi parametriche, che portano a risultati più affidabili a scapito del maggior tempo di elaborazione necessario.

## 3.2. Proprietà termodinamiche di nichel ed ilmenite

I dati termodinamici su cui fa affidamento il codice di calcolo sono stati ampiamente validati in studi precedenti; è interessante notare che il nichel presenta un picco nel calore specifico intorno ai 650 K, dovuto ad una variazione della sua forma cristallina: poiché questo picco si trova a temperature minori di quelle nel ciclo in esame, si prendono in esame le sue proprietà partendo da temperature superiori, per cui il calore specifico presenta un andamento regolare. Ciò non influenza la trattazione di questo lavoro, ma deve essere tenuto presente in caso di studi su intervalli di temperatura più ampi.

Per quanto riguarda l'ilmenite, invece, gli studi effettuati in letteratura evidenziano un andamento regolare del calore specifico dai 300 ai 1700 K sia nella forma ridotta  $FeTiO_3$  che in quella ossidata  $Fe_2TiO_5 + TiO_2$ .

# **Capitolo 4**

# Simulazione di impianti a ciclo combinato con tecnologia GSC

#### 4.1. Schema di impianto

Le caratteristiche evidenziate dal sistema GSC a letto fluido bollente ne permettono l'integrazione in un impianto di potenza a ciclo combinato, purché questo venga adeguatamente studiato per l'utilizzo.

La sezione principale dell'impianto consiste nel sistema di reattori di GSC: essi devono garantire un flusso continuo di aria impoverita alla turbina a gas, e devono essere periodicamente rigenerati per mezzo della riduzione con il combustibile per permetterne l'uso ciclico. Per ottenere questo, si ricorre all'utilizzo di più reattori in parallelo, di cui alcuni lavorano in fase di ossidazione, alcuni nella fase di rimozione del calore e gli altri nella fase di riduzione; essi vengono usati in rotazione grazie ad un sistema di valvole che cambia il flusso in alimentazione una volta finita la fase in corso. Il loro numero e il dimensionamento verrà trattato nel capitolo successivo.

Il sistema di reattori GSC viene posizionato tra compressore e turbina, e quest'ultima elabora il flusso uscente dai reattori di ossidazione e heat removal: siccome la portata si riduce per via della sottrazione dell'ossigeno da parte del metallo, contrariamente alle tradizionali turbine a gas, è da studiare adeguatamente il matching fluidodinamico tra le due turbomacchine.

Il flusso in uscita dalla turbina, a pressione poco superiore a quella dell'ambiente e ad alta temperatura, viene utilizzato come fonte di calore per alimentare un ciclo a vapore di recupero (HRSC – Heat Recovery Steam Cycle).

La corrente di gas combusti proveniente dal fuel reactor, contenente principalmente  $CO_2$ e  $H_2O$  e ad elevata temperatura, viene anch'essa raffreddata per generare vapore a diversi livelli di pressione, che viene utilizzato nel ciclo di recupero per generare una maggiore potenza.

La linea di trattamento dei gas combusti termina con un condensatore, che porta tutta l'acqua presente nella corrente allo stato liquido e quindi può venire facilmente separata dalla rimanente fase gassosa, che viene compressa e mandata all'impianto di stoccaggio.

In base alle scelte impiantistiche, può essere presente un ricircolo dei gas in uscita del fuel reactor, che preleva una parte della corrente durante il raffreddamento e la reimmette in ingresso al fuel reactor.



Rispetto ai tradizionali cicli combinati presenta prestazioni inferiori; il motivo risiede principalmente nella notevole riduzione della temperatura del flusso entrante in turbina (TIT – Total Inlet Temperature): infatti i migliori ossidi metallici utilizzabili presentano fenomeni di aggregazione intorno ai 1200°C, per cui il superamento di tali temperature comporta un danneggiamento dei solidi nel reattori e un loro necessario ricambio.

Nel sistema di GSC, la temperatura limite dei solidi rappresenta la temperatura massima raggiungibile nel ciclo, ma contrariamente al sistema ad ossidi circolanti, non corrisponde alla temperatura di ingresso in turbina: questa infatti è rappresentata dalla media dei flussi uscenti dai reattori nelle fasi di ossidazione e heat removal, per cui è inferiore alla temperatura massima ammissibile, che deve essere raggiunta nel reattore solo al termine della fase di ossidazione.

La TIT si assesta quindi su valori intorno ai 1150 - 1160°C, nettamente inferiore a quella delle turbine a gas moderne, che arrivano a superare i 1400°C; è noto come l'aumento della TIT abbia una enorme influenza sulla potenza sviluppata e sul rendimento, per cui un valore così inferiore penalizza fortemente gli impianti di potenza basati su sistemi di CLC e GSC.

Un secondo motivo di penalizzazione delle prestazioni consiste nella mancata espansione della corrente di gas combusti nella turbina a gas, con successivo recupero di calore nel HRSC, ma nel suo unico utilizzo nel ciclo di recupero: questa corrente possiede un'elevata exergia, che viene sfruttata con il rendimento del solo ciclo sottoposto ( $\eta_{rec}$ ) e non con il rendimento dell'intero impianto ( $\eta_{TG} + \eta_{rec}$ ).

È quindi necessario incrementare al massimo le prestazioni del ciclo di recupero, sfruttando la corrente di gas uscente dal fuel reactor: essa si trova a temperature poco superiori ai 1100°C, per cui può essere utilizzata per effettuare il surriscaldamento del vapore di alta pressione e il suo risurriscaldamento dopo la prima espansione in turbina; questo non sarebbe altrimenti attuabile fino alle temperature tipiche dei cicli moderni (565°C) utilizzando soltanto la corrente in uscita dalla turbina a gas, che si trova a meno di 500°C per via della TIT moderata. Successivamente nella linea di raffreddamento della CO<sub>2</sub> si trova l'evaporatore di alta pressione, che produce vapore aggiuntivo a quello prodotto nell'HRSC, e il suo economizzatore; quando la corrente di gas raggiunge la temperatura di condensazione dell'acqua, diventa disponibile una elevatissima quantità di calore, che permette di inserire in parallelo all'economizzatore di alta pressione una linea di produzione di calore a bassa pressione: questa caratteristica è peculiare per i cicli CLC alimentati a gas naturale, in cui oltre il 60% (molare) della corrente di gas combusti è costituita da vapore acqueo, e la pressione a cui si trova implica che la condensazione inizi a temperature nell'ordine dei 200°C, temperature sufficienti per sfruttare questo calore.

La linea di raffreddamento dei gas combusti proposta rappresenterebbe la miglior alternativa possibile, tuttavia effettuare un surriscaldamento e risurriscaldamento ad alta

pressione con una corrente calda a temperature così elevate risulta difficilmente realizzabile con le tecnologie attuali, a causa delle eccessive sollecitazioni agli scambiatori. Per questo motivo, è conveniente modificare lo schema proposto, premettendo l'evaporatore di alta pressione ai surriscaldatori, in modo da sfruttare le migliori caratteristiche di scambio termico dell'acqua bollente per mitigare la temperatura delle pareti degli scambiatori; in questo modo però si innalza la differenza di temperatura tra flusso caldo e freddo, per cui viene penalizzato il rendimento del ciclo.

Un'altra caratteristica degli impianti alimentati a gas naturale risiede nella grande differenza di portata tra il combustibile e l'aria usata per ossidazione e rimozione di calore, che rende necessario l'impiego di un numero enorme di reattori per accoppiare la fase di riduzione con le altre: per risolvere questo squilibrio, una soluzione può essere quella di effettuare un ricircolo dei gas in uscita dal fuel reactor.

Per mezzo del ricircolo di gas combusti, si ottiene una maggior portata in ingresso al fuel reactor, senza intaccare l'efficienza di cattura e la purezza della corrente di CO<sub>2</sub>; si ottiene inoltre un effetto benefico di riduzione del fenomeno di carbon deposition, già esiguo per il sistema di reattori a letto bollente in esame.

Per permettere questo ricircolo, è necessario prelevare una parte del flusso uscente dal fuel reactor, comprimerlo per vincere le perdite di carico e immetterlo in ingresso al reattore: se il prelievo fosse effettuato immediatamente all'uscita del reattore, prima dei raffreddamenti, la termodinamica del ciclo non ne sarebbe penalizzata; si dovrebbe però comprimere un flusso di gas ad altissima temperatura, possibile soltanto con l'utilizzo di un eiettore, di difficile realizzazione e che presenta rendimenti bassissimi appena fuori dalle condizioni di progetto, che possono penalizzare notevolmente le prestazioni dell'impianto.

È invece possibile realizzare un ricircolo "freddo", ovvero prelevando i gas dopo i primi raffreddamenti, quando questi raggiungono temperature intorno ai 400°C, e comprimerli per mezzo di un compressore: in questo caso si ottiene una diminuzione del rendimento, in quanto maggior calore viene rimosso dal reattore e sfruttato nel solo ciclo di recupero. Verranno effettuate le simulazioni sulle configurazioni sopra descritte:

- di riferimento, con evaporatore prima dei surriscaldatori nella linea di raffreddamento della CO<sub>2</sub>;
- con surriscaldatore e risurriscaldatore al primo posto;
- con ricircolo "freddo".

Inoltre, saranno presentati i risultati ottenuti con due diverse portate di ricircolo, in modo da evidenziare le differenze al crescere di tale quantità.

# 4.2. Ipotesi di simulazione

Per poter confrontare l'impianto in esame con impianti reali di diverse tecnologie ed effettuare analisi sulle diverse configurazioni, sono state assunte alcune ipotesi con cui sono state svolte le simulazioni:

- Portata di combustibile  $\dot{n_f}$  fissata, pari ad 1 kmol/s di gas naturale con la composizione presa in esame, ovvero:

composizione gas naturale									
	CH4 C2H6 C3H8 CO2 N2								
% (v/v)	89	7	1,1	2	0,9				

Con questa composizione, la portata massica di combustibile  $G_f$  risulta pari a 18 kg/s, paragonabile a quella dei cicli combinati di grande taglia.

Il gas naturale è alimentato direttamente alle condizioni dei gasdotti, assunte 15°C e 70 bar;

- Grado di conversione dei solidi metallici che si vuole ottenere dopo la riduzione  $\Delta X_s$ , pari al 30% di moli di oxygen carrier ridotto rispetto alle moli totali di carrier: questo sarebbe raggiunto in caso di conversione completa del combustibile, tuttavia risultano presenti fenomeni di fuel slip per cui il grado di conversione del solido raggiunto è leggermente inferiore;
- Temperatura massima raggiungibile dagli ossidi solidi, fissata a 1200°C per evitare il degrado degli stessi; questa fissa il valore massimo raggiungibile all'interno del reattore in fase di ossidazione;
- Temperatura minima nel reattore: costituisce la più bassa temperatura che si raggiunge nel reattore e si ottiene al termine della fase di riduzione; non esistono vincoli fisici che ne limitino il valore, è tuttavia da tenere presente che più questa temperatura è bassa, più si allungano le fasi (a parità delle altre condizioni), ma si riduce la temperatura media del flusso uscente dai reattori, e conseguentemente la TIT; inoltre, un basso valore causa l'aumento del fenomeno di carbon deposition e minor velocità di reazione nei reattori. Per questi motivi, è stato scelto un valore di T<sub>min</sub> = 1100°C, che comporta una temperatura media nella fase di ossidazione pari a 1150°C; la temperatura di inizio della fase di riduzione è invece una variabile di regolazione del sistema, che influisce sulla quantità di aria necessaria alla fase di heat removal e sulla sua temperatura media;



Figura 4.2: Profilo di temperatura in uscita dal reattore in un ciclo ox-red, valori in fase di ossidazione fissati per ipotesi

- La pressione all'interno del sistema di GSC è stata assunta pari a 20 bar: questo valore è stato scelto in base a studi presenti in letteratura su impianti a ciclo combinato basati su tecnologia CLC a letti fissi o a ossidi circolanti, che lo evidenziano come valore ottimale per impianti di questo tipo;
- Le perdite di carico a cavallo del reattore nelle diverse fasi sono state fissate in base agli studi sul dimensionamento presentati nel capitolo successivo: sono assunti  $\Delta p/p_{ox} = 7,5$  % in tutte le fasi, che alla pressione di lavoro scelta corrispondono ad un  $\Delta p$  di 1,5 bar;
- Il ciclo a vapore di recupero è a 3 livelli di pressione, con il vapore uscente dalla turbina di alta pressione che viene miscelato con quello proveniente dalla linea di media pressione e risurriscaldato; sono presenti scambiatori esterni all'HRSC per raffreddare la corrente di gas combusti che variano in base alla configurazione scelta dell'impianto. I livelli di pressione si trovano a 4 36 170 bar e il surriscaldamento porta il vapore fino alla temperatura di 565°C.
- Le simulazioni sono state condotte senza considerare l'utilizzo di un lavaggio del reattore per separare le fasi.

# 4.3. Schematizzazione dei reattori

Il problema principale che deve essere risolto per effettuare la simulazione dell'impianto in esame consiste nella schematizzazione del sistema di reattori GSC tramite il programma GS: come descritto nel capitolo precedente, il software è in grado di trattare soltanto sistemi in stato stazionario, per cui è stato necessario trovare uno schema di impianto che rappresentasse adeguatamente il sistema di reattori, che evolve in modo estremamente dinamico e dipendente dal tempo.

Si è pertanto ricorsi ad uno schema basato su due reattori, uno di ossidazione ed uno di riduzione, in alimentazione continua e con i solidi trasportati da uno all'altro dopo essere reagiti, in cui i valori ottenuti nella simulazione trovano un'esatta corrispondenza con i valori medi delle correnti in uscita dai reattori in ogni fase e le temperature di inizio e fine di queste nel sistema reale.



Figura 4.3: Schema di rappresentazione del sistema di reattori GSC per effettuare la simulazione tramite il software GS

Nello schema studiato, i componenti da A ad I costituiscono il reattore nella fase di ossidazione e heat removal; mentre quelli da J a P lo stesso nella fase di riduzione.

Le correnti di solidi che vengono spostate attraverso i reattori rappresentano le condizioni a cui si trova il letto: il ciclo di GSC inizia con il punto 26, una corrente di solidi allo stato ridotto (secondo le ipotesi di simulazione esposte nel paragrafo precedente) corrisponde alla situazione di letto ridotto in cui inizia la fase di ossidazione; questa corrente di solidi viene fatta reagire con la portata di aria stechiometrica per la sua ossidazione del punto 2, e viene raggiunta nel punto 4 di uscita dal mixer con reazioni chimiche la temperatura massima consentita nel reattore; per mezzo di uno scambiatore con efficienza pari a 0,5 si ottiene al punto 14 una corrente in uscita avente temperatura a metà tra quella di inizio e fine ossidazione, ovvero corrispondente al flusso medio uscente dai reattori in fase di ossidazione.

Lo scambiatore G rappresenta il reattore nella fase di heat removal, stabilisce la quantità di aria necessaria per raggiungere nel flusso 12 una temperatura a metà tra quelle di inizio e fine della fase di heat removal, che rappresenta la portata d'aria fluente nelle condizioni medie nei reattori in questa fase.

I flussi medi in queste due fasi vengono miscelati e formano la corrente di aria impoverita che verrà convogliata in turbina (15).

La fase di riduzione inizia con il letto alla temperatura a cui si ferma la fase di heat removal (corrente di solidi 10), che viene fatto reagire con il flusso di combustibile, che viene pre-riscaldato nello scambiatore J ad una temperatura necessaria per ottenere la corrente in uscita dal mixer in cui avviene la reazione ad una temperatura intermedia tra quella di inizio e fine riduzione, a cui viene anche valutato l'equilibrio termodinamico della reazione per quantificare l'entità del fenomeno di fuel slip; la corrente 27 rappresenta quindi la corrente in uscita dal fuel reactor nelle condizione medie della fase, mentre la 26 corrisponde alle condizioni di fine riduzione.

La temperatura di inizio della fase di riduzione (punto 10) è invece una variabile della simulazione, e viene definita in modo da ottenere le condizioni di fine della fase di riduzioni uguali a quelli di inizio ossidazione, ovvero di chiudere il ciclo; questa temperatura non è univoca, ma dipende dal materiale usato come carrier e dalla sua quantità.

Per regolare la temperatura massima in fase di ossidazione, l'unico modo è agire sulla quantità di inerte presente nel reattore: questa viene calcolata come variabile nel reattore di ossidazione, variando la composizione del flusso di solidi entrante (3); maggiore risulta la quantità di solido che non reagisce in fase di ossidazione, maggior calore verrà assorbito da questa, con il risultato di ridurre la temperatura massima e di aumentare la quantità di calore disponibile per la fase di heat removal.

Una volta definite queste variabili, sono definite tutte le condizioni di funzionamento del sistema di reattori GSC.



Figura 4.4: Profilo di temperatura interna al reattore con i punti corrispondenti nello schema GS

Non è stato contemplato in questo schema l'utilizzo di una corrente di purga per mezzo di un gas inerte per effettuare il lavaggio del letto in modo da evitare il contatto diretto tra aria e combustibile, e scongiurare pertanto il rischio di esplosione; seppur alcuni studi abbiano dimostrato il funzionamento di questi sistemi anche senza l'uso di una fase di purga, per impianti di grosse dimensioni potrebbe invece risultare necessario.

Essendo il sistema in esame alimentato a gas naturale, non è presente un impianto di produzione di azoto da utilizzare per effettuare il lavaggio del reattore, perciò sono state pensate due soluzioni, tenendo presente che in questo sistema sono presenti più reattori che lavorano in parallelo:

- utilizzare una parte della corrente uscente da un reattore in fase di ossidazione, costituita fondamentalmente da azoto;
- utilizzare una parte della corrente uscente da un reattore in fase di riduzione, costituita da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O che fungono da inerti.

È opportuno notare che lavorando con un basso rapporto di conversione  $\Delta X_s$  la separazione tra le fasi risulta necessaria solo dopo la fase di heat removal, in quanto dopo la fase di riduzione rimane presente nel reattore una notevole quantità di solido non ridotto, con cui l'eventuale combustibile può reagire durante il tempo di switching tra le fasi, eliminando la possibilità di contatto con l'aria.

Una breve fase di purga durante il ciclo di GSC non influisce significativamente sulle prestazioni del sistema ma maggiormente sulla complessità del sistema, per cui in questo lavoro è stata per semplicità trascurata.

# 4.4. Integrazione del sistema di GSC in impianti a ciclo combinato

Una volta ottenuti i valori di riferimento di quantità e composizione dei solidi presenti nel sistema, e della temperatura di inizio della fase di riduzione, si è proceduti all'integrazione del sistema di GSC all'interno di un impianto a ciclo combinato: non si è partiti direttamente dalla simulazione dell'impianto completo per evitare complicazioni legate all'utilizzo del software.

Il sistema è stato posizionato a valle del compressore e dei flussi per il raffreddamento della turbina, e funziona come descritto nel paragrafo precedente.

La parte di impianto che si discosta dai normali sistemi a ciclo combinato è la linea di raffreddamento dei gas combusti uscenti dal fuel reactor, non presente nelle configurazioni tradizionali: lo schema assunto come riferimento per le simulazioni prevede che la corrente ricca di CO<sub>2</sub> subisca in primo luogo il raffreddamento per mezzo di un evaporatore che genera vapore ad alta pressione, successivamente essa incontra i banchi di scambio termico in parallelo del surriscaldatore di alta pressione e del risurriscaldatore; dopo questi si trova l'economizzatore di alta pressione che, una volta che la corrente di gas combusti incontra il punto di condensazione dell'acqua, viene affiancato da una linea di generazione di vapore a bassa pressione.

La portata circolante nella linea di alta pressione è definita dall'evaporatore, assegnate le temperature che si vogliono ottenere nei flussi che lo attraversano; il surriscaldatore opera in modo da portare tutta la massa di vapore ad alta pressione circolante nel ciclo di recupero alla temperatura massima stabilita (565°C) mentre la portata nel risurriscaldatore è calcolata in modo che anche in questo scambiatore sia raggiunta la stessa temperatura. L'economizzatore di alta pressione innalza la temperatura della portata di acqua fino ad ottenere un  $\Delta T$  di sub-cooling di 5°C, ed è costruito in modo che si abbia un  $\Delta T$  di pinch-point di 10°C in corrispondenza del punto di condensazione dell'acqua nella corrente di gas combusti (circa 210°C).

È stata aggiunta una linea di produzione di vapore a bassa pressione in parallelo per sfruttare l'enorme quantità di calore rilasciata durante le condensazione, che invia il vapore leggermente surriscaldato all'evaporatore di bassa pressione nell'HRSC.

Oltre che su questo schema di impianto (denominato "di riferimento"), vengono effettuate le simulazioni su un differente schema di impianto in cui i banchi di surriscaldamento e di risurriscaldamento sono posizionati prima dell'evaporatore di alta pressione, in modo da sfruttare al meglio l'alta temperatura della corrente dei gas combusti; si vuole così valutare l'incremento di prestazioni del ciclo di recupero e la sua influenza sull'impianto completo, nel caso questa soluzione impiantistica diventasse realizzabile in seguito a miglioramenti dei materiali e degli scambiatori.



Figura 4.5: schema di rappresentazione dell'impianto completo per effettuare la simulazione tramite il software GS



Figura 4.6: Diagramma T-Q relativo al recupero di calore sui gas in uscita dal reattore in riduzione riferito allo schema di riferimento

Per ridurre il rapporto tra portata di aria fluente e portata di combustibile, che utilizzando gas naturale risulta elevatissimo e comporta difficoltà nel funzionamento dei reattori, è stata pensata una configurazione di impianto che comprenda un ricircolo della corrente di gas in uscita dal reattore di riduzione: questo viene effettuato prelevando una parte della corrente a valle dei primi banchi di scambio termico, quello di evaporazione e i due di surriscaldamento in parallelo.

Come è prevedibile, si registra un impatto sulle prestazioni del ciclo, siccome maggior calore viene sottratto dal sistema di reattori ed alimenta unicamente il ciclo di recupero: il risultato è una maggior portata di vapore generato ad alta pressione, che innalza la potenza generata dalla turbina a vapore; la turbina a gas invece vede diminuire la portata fluente, in seguito ad un innalzamento della temperatura di inizio riduzione, che costringe alla diminuzione della portata massica fluente attraverso i reattori in fase di rimozione del calore.

Nel caso con ricircolo, sono state mantenute le scelte impiantistiche del caso di riferimento, per cui non sono presenti componenti di difficile realizzazione allo stato attuale della tecnologia.

Tutti gli schemi studiati comprendono l'impianto di compressione della CO<sub>2</sub>, per cui questa è disponibile a pressioni adatte per lo stoccaggio.



Figura 4.7: Schema di rappresentazione dell'impianto con ricircolo per effettuare le simulazioni tramite il software GS

# 4.5. Risultati con Nichel

In questo paragrafo vengono riportati i risultati ottenuti dalle simulazioni secondo le ipotesi elencate sopra; sono state esaminate 4 diverse configurazioni di impianto:

- impianto di riferimento, tecnicamente realizzabile, con linea di raffreddamento in cui lo scambiatore che sopporta le temperature più elevate è l'evaporatore di alta pressione;
- 2) impianto con surriscaldatore e risurriscaldatore per primi nella linea di raffreddamento della CO<sub>2</sub>, allo stato attuale di problematica realizzazione;
- 3) impianto con ricircolo, in modo da avere una portata nel reattore in fase di riduzione pari a 40 kg/s;

4) impianto con ricircolo, in cui la portata in ingresso al reattore di riduzione è uguale a 50 kg/s.

I valori delle grandezze di interesse termodinamico e delle composizioni dei flussi di maggior interesse, oltre alle informazioni sulle prestazioni globali dell'impianto, sono presentate nelle tabelle seguenti:

Tabella 4.1: valori delle grandezze term	odinamiche nei punti di interesse	dell'impianto
--	-----------------------------------	---------------

Configurazione		1 - rif	2 - SH	ricircolo1	ricircolo2
portata ricircolo	[kg/s]	no	no	22	32
	СО	MPRESSO	RE		
T out	[°C]	436,9	436,9	436,9	436,9
p out	[bar]	20	20	20	20
G	[kg/s]	926,8	926,9	898,21	884,77
		TURBINA			
T in	[°C]	1164,7	1164,7	1164,6	1164,5
p in	[bar]	18,5	18,5	18,5	18,5
G in	[kg/s]	834,65	834,71	806,7	793,59
T out	[°C]	483,9	483,9	483,6	483,1
		HRSC			
G vap HP tot	[kg/s]	78,06	78,50	83,37	85,70
G vap HP ext	[kg/s]	41,61	32,95	47,75	50,73
T SH HRSC	[°C]	458,9	458,9	458,6	458,1
T SH ext	[°C]	565	565	565	565
G vap LP ext	[kg/s]	16,99	19,25	15,4	14,62

Tabella 4.2: prestazioni globali dell'impianto

PRESTAZIONI IMPIANTO											
P TG	[MW]	235,04	235,04	226,24	222,57						
P turb	[MW]	655,84	655,84	634,04	624,2						
P comp	[MW]	416,87	416,87	404,01	397,97						
P TV	[MW]	191,70	194,06	199,76	203,29						
P aux	[MW]	-6,2	-6,01	-7,56	-8,19						
P tot	[MW]	420,55	423,1	418,5	417,67						
η tot	[%]	50,27	50,57	50,02	49,93						

GSC									
Ossidazione									
T inizio ox	[°C]	1100	1100	1100	1100				
T media ox	[°C]	1150,4	1150,4	1150,4	1150,4				
T fine ox	[°C]	1200,8	1200,8	1200,8	1200,8				
G in aria ox	[kg/s]	287	287	287	287				
G out ox	[kg/s]	221,06	221,06	221,06	221,06				
G solidi reagenti	[kg/s]	5638,1	5638,1	5638,1	5638,1				
	He	at Remova	l						
T inizio HR	[°C]	1200,8	1200,8	1200,8	1200,8				
T media HR	[°C]	1170	1170	1170	1170				
T fine HR	[°C]	1129	1129	1132,3	1133,8				
G aria HR	[kg/s]	613,59	613,59	585,65	572,53				
Riduzione									
T inizio red	[°C]	1129	1129	1132,3	1133,8				
T media red	[°C]	1114,9	1114,9	1116,1	1117,9				
T fine red	[°C]	1100	1100	1100	1100				
G in red	[kg/s]	18	18	40	50				
G out red	[kg/s]	83,947	83,947	105,94	115,94				
G solidi reagenti	[kg/s]	5704	5704	5704	5704				
	0	utput GSC							
G out ox+HR	[kg/s]	834,65	834,65	806,7	793,59				
T out ox+HR	[°C]	1164,7	1164,7	1164,6	1164,5				
p out ox+HR	[bar]	18,5	18,5	18,5	18,5				
G out red	[kg/s]	83,947	83,947	105,94	115,94				
T out red	[°C]	1114,9	1114,9	1116,1	1117,9				
p out red	[bar]	18,5	18,5	18,5	18,5				
	STO	CCAGGIO C	02						
G CO2	[kg/s]	47,63	47,63	47,63	47,63				
p CO2	[bar]	17,39	17,39	17,39	17,39				

Tabella 4.3: valori delle grandezze termodinamiche principali nel sistema di GSC

Tabella 4.4: composizione dei solidi nei reattori

SOLIDI % [v/v]									
specie chimica	Ni	NiO	MgAl2O4						
solidi ridotti	8,83	20,876	70,294						
solidi ossidati	0	29,706	70,294						

Configurazioni 1 e 2										
specie chimica	Ar	СО	CO2	H2	H2O	N2	02			
out ossidazione	1,161	0	0,37	0	1,304	97,477	0,021			
in turbina	0,985	0	0,032	0	1,107	82,745	15,13			
out riduzione	0	0,662	33,984	0,578	64,491	0,285	0			
CO2 stoccaggio	0	1,863	95,671	1,628	0,037	0,802	0			

1 4 5 . COMBOSIZIONE DEI MUSSI DI MICIDUM DEN MIDUM	Tabella 4.5: com	posizione de	i flussi princ	ipali dell'in	pianto
---	------------------	--------------	----------------	---------------	--------

Ricircolo 1										
specie chimica	Ar	СО	CO2	H2	H2O	N2	02			
out ossidazione	1,161	0	0,37	0	1,304	97,477	0,021			
in turbina	0,988	0	0,032	0	1,11	82,933	14,938			
out riduzione	0	0,664	33,982	0,579	64,49	0,285	0			
CO2 stoccaggio	0	1,869	95,663	1,63	0,037	0,802	0			

Ricircolo 2										
specie chimica	Ar	СО	CO2	H2	H2O	N2	02			
out ossidazione	1,161	0	0,37	0	1,304	97,477	0,021			
in turbina	0,989	0	0,032	0	1,111	83,025	14,843			
out riduzione	0	0,667	33,979	0,58	64,489	0,285	0			
CO2 stoccaggio	0	1,879	95,65	1,633	0,037	0,801	0			

L'efficienza di cattura calcolata nelle simulazioni è del 100%, perché non sono considerati fenomeni di accumulo nei reattori durante i transitori di variazione dei flussi di ingresso e di uscita.

La corrente diretta allo stoccaggio presenta una purezza della  $CO_2$  molto elevata, superiore al 95%, in cui la maggior parte di impurità è causata da CO e  $H_2$  dovuti al fenomeno di fuel slip.

Come prevedibile, il valore più elevato di rendimento è ottenuto dalla configurazione con il surriscaldamento alla temperatura più elevata, mentre il suo valore si riduce all'aumentare della portata di ricircolo, in seguito ad una riduzione della portata d'aria nella fase di heat removal.

La presenza e l'entità del ricircolo hanno scarsa influenza invece sulle composizioni dei flussi principali dell'impianto, ovvero quello in entrata alla turbina e quello diretto allo stoccaggio.

## 4.6. Risultati con Ilmenite

Come per l'impianto con il sistema di GSC basato su reattore contenente ossidi di nichel, sono state effettuate le simulazioni sulle stesse configurazioni di impianto in cui il metallo presente nei reattori consiste nell'ilmenite; questo minerale ha una composizione fissa, per cui non è possibile variare la percentuale di inerte di cui sono composte le particelle nel reattore, come nel caso del nichel: l'unico modo per moderare la temperatura massima in fase di ossidazione consiste nel variare la percentuale di metallo ossidato, ovvero il grado di conversione dei solidi.

La composizione massica dell'ilmenite assunta come riferimento, nello stato ossidato, consiste nel 33 % di  $Fe_2O_3$  e per il 67 % da  $TiO_2$ , e la reazione di ossidazione che la interessa è rappresentata come:

$$2 FeTiO_3 + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow Fe_2TiO_5 + TiO_2$$

In seguito vengono riportati i risultati ottenuti con questo oxygen carrier:

configurazione		1 - rif	2 - SH	ricircolo1	ricircolo2
portata ricircolo	[kg/s]	no	no	22	32
	CO	MPRESSO	RE		
T out	[°C]	436,9	436,9	436,9	436,9
p out	[bar]	20	20	20	20
G	[kg/s]	936,81	936,81	907,31	893,79
		TURBINA			
T in	[°C]	1164,8	1164,8	1164,7	1164,6
p in	[bar]	18,5	18,5	18,5	18,5
G in	[kg/s]	844	844	815,18	801,97
T out	[°C]	483,9	483,9	483,7	483,4
		HRSC			
G vap HP tot	[kg/s]	78,65	79,10	84,10	86,52
G vap HP ext	[kg/s]	41,68	32,84	48,21	51,26
T SH HRSC	[°C]	458,9	458,9	458,7	458,4
T SH ext	[°C]	565	565	565	565
G vap LP ext	[kg/s]	17,41	19,72	15,71	14,91

Tabella 4.6: valori delle grandezze termodinamiche nei punti di interesse dell'impianto

PRESTAZIONI IMPIANTO										
P TG	[MW]	237,87	237,87	228,74	224,78					
P turb	[MW]	663,21	663,21	640,67	630,55					
P comp	[MW]	421,36	421,36	408,1	402,01					
P TV	[MW]	193,44	195,85	201,63	205,27					
P aux	[MW]	-6,23	-6,03	-7,39	-7,92					
P tot	[MW]	425,08	427,69	422,98	422,13					
η tot	[%]	50,81	51,12	50,56	50,46					

#### Tabella 4.7: prestazioni globali dell'impianto

Tabella 4.8: valori delle grandezze termodinamiche principali nel sistema di GSC

GSC							
	C	ssidazione					
T inizio ox	[°C]	1100	1100	1100	1100		
T media ox	[°C]	1150,7	1150,7	1150,7	1150,7		
T fine ox	[°C]	1201,3	1201,3	1201,4	1201,4		
G in aria ox	[kg/s]	289,47	289,47	289,47	289,47		
G out ox	[kg/s]	223,1	223,1	223,1	223,1		
G solidi reagenti	[kg/s]	7418,2	7418,2	7411,9	7415,4		
	He	at Remova	I				
T inizio HR	[°C]	1201,3	1201,3	1201,4	1201,4		
T media HR	[°C]	1170	1170	1170	1170		
T fine HR	[°C]	1127,7	1127,7	1131,1	1132,6		
G aria HR	[kg/s]	620,9	620,9	592,08	578,87		
	ا	Riduzione					
T inizio red	[°C]	1127,7	1127,7	1131,1	1132,6		
T media red	[°C]	1114	1114	1119	1121,3		
T fine red	[°C]	1100	1100	1100	1100		
G in red	[kg/s]	18	18	40	50		
G out red	[kg/s]	84,481	84,481	106,47	116,46		
G solidi reagenti	[kg/s]	7484,7	7484,7	7478,2	7479		
	C	utput GSC			1		
G out ox+HR	[kg/s]	844	844	815,18	801,97		
T out ox+HR	[°C]	1164,8	1164,8	1164,7	1164,6		
p out ox+HR	[bar]	18,5	18,5	18,5	18,5		
G out red	[kg/s]	84,481	84,481	106,47	116,46		
T out red	[°C]	1114	1114	1119	1121,3		
p out red	[bar]	18,5	18,5	18,5	18,5		

STOCCAGGIO CO2								
G CO2 [kg/s] 47,88 47,88 47,873 47,8								
p CO2	[bar]	17,39	17,39	17,39	17,39			

#### Tabella 4.9: composizione dei solidi nei reattori

SOLIDI % [v/v]							
specie chimica FeTiO3 Fe2TiO5 TiO2							
solidi ridotti	13,08	17,631	69,289				
solidi ossidati 0 24,171 75,829							

# Tabella 4.10: composizione dei flussi principali dell'impianto

Configurazioni 1 e 2								
specie chimica	Ar	со	CO2	H2	H2O	N2	02	
out ossidazione	1,161	0	0,037	0	1,304	97,468	0,03	
in turbina	0,985	0	0,032	0	1,107	82,732	15,143	
out riduzione	0	0,043	34,603	0,037	65,032	0,285	0	
CO2 stoccaggio	0	0,122	98,92	0,106	0,037	0,814	0	

Ricircolo 1									
specie chimica	Ar	СО	CO2	H2	H2O	N2	02		
out ossidazione	1,161	0	0,037	0	1,304	97,468	0,03		
in turbina	0,988	0	0,032	0	1,11	82,923	14,947		
out riduzione	0	0,044	34,602	0,038	65,032	0,285	0		
CO2 stoccaggio	0	0,125	98,917	0,107	0,037	0,814	0		

Ricircolo 2									
specie chimica	Ar	со	CO2	H2	H2O	N2	02		
out ossidazione	1,161	0	0,037	0	1,304	97,468	0,03		
in turbina	0,989	0	0,032	0	1,111	83,016	14,853		
out riduzione	0	0,44	34,602	0,038	65,032	0,285	0		
CO2 stoccaggio	0	0,126	98,916	0,108	0,037	0,814	0		

#### 4.7. Confronti

Ricordando che le simulazioni sono state effettuate a parità di quantità di combustibile introdotto e di condizioni termodinamiche dei cicli di potenza, è possibile confrontare le prestazioni degli impianti basati sui diversi oxygen carrier.

È evidente un aumento del rendimento globale dell'impianto di circa 0,5 punti percentuali nel caso si utilizzino reattori contenenti ilmenite, grazie ad un incremento della potenza generata sia dalla turbina a gas che dal ciclo a vapore; ciò è dovuto alla maggior conversione del combustibile, che garantisce un minor quantitativo di fuel slip e un maggior trasporto di ossigeno tra le fasi del reattore.

Si rende pertanto necessaria una portata d'aria leggermente maggiore, in particolare nella fase di heat removal, che spiega l'aumento delle prestazioni della turbina a gas.

La maggior conversione del combustibile garantita dall'ilmenite implica anche che una maggior quantità di carbonio venga trasformato in CO<sub>2</sub>, per cui oltre ad aumentare di poco la portata fluente nella linea di raffreddamento, e quindi fornire ulteriore calore al ciclo di recupero, aumenta la purezza della corrente diretta allo stoccaggio, il cui valore si assesta intorno al 98,9 % in tutte le configurazioni di impianto studiate, mentre quella raggiunta negli impianti basati sul nichel si ferma al 95,6 % ; tenendo presente che la liquefazione e lo stoccaggio di correnti di CO<sub>2</sub> contenenti percentuali di incondensabili superiori al 4 % è più difficoltosa, l'utilizzo dell'ilmenite come oxygen carrier introdurrebbe un notevole vantaggio.

La maggior parte di specie presenti nella corrente diretta allo stoccaggio negli impianti che utilizzano gli ossidi di nichel è costituita da CO e H<sub>2</sub>, che potrebbero essere combusti in ossigeno puro per innalzare la purezza di tale corrente; si verrebbe però a complicare notevolmente l'impianto in quanto, nel caso di utilizzo di gas naturale, non è presente un ASU che fornisca ossigeno puro, perciò sono da valutare opportune scelte impiantistiche.

La principale differenza nel sistema di GSC che si riscontra nell'utilizzo dei due diversi carrier consiste nella diversa quantità di solidi necessaria per completare il ciclo: a parità di combustibile introdotto, la massa di ilmenite necessaria è superiore del 30 % alla quantità di nichel; ciò comporta una maggiore massa di materiale presente nel reattore, ovvero maggiori dimensioni e difficoltà di realizzazione di quest'ultimo, come verrà studiato nel capitolo successivo.

Il motivo della differenza nella quantità di massa necessaria risiede nella minor capacità di trasporto di ossigeno dell'ilmenite rispetto al nichel, a parità di massa di oxygen carrier selezionato; infatti, per trasportare una kmole di ossigeno molecolare sono necessari 606,9 kg di FeTiO<sub>3</sub>, mentre nell'altro caso solo 117,38 kg di Ni, a cui si deve però aggiungere il peso del supporto inerte nella quantità scelta.

Inoltre, l'utilizzo del nichel offre la possibilità di moderazione della temperatura per mezzo della quantità di inerte presente nel reattore, che nel caso scelto consiste in

 $MgAl_2O_4$ , che possiede un calore specifico più elevato dell'ossido di nichel per cui conviene aumentare la sua percentuale nel reattore piuttosto che diminuire il grado di conversione dei solidi.

Nel caso del nichel si è impostato il sistema in modo da avere un grado di conversione dei solidi  $\Delta X_s = 30$  % come assunto nelle ipotesi (29,7 % effettivo), mentre nel caso dell'ilmenite, non potendo variare il contenuto di inerte, il grado di conversione viene impostato in modo da ottenere le temperature ipotizzate, con il risultato di ottenere un valore del 27,06 %.

Le prestazioni degli impianti con i due diversi carrier sono quindi molto simili, entrambi comportano vantaggi e svantaggi e non è pertanto possibile stabilire quale di questi materiali sia più adatto da utilizzare in impianti di questo genere.

# **Capitolo 5**

# Analisi sui reattori

# 5.1. Strategie di funzionamento

Lo svantaggio principale del concetto di GSC rispetto ai tradizionali sistemi di CLC basati sulla circolazione degli ossidi metallici risiede nella natura transitoria del sistema: un singolo reattore non è in grado di fornire la corrente continua di gas richiesta dai processi a valle nell'impianto.

Per risolvere questo problema insito del sistema in esame, è necessario impiegare un gruppo di reattori operanti in parallelo, in grado quindi di generare una corrente di aria impoverita e una di prodotti della combustione in continuo.

Il minimo numero di reattori è necessariamente pari a due, uno che lavora nelle fasi di ossidazione e heat removal e l'altro in riduzione; tuttavia, come sarà spiegato nel paragrafo successivo, l'impiego di reattori a letto fluido bollente implica alcune limitazioni nelle velocità dei fluidi che attraversano i reattori, che costringono a mantenere portate simili nelle due fasi: per questo motivo non si riescono ad accoppiare i tempi di completamento delle fasi utilizzando solo 2 reattori, ovvero il reattore in cui viene alimentata aria avrebbe bisogno di un tempo molto maggiore di quello in riduzione per terminare la sua fase.

Inoltre, in un sistema basato su pochi reattori, il flusso in ingresso alla turbina subirebbe continue e importanti variazioni di temperatura, inaccettabili perché causa di stress termici alla struttura della turbomacchina che ne provocherebbero un degrado molto anticipato.

La soluzione che è stata allora studiata consiste nell'utilizzo di molti reattori in parallelo che lavorano nelle fasi di ossidazione e heat removal, ed uno solo operante in riduzione in ogni istante di tempo: questo significa che la fase di riduzione viene effettuata a rotazione su tutti i reattori, uno per volta.

Un sistema di questo genere permette l'accoppiamento dei tempi delle fasi, ottenendo un tempo caratteristico delle fasi di ossidazione e rimozione di calore molto superiore a quello di riduzione.

Un ulteriore vantaggio dell'utilizzo di molti reattori consiste nell'avere in ogni momento diversi stadi della fase di ossidazione disponibili, ovvero flussi di aria impoverita a diversa temperatura in uscita dai reattori: tali flussi vengono miscelati prima dell'uso all'interno del ciclo di potenza (ovvero prima dell'ingresso in turbina) ottenendo una corrente la cui



temperatura rimane fondamentalmente uniforme durante tutto il funzionamento dell'impianto.

Figura 5.1: illustrazione del funzionamento di un gruppo di reattori di GSC per ottenere condizioni stazionarie del flusso complessivo in uscita

Il numero di reattori necessario per costruire un sistema di questo genere e le loro caratteristiche saranno esaminate nei paragrafi successivi, tuttavia è opportuno introdurre alcuni problemi che si incontrano nell'effettuare questo studio: primo fra tutti, l'enorme differenza tra la portata d'aria e quella di combustibile nel caso dell'utilizzo di gas naturale, che costringe la scelta di un numero elevato di reattori, in modo da mantenere velocità e portate non troppo diverse in tutte le fasi.

Per risolvere in parte questo problema sono state studiate configurazioni in cui è presente il ricircolo di parte dei gas combusti provenienti dalla fase di riduzione: in questo modo si possono mantenere portate simili nelle due fasi diminuendo il numero di reattori.

Le simulazioni effettuate mostrano come teoricamente l'efficienza di cattura di questo genere di impianto sia del 100 % ; tuttavia, studi pratici dimostrano come questo valore sia in verità leggermente minore, dovuto in piccola parte al fenomeno di carbon deposition ma soprattutto per miscelamento dei flussi durante l'azionamento delle valvole che determinano l'alternanza delle fasi.

Se quindi la quantità di CO<sub>2</sub> che sfugge alla cattura si ottiene durante i transitori di cambiamento delle fasi del reattore da riduzione ad ossidazione, è opportuno che la durata delle fasi sia la massima possibile, per evitare che questi transitori si verifichino frequentemente; per aumentare il tempo caratteristico della fase, a parità di portata di

reagenti introdotta, è necessario che il reattore contenga un quantità di solidi metallici maggiore, che implica maggiori dimensioni e massa del reattore: esistono dei valori limite di massa, dimensioni delle particelle in relazione alla velocità del fluido, e dimensioni del reattore che devono essere rispettati nel caso dei letti a fluido bollente, per cui la durata della fase di riduzione non può essere scelta a piacere.

È opportuno notare che si può scambiare un elevato valore di purezza del flusso di CO<sub>2</sub> con la sua efficienza di cattura: infatti si può ritardare di pochi attimi il momento di scambio del flusso in uscita in corrispondenza del cambio di fase nel reattore, permettendo una maggior cattura della CO<sub>2</sub> a scapito della purezza del suo flusso, che contiene maggiori elementi estranei provenienti dall'inizio della fase successiva.

Un ultimo limite sulla costruzione del reattore è dovuto alle perdite di carico a cavallo di questo, che sono da contenere nella fase di ossidazione per mantenere un'elevata pressione del flusso entrante in turbina, e nella fase di riduzione per ottenere un miglior recupero di calore nel ciclo a vapore e un minor lavoro di compressione della CO<sub>2</sub>, che si trova quindi già a pressioni più elevate.

Per contenere i Δp si può scegliere di operare con particelle di diametro maggiore oppure con minore altezza della fase densa all'interno del reattore, purché si rimanga entro i limiti previsti per i letti a fluido bollente.

Nel prossimo paragrafo vengono esposte le equazioni che determinano tali limiti, oltre al procedimento utilizzato per effettuare il dimensionamento dei reattori.

# 5.2. Metodi di dimensionamento

Prima di introdurre i calcoli di dimensionamento del reattore, è opportuno soffermarsi sulla configurazione a letto bollente: si tratta di un particolare tipo di reattore, in cui un letto di materiale sciolto poggia su un piatto poroso che permette una distribuzione uniforme del flusso di gas che lo attraversa, passando nei canali irregolari che si formano tra le particelle di solido.

Con un incremento di velocità del flusso, aumentano le perdite di carico a cavallo del reattore, fino al raggiungimento di una velocità critica, per cui il  $\Delta p$  eguaglia il peso del letto per unità di sezione, e il letto si fluidizza, ovvero si crea un moto di particelle interno al reattore con un continuo rimescolamento; tale velocità critica è definita "velocità di minima fluidizzazione" ( $v_{mf}$ ).

Aumentando ulteriormente la velocità, le perdite di carico rimangono costanti, mentre cresce il grado di vuoto interno al reattore, per cui l'intero letto si espande, incrementando l'altezza della sua fase densa.

Si arriva infine ad un altro valore critico di velocità, per cui le forze di attrito causano un trascinamento delle particelle nel flusso, tendendo a farle uscire dal reattore: questo



valore è detto "velocità terminale" e corrisponde alla velocità che la particella acquisterebbe in caso di caduta libera nel fluido in quiete utilizzato nel reattore.

Figura 5.2: Funzionamento dei letti a fluido bollente – BFB Altezza e perdite di carico attraverso il letto in transizione da fisso a fluidizzato

Per garantire il corretto funzionamento del letto a fluido bollente è perciò necessario che le velocità nel reattore siano sempre comprese tra questi due valori limite, in modo che il letto rimanga fluidizzato e non vi sia perdita di solidi per effetto del trascinamento del flusso di gas.

I valori delle velocità di minima fluidizzazione e di quella terminale non sono univoci, ma dipendono dalle caratteristiche dei solidi e del fluido presenti nel reattore, e dalla dimensioni delle particelle al suo interno; è perciò necessario trovare correlazioni che, una volta scelte le caratteristiche dei solidi nel letto, rendano possibile ricavare i valori limite delle velocità in modo da stabilire quella da tenere all'interno del reattore.

La velocità del fluido è definita tramite l'applicazione dell'equazione di continuità nel reattore, scegliendo come area la sua sezione trasversale:

5.1. 
$$v_f = \frac{G_f}{\rho_f A_b}$$

Le particelle sono assunte di forma sferica, per cui la loro dimensione caratteristica è definita dal diametro equivalente.

Il metodo più semplice per stabilire il regime di fluidizzazione del letto una volta scelta la velocità del fluido al suo interno consiste nell'utilizzo di diagrammi, primo tra tutti quello di Grace, che correlano tra loro i valori delle grandezze caratteristiche del reattore.



U = velocità del fluido  $\rho_f$  = densità del fluido  $\rho_p$  = densità particelle  $\mu$  = viscosità del fluido  $d_p$  = diametro particella g = accelerazione di gravità  $U_{mf}$  = velocità di minima fluidizzazione  $U_t$  = velocità terminale

Figura 5.3: Diagramma di Grace

Il diagramma di Grace lega le principali caratteristiche dei solidi e dei fluidi presenti nel reattore tramite due grandezze adimensionali, da cui si ricava la posizione del letto in esame all'interno del diagramma; questo è diviso in zone che corrispondono ai diversi tipi di fluidizzazione, per cui è subito evidente quale di questi si verrà a creare nel letto.

Per un calcolo più preciso, è tuttavia consigliabile l'utilizzo di correlazioni semi-empiriche, per mezzo delle quali si può stabilire esattamente i valori delle velocità limite per i letti a fluido bollente, e quindi ricavare le rimanenti caratteristiche dei reattori in esame; i diagrammi sopra descritti possono essere utilizzati per confermare i valori trovati e stabilire nello specifico che regime di moto si ottiene nel sistema.

In questo lavoro, si sceglie di effettuare un'analisi parametrica, in quanto sono molte le variabili presenti e pertanto un'ottimizzazione basata su una sola di esse non risulterebbe

molto significativa, mentre si è preferito offrire alcuni valori che offrano una panoramica generale sull'andamento delle varie grandezze e la loro influenza sulle altre.

Per ogni caso di dimensionamento scelto vengono definiti per ipotesi il diametro delle particelle di solido presenti nel reattore e la durata della fase di riduzione, che risulta essere quella critica in quanto molto minore di quelle di ossidazione e heat removal; sono inoltre disponibili i valori delle portate massiche di aria e combustibile che attraversano il reattore dai risultati delle simulazioni riportati nel capitolo precedente.

Partendo dalla quantità di solidi reagenti nell'unità di tempo nella fase di riduzione, anch'essa ricavabile direttamente dai dati disponibili dalle simulazioni in quanto corrispondente alla portata di solidi che circola tra i due reattori nello schema utilizzato, e dalla durata caratteristica scelta di questa fase, è possibile ricavare la quantità di solidi contenuta nel reattore; infatti:

5.2. 
$$M_{solidi} = G_{solidi} * t_{fase}$$

Questo valore è anche ricavabile partendo dal numero di moli di O<sub>2</sub> trasportate dall'oxygen carrier, purché siano noti anche il grado di conversione dei solidi e la percentuale di inerte presente nelle particelle.

Conoscendo il peso specifico delle particelle di solido, è possibile a questo punto ricavare il volume occupato dai solidi nel letto:

5.3. 
$$V_{letto} = \frac{M_{solidi}}{\rho_p * (1 - \varepsilon)}$$

dove  $\varepsilon$  è il grado di vuoto interno al reattore, definito come il rapporto tra il volume vuoto nella fase densa del letto e il suo volume totale. Questo rapporto è nel caso di letti fluidizzati dipendente dalla velocità del fluido, perché il volume non occupato dal solido aumenta una volta raggiunta la velocità di minima fluidizzazione, per contrastare l'altrimenti inevitabile aumento di perdite di carico.

Per i letti a fluido bollente stazionari, ovvero senza trascinamento delle particelle, il valore di  $\epsilon$  è sempre compreso tra 0,6 – 0,7 , per cui per semplicità viene assunto costante ad un valore intermedio per tutta la trattazione.

I reattori per processi di questo genere sono di forma cilindrica, quindi valgono le seguenti relazioni che legano le loro dimensioni spaziali:

5.4. 
$$V = A * H = \frac{\pi D^2}{4} * H$$

Siccome la portata di combustibile nella fase di riduzione è notevolmente inferiore alla portata di aria nelle altre fasi, per minimizzare il numero di reattori è opportuno che nella fase di riduzione si operi con velocità del fluido poco superiori a quella di minima fluidizzazione, mentre in ossidazione ed heat removal le velocità siano poco minori a quella terminale.

Nelle condizioni di minima fluidizzazione, è valida la seguente relazione:

5.5. 
$$\Delta p * A_{reatt} = M_{sol} * g$$

Per calcolare le perdite di carico all'interno di letti si utilizza un'equazione semi-empirica, valida per praticamente tutti i tipi di materiali utilizzati e regimi di moto del fluido, che prende nome di "equazione di Ergun":

5.6. 
$$\frac{\Delta p}{H} = \frac{150 (1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu_f v_f}{(\varphi_s d_p)^2} + \frac{1.75 (1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_f v_f^2}{\varphi_s d_p}$$

dove  $\varphi_s$  è il coefficiente di sfericità delle particelle, assunto unitario nella trattazione; i valori di densità e viscosità, poiché i fluidi sono soggetti ad elevate differenze di temperatura, vengono presi ad una temperatura intermedia tra quella minima e quella massima.

Nelle condizioni di minima fluidizzazione,  $v_f$  corrisponde a  $v_{mf}$ , e l'equazione 5.5 può essere riscritta come:

5.7. 
$$\Delta p * A_{reatt} = \frac{\Delta p}{H} * HA = \frac{\Delta p}{H} * V_{letto} = M_{sol} * g$$

Si ottiene un'equazione di secondo grado nella sola incognita di  $v_{mf}$ , la cui soluzione permette di ricavare quindi la velocità di minima fluidizzazione per la fase di riduzione.

Il reattore verrà operato ad una velocità poco superiore a quella ricavata, per essere sicuri di ottenere il regime di fluidizzazione tipico dei letti a fluido bollente.

Conoscendo inoltre la portata di combustibile, dall'equazione di continuità 5.1 si ricava la sezione del reattore, e dalla 5.4 la corrispondente altezza della fase densa.

A questo punto, avendo ricavato le dimensioni del reattore, si possono fare calcoli sulla fase di ossidazione e heat removal in modo da determinare il numero di reattori; come accennato sopra, è conveniente che il reattore operi a velocità vicine a quella terminale, in modo da ridurre il numero di reattori senza avere trascinamento di solidi a valle, per cui si deve ricavare il valore della velocità terminale per le particelle in esame: sono presenti in letteratura alcune correlazioni utili a questo scopo, che si basano sui gruppi adimensionali di Reynolds e di Archimede:

5.8. Numero di Reynolds  $Re_D = \frac{\rho v D}{\mu}$ 

5.9. Numero di Archimede 
$$Ar = d_p^3 \left( \frac{\rho_f(\rho_p - \rho_f)g}{\mu^2} \right)$$

Esistono diverse correlazioni in base al valore del numero di Reynolds, che indica quale regime di moto del fluido si viene a creare intorno alla particella: in questa trattazione si ottengono sempre valori che corrispondono al regime di transizione da moto laminare a pienamente turbolento (2 < Re < 500), per cui la correlazione utilizzata consiste in:

5.10. 
$$Re_t = 0.153Ar^{0.714}$$
  
con  $36 < Ar < 83000$ 

 $Re_t$  è il numero di Reynolds associato alla velocità terminale delle particelle e avendo a disposizione tutti i valori delle grandezze termodinamiche dell'aria, tramite la definizione 5.8 si può ricavare il valore della velocità terminale in fase di ossidazione.

Scelta quindi una velocità leggermente minore a questo valore limite per garantire che non avvenga il trascinamento delle particelle di solido, si può trovare la portata di aria fluente in ogni reattore con l'equazione di continuità 5.1, e dividere la portata totale di aria per questo valore e arrotondarlo all'intero successivo, in modo da trovare il numero di reattori in fase di ossidazione e rimozione di calore.

5.11. 
$$n^{\circ}reatt = \frac{G_{air OX + HR}}{G_{air REATT}}$$

Il numero complessivo di reattori sarà questo valore ottenuto più uno, quello in fase di riduzione.

Si possono ora calcolare i valori di U\* e d\* per le diverse fasi, in modo da avere una conferma grafica per mezzo del diagramma di Grace che il regime di fluidizzazione interno ai reattori corrisponda a quello del letto a fluido bollente.

Infine, vengono calcolate le perdite di carico a cavallo del reattore per mezzo della formula di Ergun nelle condizioni di minima fluidizzazione, che si mantengono costanti nei letti a fluido bollente.

# 5.3. Dimensionamento dei reattori con nichel

In questo paragrafo vengono presentati i risultati dell'analisi parametrica sul dimensionamento dei reattori contenenti gli ossidi di nichel.

Considerando che la tecnologia di GSC si trova nelle prime fasi di studio, non sono disponibili molti dati da assumere come riferimento, tuttavia è evidente sulla base di semplici considerazioni tecnico – economiche come ci si debba orientare verso la massima riduzione del numero di reattori e delle loro dimensioni, per contenere costi ed ingombri, e verso le massime durate possibili delle fasi con perdite di carico contenute, in modo da massimizzare le prestazioni e l'efficienza di cattura dell'impianto.

L'analisi qui effettuata si basa sulla fattibilità e sulle prestazioni dell'impianto: viene ipotizzata una durata caratteristica della fase di riduzione sufficientemente lunga, e per diverse dimensioni delle particelle di solido viene ricavato il numero minimo realizzabile totale di reattori, compatibilmente con i limiti sulle loro dimensioni imposti dalla tecnologia attuale.

In seguito sono riportati i risultati per alcuni casi significativi:

		No ricircolo				
NICHEL		Caso 1.1	Caso 1.2	Caso 1.3	Caso 1.4	
G air reactor	[kg/s]	900,83	900,83	900,83	900,83	
G fuel reactor	[kg/s]	18	18	18	18	
G solidi reagenti	[kg/s]	5704	5704	5704	5704	
t fase riduzione	[s]	40	40	40	40	
diamatra particolla	[m]	0,0001	0,00015	0,0002	0,00025	
diametro particelle	[µm]	100	150	200	250	
ε	[-]	0,65	0,65	0,65	0,65	
M solidi	[kg]	228160	228160	228160	228160	
V tot	[m^3]	162,705	162,705	162,705	162,705	
v mf FR	[m/s]	0,082	0,165	0,251	0,330	
v FR	[m/s]	0,14	0,17	0,26	0,34	
A reatt	[m^2]	22,954	18,903	12,360	9,452	
D reatt	[m]	5,406	4,906	3,967	3,469	
H fase densa	[m]	7,088	8,607	13,164	17,215	
d* FR	[-]	7,365	11,047	14,729	18,412	
u* FR	[-]	0,454	0,551	0,843	1,102	
v mf AR	[m/s]	0,045	0,097	0,160	0,227	
Re D	[-]	4,900	11,474	21,838	35,697	
Ar	[-]	134,42	453,66	1075,34	2100,27	
Re term	[-]	5,06	12,07	22,35	36,04	

#### Tabella 5.1: dimensionamento reattori nella configurazione senza ricircolo

vtAR	[m/s]	0,348	0,553	0,769	0,992
v AR	[m/s]	0,337	0,526	0,751	0,982
d* AR	[-]	5,123	7,684	10,245	12,806
u* AR	[-]	0,956	1,493	2,132	2,787
n° reattori	[-]	19	15	16	16
Δp reattori	[bar]	0,975	1,184	1,811	2,368

Tabella 5.2: dimensionamento dei reattori nella configurazione con ricircolo pari a 22 kg/s

NICHEL		Ricircolo 1				
NICHEL		Caso 2.1	Caso 2.2	Caso 2.3	Caso 2.4	
G air reactor	[kg/s]	872,67	872,67	872,67	872,67	
G fuel reactor	[kg/s]	40	40	40	40	
G solidi reagenti	[kg/s]	5704	5704	5704	5704	
t fase riduzione	[s]	40	40	40	40	
diametro particelle	[m]	0,0002	0,00025	0,0003	0,00035	
	[µm]	200	250	300	350	
ε	[-]	0,65	0,65	0,65	0,65	
M solidi	[kg]	228160	228160	228160	228160	
V tot	[m^3]	162,705	162,705	162,705	162,705	
v mf FR	[m/s]	0,215	0,292	0,364	0,489	
v FR	[m/s]	0,3	0,3	0,37	0,5	
A reatt	[m^2]	23,265	23,265	18,864	13,959	
D reatt	[m]	5,443	5,443	4,901	4,216	
H fase densa	[m]	6,993	6,993	8,625	11,656	
d* FR	[-]	12,598	15,747	18,897	25,196	
u* FR	[-]	0,910	0,910	1,122	1,516	
v mf AR	[m/s]	0,163	0,231	0,296	0,416	
Re D	[-]	21,657	36,095	53,420	96,252	
Ar	[-]	1135,77	2218,30	3833,22	9086,14	
Re term	[-]	23,24	37,48	55,38	102,56	
v t AR	[m/s]	0,778	1,004	1,236	1,716	
v AR	[m/s]	0,725	0,967	1,192	1,611	
d* AR	[-]	10,433	13,042	15,650	20,867	
u* AR	[-]	2,076	2,768	3,413	4,613	
n° reattori	[-]	9	7	7	7	
Δp reattori	[bar]	0,962	0,962	1,187	1,603	

NICHEL		Ricircolo 2				
NICHEL		Caso 3.1	Caso 3.2	Caso 3.3	Caso 3.4	
G air reactor	[kg/s]	859,43	859,43	859,43	859,43	
G fuel reactor	[kg/s]	50	50	50	50	
G solidi reagenti	[kg/s]	5704	5704	5704	5704	
t fase riduzione	[s]	40	40	40	40	
diamotro particollo	[m]	0,00025	0,0003	0,00035	0,0004	
	[µm]	250	300	350	400	
ε	[-]	0,65	0,65	0,65	0,65	
M solidi	[kg]	228160	228160	228160	228160	
V tot	[m^3]	162,705	162,705	162,705	162,705	
v mf FR	[m/s]	0,293	0,365	0,430	0,490	
v FR	[m/s]	0,37	0,37	0,44	0,5	
A reatt	[m^2]	23,729	23,729	19,954	17,559	
D reatt	[m]	5,497	5,497	5,040	4,728	
H fase densa	[m]	6,857	6,857	8,154	9,266	
d* FR	[-]	15,714	18,857	22,000	25,143	
u* FR	[-]	1,117	1,117	1,329	1,510	
v mf AR	[m/s]	0,231	0,296	0,358	0,416	
Re D	[-]	34,853	50,188	69,630	90,429	
Ar	[-]	2218,30	3833,22	6087,01	9086,14	
Re term	[-]	37,48	55,38	77,05	102,56	
v t AR	[m/s]	1,004	1,236	1,474	1,716	
v AR	[m/s]	0,933	1,120	1,332	1,513	
d* AR	[-]	13,042	15,650	18,259	20,867	
u* AR	[-]	2,672	3,207	3,814	4,334	
n° reattori	[-]	7	6	6	6	
Δp reattori	[bar]	0,943	0,943	1,122	1,275	

Tabella 5.3: dimensionamento dei reattori nella configurazione con ricircolo pari a 32 kg/s

Analizzando questi dati, si possono notare alcune caratteristiche :

- il rapporto tra velocità di minima fluidizzazione in riduzione e velocità terminale in ossidazione è poco superiore di 1 : 3, consentendo quindi un'elevata variazione di portata tra le due fasi, che aiuta a diminuire il numero di reattori;
- il numero di reattori diminuisce aumentando la portata di ricircolo;

- non si possono tenere velocità prossime a quella di minima fluidizzazione nel caso di particelle troppo fini perché si ottengono diametri dei reattori troppo elevati;
- l'andamento del numero di reattori nei casi senza ricircolo presenta un minimo per valori di diametro particelle compresi tra 100 e 150 μm; ciò non avviene nei casi con ricircolo, dove utilizzare particelle di maggior dimensione permette di ridurre il numero di reattori, fino ad ottenere altezze della fase densa inaccettabili.

I risultati ottenuti nei casi riportati precedentemente aiutano a delineare un dimensionamento ottimale per le configurazioni con e senza ricircolo, che massimizzi il tempo della fase di riduzione, rispettando i vincoli di realizzazione dei reattori (larghezza non superiore a 5,5 m e altezza della fase densa intorno a 10 m).

Nella tabella che segue vengono riassunti i valori ottimali per le configurazioni considerate.

valori ottimali		no ricirc	ricirc 1	ricirc 2
t fase riduzione	[s]	60	60	60
diametro particelle	[µm]	130	250	300
v FR	[m/s]	0,14	0,3	0,37
D reatt	[m]	5,41	5,44	5,50
H fase densa	[m]	10,63	10,49	10,29
v AR	[m/s]	0,467	0,967	1,120
n° reattori	[-]	14	7	6
Δp reattori	[bar]	1,46	1,44	1,42

Le tre configurazioni si equivalgono per tempo di fase e perdite di carico nei reattori, per cui le prestazioni ottenute, che dipendono solamente da questi parametri del reattore, sono molto simili in tutti i casi ottimali.

La scelta dovrà essere allora guidata da motivi economici, il che non è lo scopo di questa trattazione; si può però aggiungere che le dimensioni dei reattori sono molto simili, e nel caso in cui si utilizzi un ricircolo il loro numero diminuisce notevolmente, diminuendo i costi di realizzazione dell'impianto, a scapito del rendimento, che registra una diminuzione, come evidenziato nel capitolo precedente.

Inoltre, è possibile ridurre le perdite di carico a cavallo del reattore semplicemente diminuendo la quantità di solido nei reattori, ovvero riducendo la durata delle fasi: in questo caso si aumentano le prestazioni dell'impianto di generazione, peggiorando l'efficienza di cattura, ed è da valutare quale di queste due caratteristiche abbia maggiore influenza sui costi complessivi dell'impianto.
#### 5.4. Dimensionamento dei reattori con ilmenite

Come per il dimensionamento dei reattori contenenti ossidi di nichel, viene effettuata un'analisi simile nel caso di utilizzo di ilmenite come oxygen carrier.

Nella tabella seguente sono riportati i risultati di alcuni casi significativi:

			No ric	No ricircolo	
ILIVIEINITE		Caso 1.1	Caso 1.2	Caso 1.3	Caso 1.4
G air reactor	[kg/s]	910,66	910,66	910,66	910,66
G fuel reactor	[kg/s]	18	18	18	18
G solidi reagenti	[kg/s]	7485,1	7485,1	7485,1	7485,1
t fase riduzione	[s]	40	40	40	30
diametro particelle	[m]	0,0001	0,00015	0,0002	0,00015
	[µm]	100	150	200	150
ε	[-]	0,65	0,65	0,65	0,65
M solidi	[kg]	299404	299404	299404	224553
V tot	[m^3]	200,2861	200,2861	200,2861	150,2146
v mf FR	[m/s]	0,087	0,174	0,263	0,174
v FR	[m/s]	0,14	0,18	0,28	0,18
A reatt	[m^2]	22,95	17,85	11,48	17,85
D reatt	[m]	5,41	4,77	3,82	4,77
H fase densa	[m]	8,73	11,22	17,45	8,41
d* FR	[-]	7,52	11,27	15,03	11,27
u* FR	[-]	0,44	0,57	0,89	0,57
v mf AR	[m/s]	0,048	0,103	0,169	0,103
Re D	[-]	4,95	11,46	22,29	11,46
Ar	[-]	138	467	1107	467
Re term	[-]	5,17	12,32	22,81	12,32
v t AR	[m/s]	0,356	0,565	0,785	0,565
v AR	[m/s]	0,341	0,526	0,767	0,526
d* AR	[-]	5,17	7,76	10,34	7,76
u* AR	[-]	0,96	1,48	2,15	1,48
n° reattori	[-]	19	16	17	16
Δp reattori	[bar]	1,280	1,645	2,559	1,234

Tabella 5.5: dimensionamento reattori nella configurazione senza ricircolo

			Riciro	Ricircolo 1			
ILIVIEINITE		Caso 2.1	Caso 2.1 Caso 2.2 Caso 2.3 Caso 2.4				
G air reactor	[kg/s]	881,55	881,55	881,55	881,55		
G fuel reactor	[kg/s]	40	40	40	40		
G solidi reagenti	[kg/s]	7485,1	7485,1	7485,1	7485,1		
t fase riduzione	[s]	40	40	40	40		
diametro narticelle	[m]	0,0002	0,00025	0,0003	0,0004		
	[µm]	200	250	300	400		
3	[-]	0,65	0,65	0,65	0,65		
M solidi	[kg]	299404	299404	299404	299404		
V tot	[m^3]	200,2861	200,2861	200,2861	200,2861		
v mf FR	[m/s]	0,227	0,307	0,381	0,509		
v FR	[m/s]	0,3	0,32	0,39	0,52		
A reatt	[m^2]	23,27	21,81	17,90	13,42		
D reatt	[m]	5,44	5,27	4,77	4,13		
H fase densa	[m]	8,61	9,18	11,19	14,92		
d* FR	[-]	12,87	16,09	19,30	25,74		
u* FR	[-]	0,89	0,95	1,16	1,54		
v mf AR	[m/s]	0,169	0,239	0,307	0,430		
Re D	[-]	21,29	32,44	47,44	98,39		
Ar	[-]	1107	2162	3735	8854		
Re term	[-]	22,81	36,79	54,37	100,68		
v t AR	[m/s]	0,785	1,012	1,247	1,732		
v AR	[m/s]	0,732	0,893	1,088	1,692		
d* AR	[-]	10,34	12,93	15,52	20,69		
u* AR	[-]	2,06	2,51	3,06	4,76		
n° reattori	[-]	9	8	8	7		
Δp reattori	[bar]	1,262	1,347	1,641	2,188		

Tabella 5.6: dimensionamento dei reattori nella configurazione con ricircolo pari a 22 kg/s

Tabella 5.7: dimensionamento dei reattori nella configurazione con ricircolo pari a 32 kg/s

ILMENITE		Ricircolo 2			
		Caso 3.1	Caso 3.2	Caso 3.3	Caso 3.4
G air reactor	[kg/s]	868,33	868,33	868,33	868,33
G fuel reactor	[kg/s]	50	50	50	50
G solidi reagenti	[kg/s]	7485,1	7485,1	7485,1	7485,1
t fase riduzione	[s]	40	40	40	40
diamotro particollo	[m]	0,00025	0,0003	0,0004	0,00065
ulametro particelle	[µm]	250	300	400	650

ε	[-]	0,65	0,65	0,65	0,65
M solidi	[kg]	299404	299404	299404	299404
V tot	[m^3]	200,2861	200,2861	200,2861	200,2861
v mf FR	[m/s]	0,307	0,381	0,509	0,751
v FR	[m/s]	0,37	0,39	0,52	0,76
A reatt	[m^2]	23,58	22,37	16,78	11,48
D reatt	[m]	5,48	5,34	4,62	3,82
H fase densa	[m]	8,49	8,95	11,94	17,45
d* FR	[-]	16,09	19,30	25,74	41,83
u* FR	[-]	1,10	1,16	1,54	2,26
v mf AR	[m/s]	0,239	0,307	0,430	0,669
Re D	[-]	34,48	52,34	93,04	276,22
Ar	[-]	2162	3735	8854	37992
Re term	[-]	36,79	54,37	100,68	284,84
v t AR	[m/s]	1,012	1,247	1,732	3,015
v AR	[m/s]	0,949	1,200	1,600	2,924
d* AR	[-]	12,93	15,52	20,69	33,62
u* AR	[-]	2,67	3,37	4,50	8,22
n° reattori	[-]	7	6	6	5
Δp reattori	[bar]	1,246	1,313	1,751	2,559

Si ritrovano le stesse caratteristiche evidenziate nel caso dell'impiego degli ossidi di nichel, la differenza principale consiste nella maggior quantità di materiale presente. Anche in questo caso vengono trovati i valori ottimali per il dimensionamento:

valori ottimali		no ricirc	ricirc 1	ricirc 2
t fase riduzione	[s]	50	50	50
diametro particelle	[µm]	130	230	280
v FR	[m/s]	0,14	0,3	0,37
D reatt	[m]	5,406	5,443	5,479
H fase densa	[m]	10,91	10,76	10,61
v AR	[m/s]	0,438	0,836	1,139
n° reattori	[-]	15	8	6
Δp reattori	[bar]	1,6	1,578	1,557

Tabella 5.8: dimensionamento ottimale per le tre configurazioni di impianto

Come nel caso del nichel, le 3 configurazioni si equivalgono e saranno pertanto le scelte economiche a determinarne l'impiego.

Si evidenzia però come, per la presenza di una maggiore massa di solidi, la durata delle fasi sia necessariamente minore a quella del caso con il nichel.

### 5.5. Confronti

L'analisi sul dimensionamento effettuata dimostra che è possibile l'impiego di nichel ed ilmenite come oxygen carrier in un sistema di GSC integrato in un ciclo combinato di grande taglia.

Nel capitolo 4 è stato mostrato come l'impiego di ilmenite porti vantaggi dal punto di vista della conversione del combustibile, permettendo di raggiungere rendimenti più elevati in tutte le configurazioni e maggiori efficienze di cattura.

I risultati trovati in questo capitolo mostrano invece come la scelta degli ossidi di nichel comporti alcuni vantaggi per la costruzione dei reattori, ovvero una riduzione del loro numero e delle loro dimensioni ed una durata della fase di riduzione tendenzialmente maggiore.

Il motivo alla base di questi vantaggi consiste nella minor quantità di solido nel reattore necessario per completare la fase di riduzione, a parità della sua durata e nelle ipotesi utilizzate per le simulazioni effettuate nei capitoli precedenti.

Nel caso si utilizzi ilmenite infatti, la minor capacità di trasporto di ossigeno implica che sia maggiore la quantità di solido che reagisce nell'unità di tempo, rispetto al solido formato da nichel e materiale inerte. Questo motivo, insieme al peso specifico dell'ilmenite leggermente superiore, costringe a mantenere un inventario di solidi più elevato oppure tempi di fase minori, e perciò rispettivamente maggiori problemi per la costruzione dei reattori o maggior problemi di gestione del sistema di valvole (switching più rapido) e peggiori efficienze di cattura.

Con entrambi gli oxygen carrier i reattori utilizzati sono di grandi dimensioni, per le elevate portate caratteristiche degli impianti di grande taglia: l'utilizzo del ricircolo riduce il numero di reattori ma introduce penalizzazioni di rendimento e maggiore complessità impiantistica, per cui dovrà essere valutato tramite analisi economiche quale sia la scelta costruttiva più conveniente.

### Conclusioni

Il sequestro della CO<sub>2</sub> da impianti di generazione di potenza alimentati a gas naturale risulta problematico e dispendioso: i sistemi di Chemical Looping Combustion costituiscono una valida possibilità per ottenere elevate efficienze di cattura in impianti di questo tipo, mantenendo le prestazioni a livelli competitivi con le tecnologie attuali.

Il sistema di reattori a letto fluido bollente, denominato "Gas Switching Combustion" (GSC), consente di ottenere ottimi risultati se impiegato all'interno dei cicli combinati, velocizzando i tempi di passaggio dagli studi teorici alle applicazioni pratiche negli impianti reali; ciò può avvenire grazie alle sue caratteristiche che consentono un ottimo funzionamento in condizioni di elevata pressione, insieme ad un eccellente miscelamento nel reattore che rende la temperatura al suo interno praticamente uniforme, annullando quindi i principali svantaggi delle configurazioni a letti fluidi con solidi circolanti e a letti fissi.

Inoltre, la semplicità impiantistica e la possibilità di evitare il ricircolo dei prodotti dei reattori rendono la tecnologia GSC adatta anche ad applicazioni in impianti di media taglia, oltre a quelli di grandi dimensioni.

I risultati ottenuti dalle simulazioni effettuate mostrano rendimenti molto elevati, superiori al 50 % in quasi tutte le configurazioni impiantistiche; il limite più evidente nelle prestazioni è costituito dalla bassa temperatura del flusso entrante in turbina, legato alla temperatura massima sopportabile dagli ossidi metallici.

L'analisi sul dimensionamento dei reattori evidenzia come sia possibile gestire il sistema attraverso l'impiego di più reattori in funzionamento parallelo: di questi, uno lavora in fase di riduzione, mentre tra i rimanenti, alimentati con aria, circa un quarto si trova in fase di ossidazione e i restanti tre quarti lavorano in fase di heat removal.

L'elevata differenza di portata tra combustibile ed aria costringe all'utilizzo di un elevato numero di reattori; tuttavia questo valore si riduce nel caso sia previsto un ricircolo dei gas uscenti dal reattore di riduzione, che introduce però un decadimento delle prestazioni globali dell'impianto di potenza.

Gli svantaggi in termini di prestazioni ed efficienza di cattura della CO<sub>2</sub> legati all'uso del nichel all'interno del sistema GSC sono bilanciati dalle minori dimensioni e dal minor numero dei reattori, rispetto ad un sistema in cui è l'ilmenite l'oxygen carrier.

I problemi principali legati alla realizzazione di un impianto di questo genere sono legati alla costruzione di reattori di grandi dimensioni con le caratteristiche di fluidizzazione richieste, già collaudati e ampiamente utilizzati però per altre applicazioni, e soprattutto all'affidabilità del sistema di valvole che permettono l'alternanza dei flussi in uscita dai reattori, sottoposte a flussi ad elevata temperatura e pressione.





La tecnologia GSC applicata in impianti a ciclo combinato permette quindi di ottenere elevate prestazioni di generazione di potenza e di cattura di  $CO_2$ , insieme a caratteristiche di realizzabilità più convenienti rispetto alle altre tecnologie di CLC: ulteriori studi devono essere effettuati, ma è evidente come il sistema di reattori esaminato impiegato all'interno di cicli combinati si inserisca tra le possibilità principali per impianti alimentati a gas naturale, in un'ottica di generazione di potenza con sequestro della  $CO_2$ .

# Lista delle figure

Figura 1.1: Fuel shares of electricity generation	.1
Figura 1.2: Andamento di temperatura e concentrazione di CO2 negli ultimi 450000 anni	3
Figura 1.3: Bilancio termico globale del pianeta	4
Figura 1.4: Emissioni globali di CO2 per settore	5
Figura 1.5: Schema generale di impianti con cattura post-combustione	.7
Figura 1.6: Schema generale di impianti con cattura tramite ossicombustione	7
Figura 1.7: Schema generale di impianti con cattura pre-combustione	.8
Figura 2.1: Schema dei flussi nei reattori di CLC ad ossidi circolanti	12
Figura 2.2: Schema di un ciclo combinato con CLC	13
Figura 2.3: Schema di reattori CLC a letti fluidi con ossidi circolanti1	5
Figura 2.4: (a) Schema di reattori CLC a letto fisso; (b) Profilo di temperatura interno al letto fisso	!7
Figura 2.5: Profili di temperatura e di concentrazione di O₂ all'interno di un reattore GSC funzione del tempo1	in 19
Figura 3.1: Schema della logica di calcolo del programma GS2	4
Figura 4.1: Rappresentazione dell'impianto a ciclo combinato con sistema GSC integrato2	8
Figura 4.2: Profilo di temperatura in uscita dal reattore in un ciclo ox-red	2

Figura 4.3: Schema di rappresentazione del sistema di reattori GSC per effettuare la simulazione tramite il software GS	3
Figura 4.4: Profilo di temperatura interna al reattore con i punti corrispondenti nello schema GS3:	5
Figura 4.5: schema di rappresentazione dell'impianto completo per effettuare la simulazione tramite il software GS37	7
Figura 4.6: Diagramma T-Q relativo al recupero di calore sui gas in uscita dal reattore in riduzione riferito allo schema di riferimento	3
Figura 4.7: Schema di rappresentazione dell'impianto con ricircolo per effettuare le simulazioni tramite il software GS39	ə
Figura 5.1: illustrazione del funzionamento di un gruppo di reattori di GSC per ottenere condizioni stazionarie del flusso complessivo in uscita	)
Figura 5.2: Funzionamento dei letti a fluido bollente – BFB. Altezza e perdite di carico attraverso il letto in transizione da fisso a fluidizzato52	2
Figura 5.3: Diagramma di Grace5	3
Figura 6.1: Riassunto dei valori principali ottenuti nello studio66	5

## Lista delle tabelle

Tabella 4.1: valori delle grandezze termodinamiche nei punti di interesse dell'impianto con nichel40
Tabella 4.2: prestazioni globali dell'impianto con nichel40
Tabella 4.3: valori delle grandezze termodinamiche principali nel sistema di GSC con nichel41
Tabella 4.4: composizione dei solidi nei reattori con nichel41
Tabella 4.5: composizione dei flussi principali dell'impianto con nichel42
Tabella 4.6: valori delle grandezze termodinamiche nei punti di interesse dell'impianto con ilmenite43
Tabella 4.7: prestazioni globali dell'impianto con ilmenite44
Tabella 4.8: valori delle grandezze termodinamiche principali nel sistema di GSC con ilmenite44
Tabella 4.9: composizione dei solidi nei reattori con ilmenite45
Tabella 4.10: composizione dei flussi principali dell'impianto con ilmenite45
Tabella 5.1: dimensionamento reattori nella configurazione senza ricircolo con nichel
Tabella 5.2: dimensionamento dei reattori nella configurazione con ricircolo pari a 22 kg/s con nichel58
Tabella 5.3: dimensionamento dei reattori nella configurazione con ricircolo pari a 32 kg/s con nichel59
Tabella 5.4: dimensionamento ottimale per le tre configurazioni di impianto con nichel60

Tabella 5.5: dimensionamento reattori nella configurazione senza ricircolo con
ilmenite61
Tabella 5.6: dimensionamento dei reattori nella configurazione con ricircolo pari a 22 kg/s
con ilmenite62
Tabella 5.7: dimensionamento dei reattori nella configurazione con ricircolo pari a 32 kg/s
con ilmenite62
Tabella 5.8: dimensionamento ottimale per le tre configurazioni di impianto con
ilmenite

### Acronimi e abbreviazioni

- CLC Chemical Looping Combustion
- GSC Gas Switching Combustion
- CCS Carbon Capture and Storage
- ASU Air Separation Unit
- HRSC Heat Recovery Steam Cycle
- GSC-CC Gas Switching Combustion integrated in Combined Cycle
- HP High Pressure
- MP Middle Pressure
- LP Low Pressure
- ECO Economizzatore
- EVA Evaporatore
- SH Surriscaldatore
- RH Ri-surriscaldatore
- TIT Total Inlet Temperature
- $\dot{n}$  portata molare
- G portata massica
- T Temperatura
- p Pressione
- P Potenza
- $v_{mf}$  Velocità di Minima Fluidizzazione

- $v_t$  Velocità Terminale
- $d_p$  Diametro Particelle
- t Durata
- V Volume
- A Area
- H Altezza

## **Riferimenti bibliografici**

- IEA "Global Action to Advance Carbon Capture and Storage Annex to Tracking Clean Energy Progress 2013"
- IEA "Key World Energy Statistics 2013"
- IEA STATISTICS "CO<sub>2</sub> Emission from Fuel Combustion Highlights", 2013 edition
- H.P. Hamers, M.C. Romano, V. Spallina, P. Chiesa, F. Gallucci, M. van Sint Annaland
  "Comparison on process efficiency for CLC of syngas operated in packed bed and fluidized bed reactors", 2014
- A. Zaabout, S. Cloete, S. T. Johansen, M. van Sint Annaland, F. Gallucci, S. Amini "Experimental Demonstration of a Novel Gas Switching Combustion Reactor for Power Production with Integrated CO<sub>2</sub> Capture", Industrial and Engineering Chemistry Research, 2013
- V. Spallina, M.C. Romano, P. Chiesa, G. Lozza "Integration of coal gasification and packed bed CLC process for high efficiency and near-zero emission power generation", 2013
- M. Ishida, H. Jin "A Novel Chemical-Looping Combustor without NOx Formation", Industrial and Engineering Chemistry Research, 1996
- V. Spallina, F. Gallucci, M. C. Romano, P. Chiesa, G. Lozza, M. van Sint Annaland "Investigation of heat management for CLC of syngas in packed bed reactors", Chemical Engineering Journal, 2013
- S. Consonni, G. Lozza, G. Pelliccia, S. Rossini, F. Saviano "Chemical Looping Combustion for Combined Cycles with CO2 Capture", ASME Turbo Expo 2004
- V. Spallina, M.C. Romano, P. Chiesa, F. Gallucci, M. van Sint Annaland, G. Lozza "Integration of coal gasification and packed bed CLC process for high efficiency and near-zero emission power generation", 2013

- K.S. Lim, J.X Zhu, J. R. Grace "Hydrodynamics of gas-solid fluidization", 2004
- M. Johansson, T. Mattisson, A. Lyngfelt, A. Abad "Using Continuous and Pulse Experiments to Compare two Promising Nickel-Based Oxygen Carriers for use in Chemical Looping Technologies", Fuel, volume 87, 2008
- B.M. Corbella, J.M. Palacios "Titania-supported iron oxide as oxygen carrier for chemical-looping combustion of methane", Fuel, volume 86, 2007
- H. Leion, A. Lyngfelt, M. Johansson, E. Jerndal, T. Mattisson "The use of Ilmenite as an Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion", Chemical Engineering Research and Design, volume 86, 2008