

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Corso di Laurea Magistrale in
Ingegneria Energetica



Design e simulazione di un impianto HAT-CCS
(Humid Air Turbine Carbon Capture & Storage)

Relatore: Prof. Paolo CHIESA

Tesi di Laurea Magistrale di:

Lorenzo COMINETTI
Matr. 801267

Anno Accademico 2013-2014

Ringraziamenti

Ringrazio il Professore Paolo Chiesa per essere stato sempre disponibile quando necessario e per avermi seguito con professionalità in questo lavoro. Ringrazio inoltre chiunque, magari solo per pochi minuti, mi abbia aiutato in questo progetto

Ringrazio tutti i colleghi che ho incontrato in questo percorso di vita e che hanno reso più leggero il cammino.

Ringrazio tutti i miei amici che, fuori dal Politecnico, mi hanno formato e fatto crescere con mille esperienze diverse.

Grazie a miei genitori che mi hanno sostenuto in tutti questi anni.

Infine grazie anche alla mia ragazza Giulia, che mi è sempre stata vicina in tutto il percorso, motivandomi e aiutandomi nei momenti di difficoltà!

Indice

CAPITOLO 1 CATTURA E SEQUESTRO DELLA CO₂	3
1.1 I GAS AD EFFETTO SERRA	3
1.2 TECNOLOGIE CCS	8
1.2.1 Cattura post-combustione	9
1.2.2 Cattura pre-combustione	10
1.2.3 Cattura con Ossi-combustione	13
1.2.4 Tecnologie innovative di cattura	14
1.2.5 Trasporto e stoccaggio	17
CAPITOLO 2 MEMBRANE POLIMERICHE	19
2.1 MODELLO FISICO DI FUNZIONAMENTO	20
2.1.1 Questione della differenza di pressione	21
2.1.2 Effetto delle condizioni del flusso alimentato	23
2.2 CONFIGURAZIONI DI MEMBRANE POLIMERICHE	24
2.3 DISPOSIZIONI DEL FLUSSO	26
2.4 SIMULAZIONE DELLA MEMBRANA	28
2.5 EFFETTI SULLA MEMBRANA AL VARIARE DEI PARAMETRI	31
CAPITOLO 3 CICLI HAT	35
3.1 INTRODUZIONE	35
3.2 I CICLI MISTI	35
3.3 CALIBRAZIONE GS	40
3.4 SIMULAZIONE CICLO HAT	42
3.5 CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE	45
CAPITOLO 4 IMPIANTO HAT-CCS	47
4.1 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO	47
4.2 SEZIONE CPU	50
4.3 SIMULAZIONE DELL'IMPIANTO E RISULTATI	53
4.4 ANALISI PARAMETRICHE	60
4.4.1 Variazione del β del compressore di ricircolo	60
4.4.2 Variazione della selettività delle membrane	61
4.5 CONFRONTI E CONCLUSIONI	62

CAPITOLO 5 IMPIANTI HAT-CCS <i>LOW EFFICIENCY</i>	65
5.1 IMPIANTO HAT-CCS <i>LOW EFFICIENCY</i> : PRIMO IMPIANTO	65
5.1.1 <i>Descrizione e simulazione d'impianto</i>	65
5.1.2 <i>Risultati e confronti</i>	68
5.2 IMPIANTO HAT-CCS <i>LOW EFFICIENCY</i> : SECONDO IMPIANTO	70
5.2.1 <i>Descrizione e simulazione d'impianto</i>	70
5.2.2 <i>Risultati e confronti</i>	71
CONCLUSIONI	75
BIBLIOGRAFIA	77

Elenco delle figure

Figura 1-1: Concentrazione CO ₂ dal 1958 ad oggi [2]	4
Figura 1-2: Andamento della temperatura media globale dal 1850 ad oggi [2]	5
Figura 1-3: Andamento produzione CO ₂ per regione dal 1971 ad oggi [3].....	5
Figura 1-4: Possibili scenari futuri [2]	6
Figura 1-5: Schema cattura post-combustione	10
Figura 1-6: Schema cattura pre-combustione	12
Figura 1-7: Schema cattura ossi-combustione	13
Figura 2-1: Funzionamento semplificato di una membrana selettiva [17].....	21
Figura 2-2: Esempio di una membrana tubolare [20]	24
Figura 2-3: Esempio di membrana a spirale avvolta [21].....	25
Figura 2-4: Esempio di membrana a fibra cava [22].....	25
Figura 2-5: Diverse disposizioni dei flussi.....	26
Figura 2-6: Differenze tra Cross-flow e Counter-flow [18].....	27
Figura 2-7: Confronto tra diverse configurazioni Counter-flow [18]	28
Figura 2-8: Schema logico codice Matlab [23]	30
Figura 2-9: Purezza di permeato e area di membrana al variare della selettività e del rapporto di compressione [19]	32
Figura 2-10: Purezza di permeato e area di membrana al variare dell'efficienza di cattura e della purezza della corrente di feed [19].....	33
Figura 3-1: Confronto tra un ciclo STIG e un ciclo semplice [24]	37
Figura 3-2: Confronto tra un ciclo IRC e un ciclo RWI [24]	38
Figura 3-3: Confronto tra ciclo HAT e ciclo RWI [24]	40
Figura 3-4: Schema d'impianto e punti termodinamici ciclo HAT	44
Figura 4-1: Schema d'impianto ciclo HAT-CCS.....	49
Figura 4-2: Schema d'impianto della sezione CPU a doppio flash [30].....	51
Figura 4-3: Schema d'impianto e punti termodinamici HAT-CCS.....	59
Figura 4-4: Andamento rendimento e area di membrana al variare del rapporto di compressione.....	60
Figura 4-5: Andamento rendimento e area di membrana al variare della selettività della membrana all'azoto	61
Figura 4-6: Ciclo combinato CCS tramite membrane polimeriche [31].....	63
Figura 5-1: Schema d'impianto e punti termodinamici HAT-CCS Low Efficiency 1 ...	67

Figura 5-2: Schema d'impianto e punti termodinamici HAT-CCS Low Efficiency 2.. 72

Elenco delle tabelle

Tabella 2-1: Parametri di simulazione e loro range [19].....	31
Tabella 3-1: Dati di targa RR Trent 60 DLE e simulazione GS.....	41
Tabella 3-2: Parametri di calibrazione di GS.....	41
Tabella 3-3: Valori relativi delle portate di raffreddamento.....	42
Tabella 3-4: Parametri di merito dell'impianto HAT	43
Tabella 4-1: Parametri di merito HAT-CCS	56
Tabella 4-2: Confronto tra ciclo HAT-CCS e Ciclo Combinato CCS	64
Tabella 5-1: Parametri di merito HAT-CCS Low Efficiency 1	68
Tabella 5-2: Confronto tra HAT-CCS LE 1 e CC-CCS LE.....	69
Tabella 5-3: Parametri di merito HAT-CCS Low Efficiency 2	71
Tabella 5-4: Confronto tra HAT-CCS LE 2 e CC-CCS LE	73

Sommario

Il costante incremento del fabbisogno mondiale di energia elettrica, soddisfatto principalmente tramite lo sfruttamento di fonti fossili, sta causando un effetto serra sempre crescente. Per risolvere questo problema globale, oltre a un piano che promuova efficienza energetica, fonti rinnovabili e un eventuale ritorno al nucleare, molti impianti con cattura e sequestro di CO₂ sono oggetto di ricerca.

Questa tesi si occupa di un sistema innovativo di cattura e sequestro dell'anidride carbonica, che prevede l'integrazione di membrane polimeriche, setacci molecolari che permettono di far permeare selettivamente alcune molecole, con un ciclo HAT, un'elaborazione di un ciclo Brayton con consistente immissione di acqua.

L'obiettivo principale è quello di valutare se la presenza di un punto termodinamico all'interno del ciclo HAT favorevole all'integrazione con membrane polimeriche possa portare a effettivi vantaggi rispetto a altre soluzioni già studiate.

Parole chiave : Cattura della CO₂, Membrane Polimeriche, Ciclo HAT

Abstract

The ceaseless increase of the global electricity demand, which is satisfied mainly through the exploitation of fossil fuels, is causing a bigger and bigger greenhouse effect. To solve this global problem, governs have to put their efforts in developing plants with capture and storage of CO₂, never forgetting to promote energy efficiency, renewable energy and possibly nuclear power.

This thesis deals with an innovative system for the capture and storage of carbon dioxide, which consists in the integration of polymeric membranes, that allows the separation of chosen molecules, and a HAT cycle, an elaboration of a Brayton cycle with remarkable addition of water.

The main objective is to assess whether the presence of a thermodynamic point within the cycle HAT favorable to the integration with the polymeric membranes can lead to real advantages compared to other solutions already investigated.

Key words : Carbon Capture, Polymeric Membrane, HAT cycle

Introduzione

Negli ultimi anni stiamo assistendo a uno sforzo sempre maggiore nella rimozione degli agenti inquinanti, ma anche nell'evitare che essi vengano creati, sia nel campo dei trasporti, sia nel campo della produzione di potenza elettrica. Tutto questo ha portato a un sensibile miglioramento nella qualità dell'aria, dell'acqua e del suolo.

Diverso discorso va fatto per la CO₂, che non può essere considerato un gas inquinante, in quanto non ha effetti nocivi diretti sull'uomo, anzi è fondamentale alla vita per via della fotosintesi clorofilliana; la CO₂ è invece considerata, a detta di molti esperti, il principale gas climalterante e responsabile di effetto serra e riscaldamento globale. Infatti l'anidride carbonica risulta trasparente nei confronti delle radiazioni solari, ma risulta opaca alle radiazioni infrarosse emesse della terra, trattenendone così parte del calore emesso. L'aumento della sua concentrazione va ad alterare un equilibrio stabile in centinaia di milioni di anni, incrementando la temperatura media globale.

La CO₂ ha inoltre un'altra peculiarità che la rende differente dai gas inquinanti: essa è un naturale prodotto della combustione, questo implica che, in primis, non si può evitare di formarla (come, ad esempio, con una combustione a bassa temperatura si evita la formazione di NO_x) ed inoltre viene prodotta in grandi quantità durante qualsiasi tipo di combustione; ciò implica che sequestrare e stoccare CO₂ dai fumi di una centrale di potenza elettrica abbia costi energetici, in termini di perdita di rendimento, ed economici enormi, limitando il diffondersi di tali tecnologie.

In questa tesi viene trattata una tecnica di cattura e sequestro della CO₂ innovativa, con ricircolo dei fumi e cattura post-combustione, basata sull'utilizzo di un ciclo HAT (*Humid Air Turbine*) e di membrane polimeriche, cercando di valutarne i pregi ed i difetti, confrontandola con altre soluzioni già studiate.

L'idea su cui si basa tale impianto è quella di sfruttare la presenza di un punto termodinamico favorevole per le membrane (alta pressione e bassa temperatura) presente nel ciclo HAT prima del saturatore.

Nel primo capitolo si tratta teoricamente il problema della CO₂ e degli altri gas climalteranti, parlando e classificando le tecniche di cattura e sequestro.

Nel secondo capitolo, anch'esso di carattere teorico, si parla delle membrane polimeriche selettive per la cattura di CO₂ e del codice Matlab utilizzato per modellarle.

Nel terzo capitolo viene descritto il ciclo HAT, un ciclo per la produzione di potenza basato su un'elaborazione molto spinta di un ciclo Joule-Brayton. Alla parte teorica si aggiunge la calibrazione di una turbina Rolls Royce.

Nel quarto capitolo viene descritta, qualitativamente e quantitativamente, l'impianto HAT-CCS, descrivendone i componenti e le prestazioni, confrontando i risultati con altre soluzioni.

Nel quinto capitolo vengono trattati due impianti simili al precedente, ma con alcune varianti, che li rendono meno efficienti dal punto di vista della cattura della CO₂, ma con costi economici ed energetici sicuramente inferiori.

Capitolo 1

Cattura e sequestro della CO₂

1.1 I gas ad effetto serra

L'anidride carbonica, nota a tutti anche con la sua formula chimica CO₂, a temperatura e a pressione ambiente si presenta come un gas incolore e inodore; la CO₂ non può in nessun modo considerarsi un gas inquinante, in quanto non tossica e non dannosa in maniera diretta all'ambiente, anzi la CO₂ è una sostanza fondamentale alla vita, in quanto fonte primaria per le piante per il processo di fotosintesi.

L'anidride carbonica è, tuttavia, la principale responsabile del cosiddetto effetto serra; l'anidride carbonica risulta essere infatti trasparente alle radiazioni solari, che l'attraversano senza problemi, ma è invece opaca alle radiazioni infrarosse, frequenze minori del campo del visibile, emesse dalla terra. Ogni oggetto infatti emette una radiazione, la cui frequenza è tanto maggiore quanto più è elevata la temperatura del corpo. Tale fenomeno è descritto dalla legge di Wien:

$$T \cdot \lambda_{max} = b \quad (1.1)$$

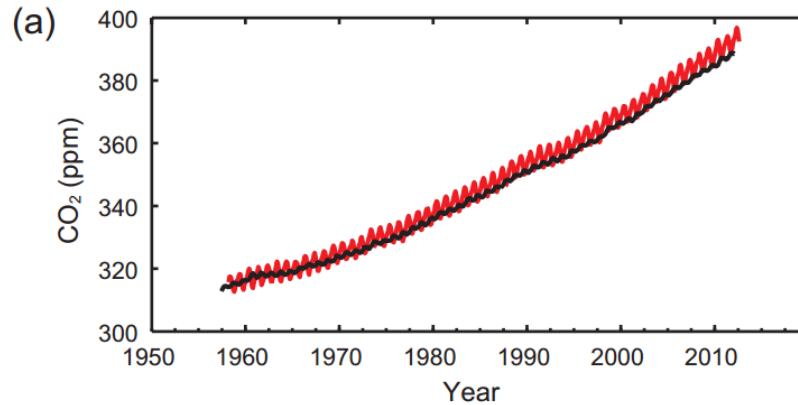
Dove T è la temperatura assoluta del corpo espressa in Kelvin, λ_{max} è la lunghezza d'onda espressa in metri per la quale è massima la radiazione emessa e b è una costante pari a 2.8977685e-3 m·K. La lunghezza d'onda, come noto, è inversamente proporzionale alla frequenza [1].

La terra, molto più fredda di una stella come il sole che emette principalmente nel campo del visibile, emette nell'infrarosso. Tali radiazioni sono schermate dall'anidride carbonica e da altri gas ad effetto serra. La loro presenza è fondamentale per l'uomo: si è calcolato che la temperatura media terrestre sarebbe inadatta alla vita senza tale effetto. Altri gas responsabili dell'effetto serra, ma presenti in atmosfera in concentrazione molto inferiori, sono il protossido d'azoto (N₂O), il vapore acqueo (H₂O), il metano (CH₄) e tutti i clorofluorocarburi (CFC) utilizzati in passato come fluidi frigoriferi.

Una certa concentrazione di CO₂ è necessaria alla vita dell'uomo sulla terra, tuttavia nel recente passato si è assistito ad un aumento vertiginoso di tale parametro (il valore pre rivoluzione industriale era 260, 280 ppm); da rilevazioni effettuate tramite carotaggio si è

potuto constatare con discreta sicurezza come nelle ultime centinaia di migliaia di anni la concentrazione dell'anidride carbonica sulla terra non sia mai salita sopra le 320 ppm; in Figura 1-1 è mostrata la situazione degli ultimi 50 anni.

Figura 1-1: Concentrazione CO₂ dal 1958 ad oggi [2]



L'andamento seghettato è dovuto all'alternarsi delle stagioni; d'estate l'emisfero boreale, molto più ricco di terra e quindi di vegetazione, è esposto per molte ore alla luce del sole e le piante effettuano in maniera più sostanziale la fotosintesi clorofilliana diminuendo il livello di anidride carbonica nell'aria. È evidente come tale valore sia in crescita ed abbia raggiunto valori mai toccati prima sulla terra, raggiungendo le 400ppm. Ciò è dovuto alla massiccia emissione dell'uomo di anidride carbonica, che ha alterato i delicati equilibri della terra.

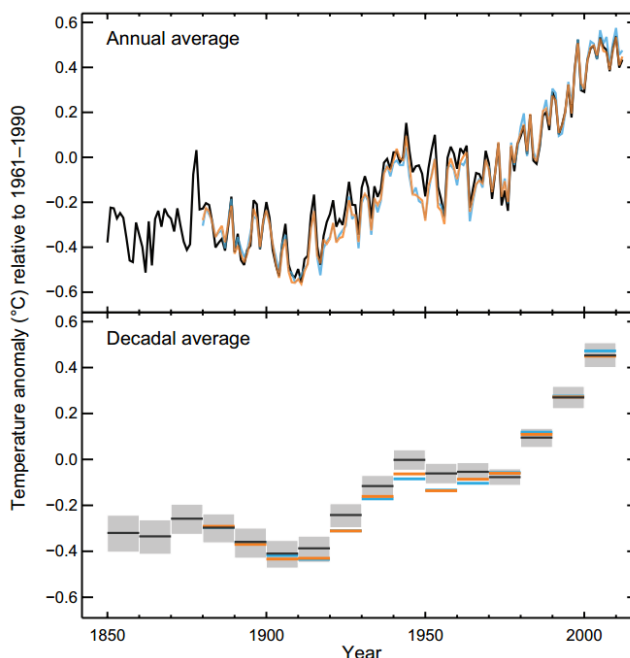
Maggiore concentrazione di anidride carbonica, implica dunque maggiore effetto serra. Ha questo fatto portato ad un effettivo aumento della temperatura media sulla terra?

L'andamento della temperatura (Figura 1-2) risulta essere dipendente da molti altri fattori: variazione dell'attività solare, eruzioni vulcaniche e altri fenomeni naturali, ma l'incremento di temperatura degli ultimi 60 anni è incontestabile e l'aumento di concentrazione di CO₂ dovuto alle attività antropiche ha sicuramente influito su questo andamento.

L'aumento della concentrazione di anidride carbonica ha inoltre effetti diretti sull'acidificazione delle acque, poiché gli oceani tendono a assorbire una quantità maggiore di CO₂, un gas tipicamente acido; altri effetti indiretti sono la distribuzione alterata delle precipitazioni piovose, causata da un diverso equilibrio mondiale, e lo scioglimento di ghiacciai polari e montani, che porta a una diminuzione della quantità di radiazioni solari riflesse e quindi acuiscono il problema del surriscaldamento globale.

Le emissioni di CO₂ sono legate principalmente al settore energetico: essendo l'anidride carbonica un naturale prodotto della combustione ed essendo la produzione di

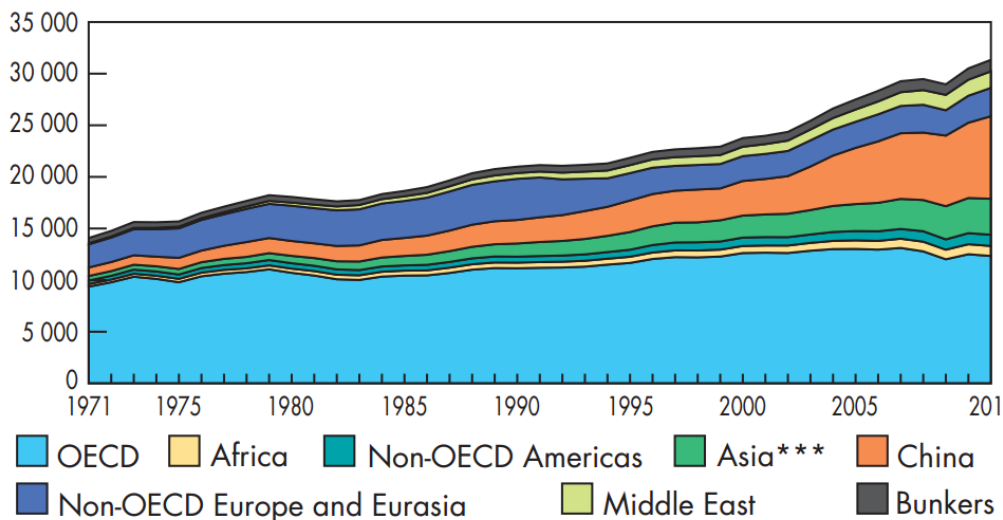
Figura 1-2: Andamento della temperatura media globale dal 1850 ad oggi [2]



energia (riferita anche al mondo dei trasporti) basata sulla combustione di combustibili fossili è abbastanza facile intuire come il crescente bisogno energetico della popolazione mondiale abbia portato a una produzione sempre maggiore di CO₂.

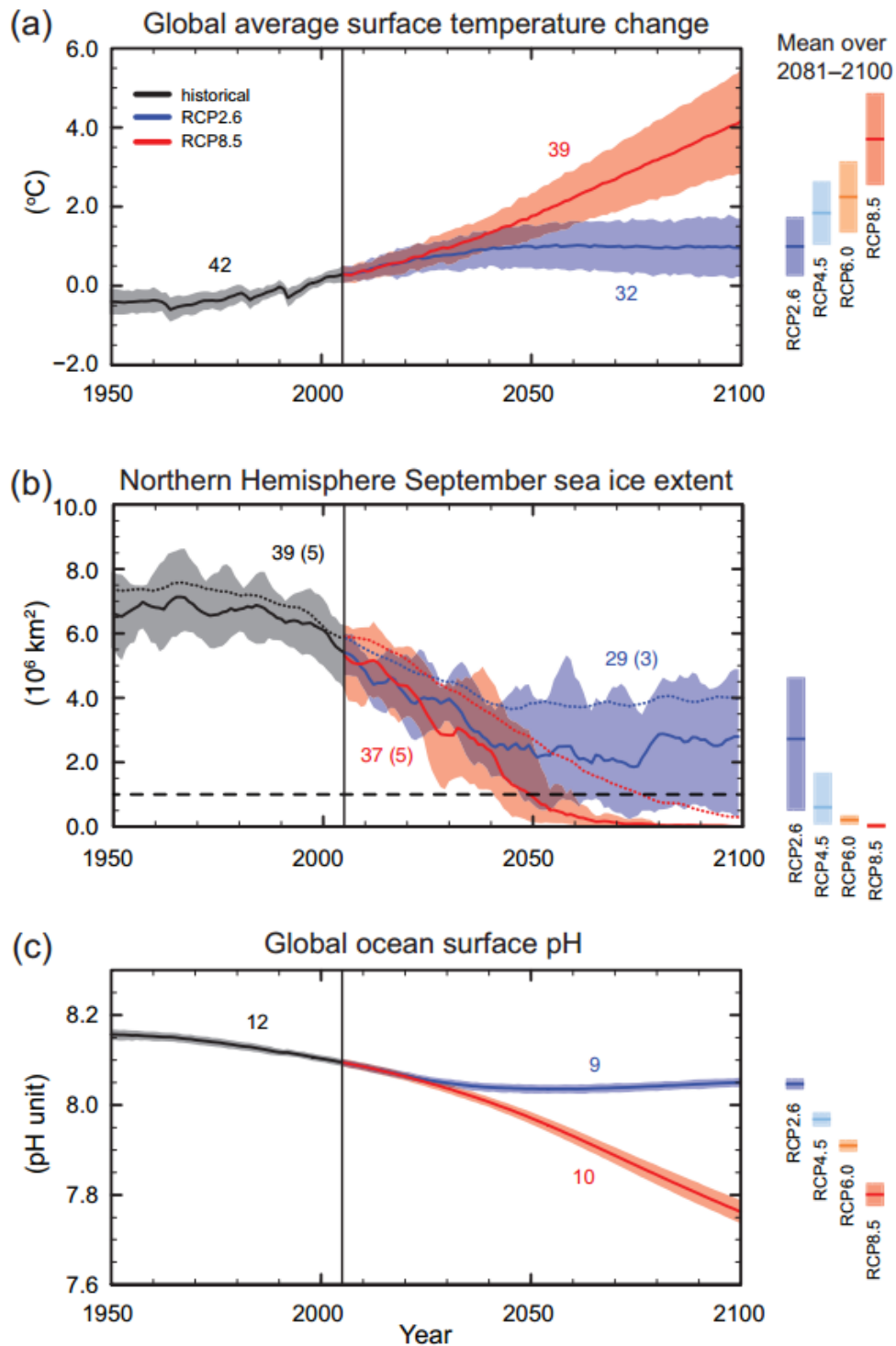
Figura 1-3: Andamento produzione CO₂ per regione dal 1971 ad oggi [3]

World* CO₂ emissions** from 1971 to 2011
by region (Mt of CO₂)



È normale, quindi, che paesi quali la Cina, con il loro enorme tasso di crescita (una nuova centrale a carbone da 600 MW a settimana), abbiano incrementato in maniera considerevole le loro emissioni. Ma tutto ciò è sostenibile? Possiamo continuare di questo passo?

Figura 1-4: Possibili scenari futuri [2]



In Figura 1-4 sono mostrati i possibili cambiamenti della temperatura globale, dell'estensione dei ghiacciai e del pH oceanico secondo diversi possibili scenari. Lo scenario descritto dalle curve rosse prevede che nessun provvedimento venga preso e tutto continui secondo i trend attuali, mentre la curva blu descrive lo scenario più roseo che si possa ad

ora immaginare, secondo il quale siano presi tutti i provvedimenti possibili allo scopo di ridurre le emissioni.

Qualora non vengano presi provvedimenti entro il 2100 gli esperti assicurano che il riscaldamento globale avrà innalzato la temperatura media di 4°C, sciolto tutti i ghiacciai e innalzato di metri il livello degli oceani, con danni non quantificabili per l'uomo e per il pianeta, condannando la situazione ambientale della terra ad un punto di non ritorno.

Di fronte a queste preoccupanti aspettative, la comunità internazionale si è impegnata a ridurre le emissioni globali di gas serra attraverso la sottoscrizione nel 1997 di un trattato, il celebre protocollo di Kyoto, cui hanno aderito più di 180 paesi. Esso prevede l'obbligo per i governi che l'hanno approvato di una riduzione delle emissioni di gas serra entro il 2012 (questa data è stata poi spostata al 2020, a seguito dell'accordo Doha) di almeno il 5% rispetto ai valori del 1990.

È entrato in vigore nel 2005 quando è stato ratificato da un numero paesi responsabili di almeno il 55% delle emissioni globali del 1990. Il protocollo prevede sanzioni per gli stati che non riescono a raggiungere gli obiettivi fissati, introducendo dei meccanismi flessibili che permettono di evitarle, come ad esempio l'*Emission trading system*, meccanismo che prevede la compravendita di diritti all'emissione: i paesi più virtuosi possono vendere la loro CO₂ non emessa ad altri paesi, che evitano così sanzioni. Quello che si vuole ottenere è un risultato globale: non è importante chi emette poco, è importante che il mondo intero globalmente emetta di meno.

Il settore energetico è sicuramente il più "colpito" dal protocollo di Kyoto, in quanto la produzione energetica è basata principalmente sulla combustione di combustibili fossili e quindi su una ingente emissione di CO₂. Esistono diverse opzioni per la riduzione delle emissioni all'interno del settore energetico:

- Aumentare in maniera rilevante la quota di energia prodotta da **fonti rinnovabili**; sebbene sembri la scelta più facilmente attuabile, va ricordato come le fonti rinnovabili siano spesso fonti aleatorie, che mal si sposano con le necessità dell'uomo moderno.
- Aumentare la quota di energia (in questo caso principalmente elettrica) prodotta da **fonte nucleare**; tale scelta, approvata da molti, ma demonizzata da altrettanti, porterebbe sicuramente al parziale risolvimento del problema del surriscaldamento globale, ma introdurrebbe nuovi problemi, quali lo smaltimento di scorie radioattive e problemi legati alla sicurezza.
- Promuovere l'**efficienza energetica**. Consumare meno energia per ottenere lo stesso risultato non può che avere benefici sulle emissioni di CO₂.

- Sfruttare l'utilizzo di **combustibili a minore emissione**. Una centrale a carbone, a causa del suo minore rendimento e della maggiore quantità di carbonio nel combustibile, emette circa il doppio della quantità di CO₂ emessa da una moderna centrale a ciclo combinato alimentata a gas naturale.
- Utilizzare delle tecniche innovative denominate **Carbon Capture and Storage (CCS)**, che prevedono la separazione della CO₂ dal flusso di gas prodotti dalla combustione e il suo stoccaggio in opportuni siti di confinamento.

1.2 Tecnologie CCS

Le tecnologie CCS prevedono la cattura della CO₂ prodotta dalle centrali di produzione di potenza, il suo trasporto e infine lo stoccaggio in siti idonei, dove resterà intrappolata per sempre. Le diverse modalità di stoccaggio verranno spiegate in seguito all'interno di questa sezione, ma mi sembra doveroso chiarire al lettore come l'intrappolamento dell'anidride carbonica in siti geologici sotterranei sia una procedura per nulla pericolosa e di ispirazione naturale; giacimenti di CO₂, pura o in miscela con metano, sono sempre esistiti sulla terra. Una delle possibili idee è quella di utilizzare come serbatoi naturali i giacimenti di gas naturale esauriti, che hanno contenuto al loro interno gas per milioni di anni senza insorgere in nessun tipo di problema.

Vista la dipendenza dai combustibili fossili della società attuale, la soluzione CCS risulta quanto mai interessante in uno scenario di riduzione delle emissioni di gas climalteranti, senza rinunciare in maniera massiccia all'utilizzo di combustibili fossili. Non vanno chiaramente dimenticate e valutate le altre alternative, che possono cooperare per lo stesso risultato; a mio modesto parere, soprattutto l'efficienza energetica è una leva fondamentale su cui agire e da mantenere come punto principale di ogni programma.

Le tecnologie CCS ci possono permettere quindi di avere potenza elettrica prodotta da combustibili fossili con limitatissime emissioni di CO₂; tuttavia ci sono da considerare i costi, sia economici sia energetici, a cui si va incontro utilizzando tali tecniche. Infatti anche in un mondo ideale, il minimo lavoro da spendere è quello per portare la CO₂ dalla pressione parziale a cui è sequestrata alla pressione di stoccaggio. Lo scopo attuale della ricerca è quello di minimizzare sia i costi economici sia i costi energetici (tendendo al lavoro minimo ideale), per rendere competitiva tali tecniche; per valutare tale competitività è interessante definire due indici: l'indice CCA e l'indice SPECCA.

L'indice **CCA** (*Cost for CO₂ Avoided*) misura il costo economico che bisogna sostenere per ogni tonnellata di CO₂ che non viene emessa, ovvero che viene evitata. Esso coincide con

il valore che dovrebbe avere una tassa sulla CO₂ per convincere un produttore di energia elettrica da fonti fossili a installare un impianto con cattura e sequestro piuttosto che non farlo e pagare le tasse sull'emissione.

$$CCA = \frac{c_{CCS} - c_{rif}}{E_{CCS} - E_{rif}} \quad (1.2)$$

L'indice è espresso in $[\text{€}/\text{ton}_{CO_2}]$, il numeratore in $[\text{€}/\text{MWh}]$ e il denominatore in $[\text{ton}_{CO_2}/\text{MWh}]$. Il pedice *CCS* si riferisce all'impianto con cattura, mentre il pedice *rif* si riferisce all'impianto di riferimento, ovvero all'impianto tradizionale con il quale si vuole confrontare l'impianto con cattura e sequestro.

L'indice **SPECCA** (*Specific Primary Energy Consumption for CO₂ Avoided*) invece valuta il costo energetico aggiuntivo per ogni unità di CO₂ non emessa. È utile per confrontare varie soluzioni adottabili.

$$SPECCA = \frac{HR_{CCS} - HR_{rif}}{E_{CCS} - E_{rif}} \quad (1.3)$$

L'indice è tipicamente espresso in $[\text{MJ}/\text{ton}_{CO_2}]$, il numeratore valuta una differenza tra gli *Heat Rate*, ovvero gli inversi del rendimento, ed è valutato in $[\text{MJ}/\text{MWh}]$. Il denominatore è lo stesso precedentemente mostrato.

Tramite questi due indici è quindi possibile valutare e confrontare le varie tipologie CCS; tipicamente tali tecnologie vengono raggruppate in tre distinte categorie:

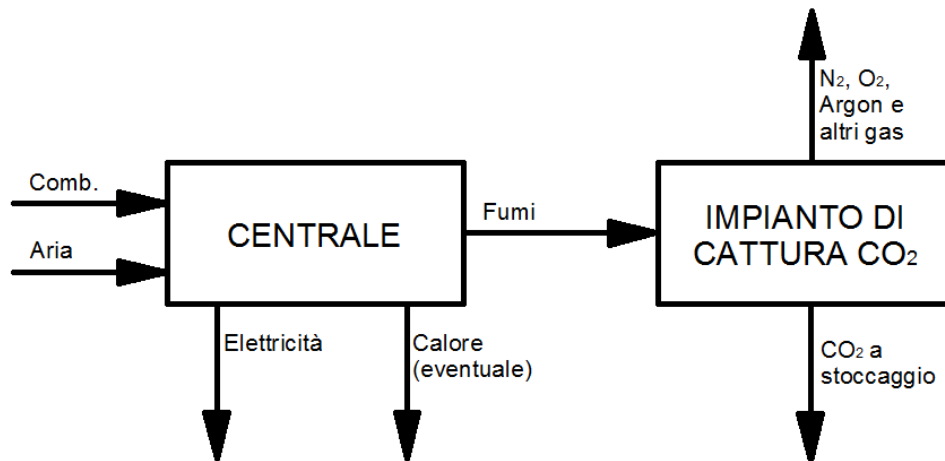
1. Cattura post-combustione
2. Cattura pre-combustione
3. Cattura con ossi-combustione

1.2.1 Cattura post-combustione

La cattura post-combustione prevede un trattamento dei fumi in uscita dalla centrale di potenza. Tale soluzione è la più semplice, perché si tratta di un aggiunta di un impianto di processo di trattamento dei fumi a valle dell'impianto già esistente. Questa peculiarità lo rende molto interessante, perché non necessita una progettazione e costruzione ex-novo dell'impianto. In uscita all'impianto, oltre a un vettore decarbonizzato che può essere elettricità e/o calore, avremo una corrente liquida ricca di CO₂ diretta allo stoccaggio e una corrente gassosa da liberare in atmosfera.

La tecnica più accreditata per trattare l'ingente corrente di fumo a bassa concentrazione di CO₂, inferiore al 10% ed addirittura inferiore al 5% molare nel caso di ciclo combinato, è l'assorbimento con una soluzione acquosa di *Mono Etanol Ammina* o MEA, un solvente chimico che, per sua natura, ben si adatta alle basse concentrazioni di anidride carbonica.

Figura 1-5: Schema cattura post-combustione



La MEA viene inviata ad una colonna di assorbimento nelle condizioni di pressione e temperatura ambiente, dove entra in contatto, procedendo per gravità verso il basso, con i gas esausti che risalgono la colonna. A fondo colonna il solvente arricchito della CO₂ catturata per assorbimento viene inviato ad una seconda colonna, dove avviene il processo di stripping. Qui viene fornito calore per favorire la separazione dell'anidride carbonica catturata dal solvente, che viene quindi purificato e può essere rimandato alla prima colonna, mentre il rimanente flusso, ricco di CO₂, viene mandato allo stoccaggio.

È il processo di stripping, che avviene alla pressione di circa 5 bar, ad avere i maggiori consumi energetici. La quantità di calore per purificare il solvente è ingente e pari a circa $3 \frac{MJ}{kg_{CO_2}}$ [4], che tipicamente è somministrato con vapore prodotto appositamente o, qualora possibile, spillando del vapore dalla turbina di bassa pressione. Che sia impiego di nuovo combustibile o vapore sottratto all'espansione in turbina, si assiste a una notevole perdita di rendimento, che, a seconda degli impianti, varia tra gli 8 ai 10 punti percentuali.

1.2.2 Cattura pre-combustione

Questa tecnologia prevede che il carbonio sia sottratto dal combustibile prima che esso sia utilizzato e combusto all'interno dell'impianto di produzione di potenza elettrica. Ciò viene fatto tramite un gassificatore, che trasforma il combustibile in *syngas* (o gas di sintesi), gas contenente al suo interno in maniera preponderante CO e H₂. Se alla reazione di

gassificazione facciamo seguire una reazione di *Water Gas Shift*, otterremo il risultato di trasformare il monossido di carbonio in anidride carbonica, spostando il suo potere calorifico in ulteriore idrogeno.

Nel caso il combustibile sia carbone, possiamo riassumere il processo con una reazione di combustione parziale, due reazioni di gassificazione e una di WGS:



In uscita dal reattore di WGS avremo quindi un gas composto principalmente da idrogeno e anidride carbonica, ma anche una quantità non indifferente di H₂S (acido solfidrico), necessario per un corretto funzionamento del reattore di WGS e dei suoi catalizzatori.

CO₂ e H₂S vengono rimossi in una sezione denominata *Acid Gas Removal* (AGR), in cui, tramite un sistema di assorbimento e stripping, i due gas acidi vengono rimossi separatamente sfruttando però lo stesso solvente; il solvente utilizzato in questo caso è un solvente fisico, visto le alte pressioni parziali in gioco (non solo le concentrazioni sono elevate, ma la corrente è anche a circa 10 bar di pressione).

In uscita dalla sezione AGR la corrente di gas risulta ricca al 90% di H₂. Si può scegliere di utilizzare l'idrogeno come vettore decarbonizzato per utilizzo chimico industriale o per l'auto-trazione utilizzando celle a combustibile; in entrambi i casi la purezza in uscita dall'AGR non è sufficiente ed è necessario un'ulteriore purificazione, tipicamente tramite processo PSA (*Pressure Swing Adsorption*). Se invece si desidera utilizzare il gas uscente dall'AGR per la produzione di potenza elettrica, non è necessario trattare ulteriormente la corrente che può essere mandata come combustibile di un ciclo combinato; tale impianto prende il nome di IGCC (*Integrated Gassification Combined Cycle*).

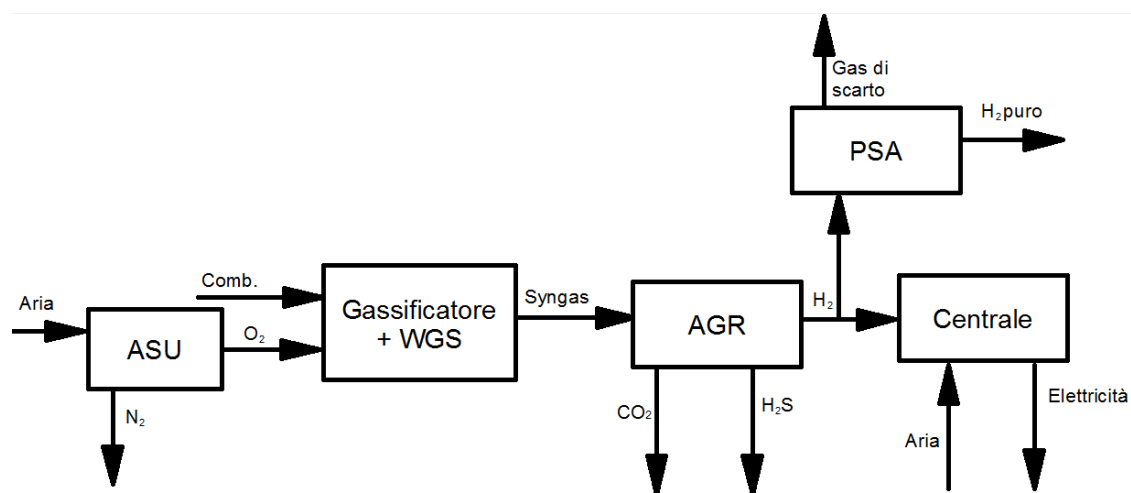
L'utilizzo di una miscela composta principalmente da idrogeno rispetto al classico gas naturale all'interno del turbogas presenta delle problematiche non indifferenti. In primo luogo il combustore va modificato poiché le caratteristiche dell'idrogeno non permettono di effettuare una combustione premiscelata: la combustione risulta dunque necessariamente diffusiva, presentando una massiccia formazione di ossidi di azoto (NO_x) dovuta alle elevatissime temperature raggiunte; gli NO_x sono notevolmente tossici e per questo motivo devono essere abbattuti: è necessario dunque abbassare la temperatura massima dei gas diluendo il combustibile, cosa che viene fatta iniettando azoto separato dall'ASU, il cui funzionamento è spiegato fra poche righe, oppure vapore; questo genera problemi riguardo

il *matching* compressore-turbina e un aumento di potenza all'albero della macchina. A causa di questi problemi l'intero turbogas va progettato ad hoc, oppure si può pensare di apportare delle modifiche ad un turbogas progettato per alimentazione a gas naturale, scelta molto più economica, vista la vastità del mercato dei turbogas, tutti progettati per l'utilizzo a gas naturale.

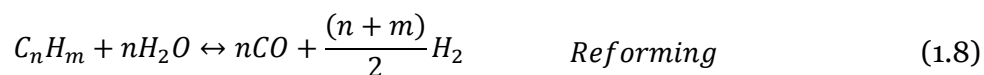
Per ottenere conversioni elevate e con un basso tempo di residenza il gassificatore, tipicamente a letto trascinato, è alimentato a ossigeno puro; ciò richiede la presenza di un ASU (*Air Separation Unit*), in cui l'ossigeno è separato da azoto e altri componenti presenti nell'aria alimentata.

L'ASU, processo di separazione dell'aria tramite distillazione criogenica, è un processo decisamente energivoro ed assieme all'AGR è la principale causa della perdita di potenza e rendimento di un impianto con cattura della CO₂ pre-combustione. Tale perdita si assesta intorno agli 8 punti percentuali.

Figura 1-6: Schema cattura pre-combustione



Nel caso in cui l'impianto sia alimentato con un idrocarburo gassoso, tipicamente gas naturale, il processo prende il nome di *reforming*, dal nome della reazione che lo governa; anche in questo caso si ha la presenza necessaria di un WGS.



Come nel caso precedente, segue la separazione della CO₂ tramite un solvente; in questi casi è utilizzata la MDEA (*Metil Di Etanol Ammina*), un solvente chimico le cui caratteristiche lo posizionano in una situazione intermedia tra i solventi fisici e chimici

classici. All'estrazione dell'anidride carbonica segue un impianto di purificazione oppure una centrale elettrica ad idrogeno, analogamente a quanto descritto precedentemente.

1.2.3 Cattura con Ossi-combustione

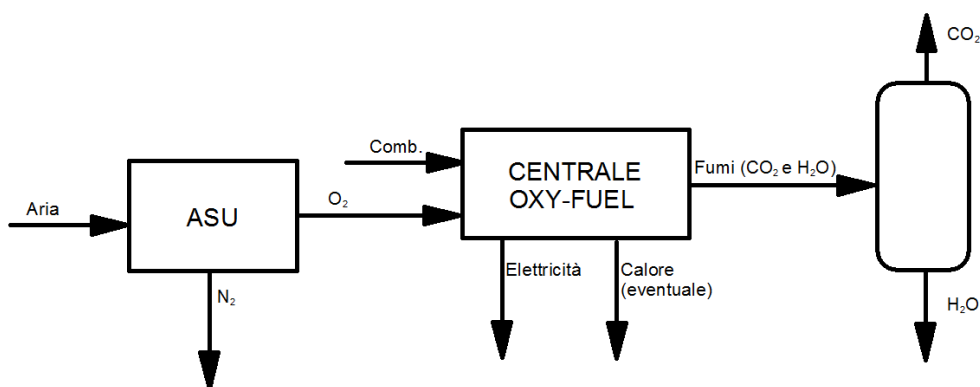
Questa tecnologia CCS prevede di far avvenire la combustione con ossigeno puro; in questo modo i fumi di combustione sarebbero teoricamente composti da anidride carbonica e vapor d'acqua, i quali sarebbero facilmente separabili con un separatore a condizioni ambiente: l'acqua tende a condensare, mentre la CO_2 rimane allo stato gassoso.

La separazione è dunque energeticamente conveniente, ma l'ASU, che deve trattare una portata d'aria superiore a quella di un gassificatore in quanto serve aria per una combustione completa e non parziale, assorbe una grande quantità di energia prodotta dall'impianto.

A conti fatti, gli impianti a ossi-combustione risultano i più virtuosi in termini di rendimento, anche se hanno da affrontare diversi problemi di fattibilità:

- L'ASU non ha un'efficienza unitaria e non riesce a separare ossigeno puro; considerando inoltre che la combustione non è mai perfettamente completa, ma tende a produrre prodotti secondari (NO_x , SO_2 , etc), a causa anche delle impurezze del gas naturale, capita spesso che sia necessario progettare un accurato sistema di purificazione della CO_2 , che aumenta i costi d'impianto e ne diminuisce il rendimento.
- Nel caso di cicli a combustione interna, vista l'assenza dell'azoto nel ruolo di inerte termico, la temperatura massima del ciclo tende a crescere oltre i valori massimi tollerati dai materiali. Per evitare ciò è necessario ricircolare i fumi, implicando una forte presenza di molecole triatomiche nelle macchine, che, per le loro proprietà differenti rispetto a quelle biatomiche, richiedono una progettazione ad hoc delle macchine.

Figura 1-7: Schema cattura ossi-combustione



Non bisogna stupirsi che le tecniche ossi-combustione privilegino quindi cicli con combustione esterna, per i quali è sufficiente una riprogettazione della sola caldaia, lasciando inalterata la sezione di potenza.

1.2.4 Tecnologie innovative di cattura

Oltre alle tecnologie già presentate esiste un'altra serie di tecniche di cattura e sequestro dell'anidride carbonica, che attualmente sono oggetto di lavori di studio e ricerca.

Tali tecniche sono divisibili come sopra nelle tre differenti configurazioni.

Tra le tecnologie post-combustione troviamo la **chilled-ammonia**. Essa è una tecnica alternativa alla cattura dell'anidride carbonica con le ammine, avendo come principale vantaggio la riduzione del calore necessario per l'assorbimento della CO₂.

Tale tecnica prevede l'utilizzo di una soluzione acquosa di ammoniaca (NH₃) come solvente a bassa temperatura (0-10 °C). A basse temperature l'anidride carbonica si lega all'ammoniaca attraverso la reazione di formazione del bi-carbonato d'ammonio (NH₄HCO₃), che precipita sul fondo della colonna di assorbimento. Un problema di tale ciclo è la necessità di un ciclo frigorifero, poiché i gas combusti vanno raffreddati da circa 50 °C (temperatura dopo il desolfatore) fino a temperature minori di quelle ambiente.

Nei confronti della cattura con ammine presenta i seguenti vantaggi:

- Necessita una minor potenza termica, grazie alle caratteristiche intrinseche del solvente; inoltre poiché la rigenerazione del solvente avviene a pressione elevata, viene fortemente limitata l'evaporazione dell'acqua nel flusso di CO₂.
- Poiché la rigenerazione avviene a pressione elevate è sensibilmente ridotta la potenza richiesta per la compressione.
- L'efficienza di cattura è molto elevata perché l'anidride carbonica reagita riduce la concentrazione della stessa in fase acquosa, favorendo il procedere della reazione di assorbimento.

Di questa tecnologia esistono già diversi impianti dimostrativi, facendo ben pensare per una prossima commercializzazione. [5][6]

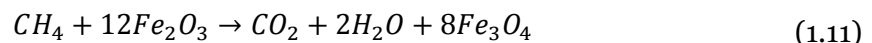
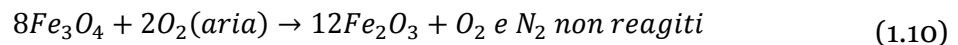
Un ulteriore metodo post-combustione alternativo all'assorbimento con ammine è il processo **Ca-looping**. Esso consiste nella separazione della CO₂ dai gas combusti attraverso un sorbente (l'ossido di calcio o CaO), che reagisce con l'anidride carbonica per formare carbonato di calcio; per rigenerare il sorbente è richiesta una modesta quantità di calore, ma per funzionare adeguatamente la fornitura di calore al calcinatore, dove avviene la reazione di rigenerazione del sorbente, deve avvenire attraverso l'ossi-combustione di carbone all'interno del reattore, rendendo necessaria la presenza di un ASU, con notevoli costi energetici di impiego.[7]

Passando alle tecniche pre-combustione, è doveroso parlare delle **membrane per la separazione di idrogeno**. Le membrane permettono di separare selettivamente un componente di una corrente di gas

L'idea è quella di posizionare tale membrana all'interno di un processo di gassificazione, integrandola al reattore di WGS, separando l'idrogeno per sfruttarlo come vettore decarbonizzato; la separazione dell'idrogeno ha anche il vantaggio di andare a spingere verso rese superiore la reazione di WGS, visto che viene sottratto uno dei suoi prodotti. Esistono diversi tipi di membrana studiate, ma i difetti che non le rendono ad oggi competitive sul mercato sono gli stessi: alto costo di fabbricazione, scarsa vita utile e bassa tolleranza alle impurità delle correnti di gas.[8]

Un'ulteriore tecnica pre-combustione è la cosiddetta **SEWGS** (*Sorption Enhanced Water Gas Shift*). L'idea è quella di catturare l'anidride carbonica già all'interno del reattore WGS sfruttando una reazione di adsorbimento tramite K_2CO_3 , un materiale particolare che ha elevata affinità con la CO_2 ad alte temperature. Anche in questo caso, sottraendo un prodotto alla reazione, la WGS procede verso rese superiore. Il carbonato di potassio dopo aver assorbito l'anidride carbonica ad alta pressione, può essere rigenerato a bassa pressione, tipicamente con un funzionamento discontinuo (come in un PSA).[9]

Passando alle tecniche innovative per ossi-combustione, la tecnica **ossido-riduzione di ossidi metallici** propone l'utilizzo di un metallo (Fe, Ni e altri) per il trasporto dell'ossigeno, anziché alimentare direttamente ossigeno, attraverso l'ossidazione (tramite aria) e la successiva riduzione di questi metalli. A seguito della combustione, il metallo ridotto si trova comunque in forma solida e può dunque essere facilmente separato dalla corrente esausta di gas, la cui composizione non è alterata dalla presenza del metallo. Tipicamente il supporto solido metallico è ricircolato fra il reattore in cui il metallo è ossidato e quello di combustione. Ecco, nel caso di utilizzo del ferro, le reazioni di ossidazione e riduzione:



Dove la prima avviene nel reattore per separare l' O_2 , mentre la seconda avviene nel combustore, tipicamente un letto fluido, dove il combustibile, reagendo con il metallo ossidato, rilascia il calore come in una normale combustione. Il flusso di gas combusti avrà un'alta concentrazione di H_2O e CO_2 che possono essere facilmente separate come in una normale centrale a ossi-combustione, ma con il notevole vantaggio di non avere la presenza dell'ASU nell'impianto.

L'obbligo di utilizzo di un combustibile pulito, per via dello stato polverizzato del metallo, sfavorisce l'applicazione in un ciclo con caldaia esterna, poiché tipicamente alimentato a carbone, in favore di un più efficiente ciclo combinato (con combustione interna).

La temperatura massima raggiungibile è limitata a $850\div 900^\circ\text{C}$ per problemi di resistenza meccanica dei metalli per il trasporto dell'ossigeno, che comporta una penalizzazione nell'efficienza del ciclo, vista la bassa TIT (*Temperature Inlet Turbine*), parametro fondamentale per un funzionamento virtuoso di un impianto a gas. Una così bassa temperatura da un lato ha il difetto di penalizzare fortemente il rendimento, dall'altro ha il vantaggio di produrre una quota pari pressoché a zero di NO_x (ossidi di azoto, fortemente inquinanti e pericolosi per l'uomo), poiché le reazioni che portano alla sua sintesi sono fortemente sfavorite sotto i 1200°C . [10]

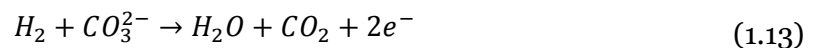
Un'ultima via innovativa è l'integrazione, in un impianto tradizionale, di **celle a combustibile** di tipo MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) o SOFC (*Solide Oxide Fuel Cell*), con il duplice vantaggio di generare ulteriore potenza elettrica e separare la CO_2 . Le celle a combustibile sono dispositivi che permettono il passaggio di ioni al loro interno, generando una differenza di potenziale sui due lati (ovvero sui due elettrodi).

Nel caso di utilizzo di MCFC, al catodo viene alimentata la corrente dei gas esausti diretti al camino ed al suo interno avviene la seguente reazione:



Il flusso diretto al camino si impoverisce quindi di anidride carbonica e viene espulso.

Sull'altro lato della cella, all'anodo, viene alimentata una quota di gas naturale, che per *reforming*, interno o esterno alla cella, viene trasformato in buona parte in idrogeno; all'anodo avviene poi la seguente reazione:



Così facendo, all'uscita dell'anodo si avrà un gas contenente un'elevata percentuale di CO_2 , ma, poiché una cella funziona bene solo con forte eccesso di combustibile, anche una certa portata di incombusti. Questo flusso dovrà quindi essere trattato in modo da separare l'anidride carbonica e recuperare il combustibile ancora disponibile, tipicamente utilizzando una caldaia a ossi-combustione.

Le celle SOFC hanno un campo di impiego a temperatura maggiore, tra gli 800 e i 1000°C e sfruttano il passaggio dello ione O^{2-} . Con questo tipo di cella è possibile alimentare gas naturale all'anodo, mentre al catodo si alimenta aria; in questo modo, in uscita all'anodo

si ha un flusso di gas composti da una miscela di H_2O e CO_2 . In un ciclo di potenza questo tipo di celle potrebbero sostituire il combustore di una turbina a gas e i gas esausti caldi sono eventualmente espansi in una turbina a gas. Soprattutto per le celle SOFC sono disponibili differenti idee di diversi impianti basati sull'integrazione delle celle combustibile ai cicli con turbina a gas (impianti ibridi).

In generale, i cicli ibridi con cattura presentano il vantaggio di un elevatissimo rendimento, ma hanno il problema di essere molto sensibili ai gas acidi presenti nei gas di scarico, che devono quindi essere abbattuti a livelli molto bassi per evitare la corrosione delle membrane con cui sono composte; inoltre, attualmente, il costo degli impianti ibridi è ancora molto elevato.[11]

Infine, nel prossimo capitolo si parlerà abbondantemente delle **membrane polimeriche**, tecnologia utilizzata nell'impianto descritto in questa tesi.

1.2.5 Trasporto e stoccaggio

Una volta separata dal flusso a cui è stata sequestrata, la CO_2 , se necessario, viene purificata fino ad una concentrazione adeguata (>90%), viene liquefatta per compressione (130÷150 bar) e trasportata fino al sito di stoccaggio, dove viene iniettata nelle formazioni geologiche designate al suo confinamento; il trasporto in forma liquida è sicuramente più economico di un trasporto in forma gassoso e può essere effettuato tramite apposite condotte oppure su camion-cisterna e navi-serbatoio. In caso di trasporto tramite tubazioni, è necessario prevedere delle stazioni di pompaggio lungo la tratta per vincere le inevitabili cadute di pressione causate dall'attrito dei tubi, in maniera tale che la CO_2 resti in forma liquida.

Una prima opzione, per altro non più considerata una valida alternativa, è lo **stoccaggio oceanico**. Gli oceani già accolgono, disciolta uniformemente al loro interno, una grande quantità di anidride carbonica, ma in questo caso l'idea è di stoccare grandi quantitativi di CO_2 confinandola in siti appositi ad adeguate profondità (più di 1000 metri). L'anidride carbonica allo stato liquido ha una densità leggermente superiore a quella dell'acqua, ma gli ultimi modelli hanno mostrato che, nel lungo periodo, la CO_2 tende a diffondere in maniera non trascurabile e ad abbandonare il sito di stoccaggio, acidificando l'oceano e vanificando il CCS.[12]

Un'altra alternativa è lo **stoccaggio in giacimenti petroliferi o di gas naturale**. Questa soluzione prevede l'iniezione dell'anidride carbonica in giacimenti di combustibili fossili già esauriti oppure in giacimenti ancora attivi. In quest'ultimo caso si parla di **Enhanced Oil Recovery** (EOR): infatti l'immissione di CO_2 all'interno di un giacimento attivo favorisce la risalita dell'idrocarburo (petrolio tipicamente) sia per evidente effetto di

pressione, sia per un effetto di diminuzione della viscosità dell'idrocarburo. La tecnologia EOR è già utilizzata e diffusa in tutto il mondo, con l'uso di anidride carbonica di origine naturale; è facilmente pensabile di utilizzare gli stessi impianti di iniezione utilizzando CO₂ di origine antropica.[13]

Qualora non fosse disponibile nelle vicinanze un giacimento idrocarburico, si potrebbe ricorrere a uno **stoccaggio in acquiferi salini**. Gli acquiferi salini sono formazioni di roccia satura d'acqua con un elevato quantitativo di sali disciolti e generalmente sono posti a profondità superiori ai 1000 metri. Tali siti devono essere caratterizzati da una porosità sufficiente da consentire l'iniezione di CO₂, da uno strato superiore impermeabile, in modo da impedire la risalita dell'anidride carbonica iniettata, e da una sufficiente stabilità a livello geologico. L'anidride carbonica iniettata in questi giacimenti tende a portarsi negli strati superiori per la sua minor densità rispetto all'acqua presente, il confinamento è garantito dallo strato di rocce impermeabili sovrastanti; in tempi più lunghi la CO₂ può formare carbonati con le rocce confinanti, garantendo uno stoccaggio definitivo. Anche tale tecnica è già matura e ad oggi esistono siti di stoccaggio anche su larga scala.[14]

Un ultimo metodo è lo **stoccaggio in vene carbonifere non sfruttabili**. Il carbone presenta le caratteristiche di avere una buona permeabilità e molte microporosità, all'interno delle quali i gas si possono adsorbire; all'interno delle microporosità del carbone presente nei giacimenti, spesso rimane intrappolato gas metano. Si ritiene che con l'iniezione di CO₂ nelle vene carbonifere, possano essere liberati gas meno affini (il metano) e possa essere intrappolata l'anidride carbonica. Come nel caso dell'EOR, stoccando la CO₂ nelle vene carbonifere si può avere come sottoprodotto l'estrazione di un idrocarburo, quindi un valore economico aggiunto che potrebbe diminuire i costi dello stoccaggio. Tra tutte le tecnologie è quella che presenta il maggior numero di incognite, perché non si conosce l'effettivo processo di desorbimento/adsorbimento dei gas e non si sa se la struttura del carbone, intrappolando la CO₂, possa alterare le sue proprietà meccaniche e causare dissesti geologici.[15]

Capitolo 2

Membrane polimeriche

Nel precedente capitolo abbiamo già parlato delle membrane per la separazione di idrogeno. In generale possiamo pensare alle membrane come setacci molecolari in grado di separare da un flusso di gas le molecole maggiormente affini alla struttura chimica della membrana, sfruttando la diversa permeabilità delle specie, ovvero la loro capacità di diffondere attraverso alcuni materiali.

Esistono diverse tipologie di membrane e si possono classificare a seconda del materiale dalle quali sono costituite (organici o inorganici), del tipo di sequestro (pre o post-combustione) e della configurazione (piana, tubolare, ecc.).

In questo capitolo e in questa tesi si parla principalmente di sequestro post-combustione, dove alla membrana è alimentata una corrente di gas combustibili e la molecola che permea è l'anidride carbonica, prodotto della combustione di un qualsiasi combustibile organico; la cattura pre-combustione, invece, prevede membrane atte a separare l'idrogeno dalla corrente di syngas, per poi utilizzarlo per la produzione di energia.

Per la cattura post-combustione vengono solitamente usate delle membrane polimeriche, formate da polimeri sintetici, in quanto presentano buone caratteristiche di resistenza meccanica e termica, ma soprattutto sono in grado di far permeare con una buona selettività la CO_2 anche in un ambiente con forte presenza di azoto. I polimeri utilizzati per le membrane polimeriche sono molto vari e dipendono dall'uso a cui le membrane sono destinate. Essendo relativamente facili da trattare, vengono aggiunti additivi a seconda della concentrazione di agenti chimici inquinanti, quali acidi, ossidi di zolfo o metalli pesanti. Per una lettura decisamente più approfondita sulle varie tipologie di polimeri sintetizzati si consiglia di consultare il lavoro di Powell e Qiao.[16]

In definitiva le membrane sono un metodo poco costoso per separare una corrente di gas, quando la purezza del gas in uscita non è un requisito essenziale, con il grosso vantaggio di essere facilmente modulabili, quindi adattabili a ogni genere di taglia.

2.1 Modello fisico di funzionamento

Le membrane per la separazione di anidride carbonica possono essere modellizzate come un foglio sottile, attraverso il quale, tramite un processo diffusivo, i flussi molari transitanti la membrana sono proporzionali al gradiente di concentrazione tramite la prima legge di Fick:

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dC_i}{dz} \quad (2.1)$$

Dove C_i è la concentrazione della specie i , z è la direzione normale alla membrana (che integrata nella sua totalità ci fornisce lo spessore) e D_i è la diffusività di ogni specie attraverso la membrana. Con la verosimile ipotesi di equilibrio all'interfaccia e per gas con bassa solubilità nella membrana, è valida la legge di Henry, che lega le concentrazioni alle pressioni parziali tramite il coefficiente di solubilità:

$$C_i = p_i \cdot S_i \quad (2.2)$$

Dove S_i è il coefficiente di solubilità della specie i nella membrana.

La pressione parziale all'interfaccia è assunta pari a quella lontana dalla parete alla stessa coordinata longitudinale alla membrana, trascurando ogni tipo di effetto di strato limite. Sostituendo la seconda equazione nella prima e integrando in ds da un lato all'altro della membrana otteniamo:

$$J_i = \frac{D_i \cdot S_i}{s} (p_{f,i} - p_{p,i}) \quad (2.3)$$

Dove s è lo spessore della membrana. Il prodotto $D_i \cdot S_i$, detto permeabilità della specie i attraverso la membrana, rappresenta la capacità delle specie di attraversare la membrana (la membrana presenterà diffusività maggiori per le specie che vuole far permeare) ed è spesso indicata con la lettera P_i . I pedici f e p stanno per *feed* e *permeate*, dove il primo allude al flusso alimentato in ingresso e il secondo al flusso che ha permeato, ovvero attraversato, la membrana.

Si è notato che tale legge funziona molto bene per una membrana polimerica, ma non si presta alla descrizione di una membrana metallica (tipicamente usata per il sequestro pre-combustione). Per questo tipo di membrana la diffusione prevede uno step aggiuntivo: le molecole biatomiche (tipicamente idrogeno) devono dissociarsi per consentire agli atomi di diffondersi attraverso la membrana e quindi ricombinarsi sul lato permeato. Per le membrane metalliche in cui la diffusione attraverso lo spesso è lo stato limitante del

processo, è stata trovata empiricamente un'equazione simile a quella alla (2.3), conosciuta come legge di Sievert:

$$J_i = \frac{D_i \cdot S_i}{s} \left(p_{f,i}^{1/2} - p_{p,i}^{1/2} \right) \quad (2.4)$$

Spesso per semplificare la lettura della (2.3), il rapporto tra la permeabilità e lo spessore è detta permeanza ed è denominata con la lettera Q_i .

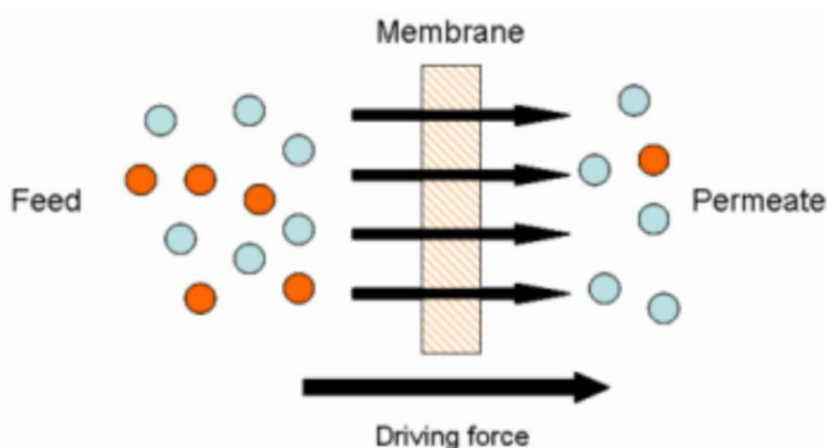
$$Q_i = \frac{D_i \cdot S_i}{s} = \frac{P_i}{s} \quad (2.5)$$

Ne deriva che l'unità di misura della permeanza Q è $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$, mentre l'unità di misura della permeabilità P è $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{Pa}}$.

Un parametro piuttosto rilevante è la selettività α , definita come il rapporto tra le permeabilità di due specie all'interno di una membrana; per una membrana polimerica per il sequestro di CO_2 , la selettività è definita come la permeabilità dell'anidride carbonica, rapportata a un'altra specie chimica (spesso l'azoto):

$$\alpha = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_i} \quad (2.6)$$

Figura 2-1: Funzionamento semplificato di una membrana selettiva [17]



2.1.1 Questione della differenza di pressione

Si consideri questa sottosezione come un'appendice per chiarire le idee sull'effettivo funzionamento di una membrana, principalmente chiarendo la cosiddetta *pressure issue*, descritta da Merkel in [18].

È chiaro, come mostrato dalla (2.3), che la differenza di pressione parziale è la *driving force* per il trasferimento di materia attraverso una membrana polimerica; come è noto la pressione parziale è il prodotto tra la pressione assoluta e la concentrazione della specie. La

concentrazione in alimentazione non è controllabile a priori, quindi per garantire una sufficiente differenza di pressione parziale si agisce sulla pressione assoluta aumentando la pressione da un lato, tramite un compressore, o diminuendo la pressione dall'altro, tramite una pompa a vuoto; anche una combinazione delle due tecnologie è una soluzione possibile. In generale, per una membrana a 3 vie, l'utilizzo di una pompa a vuoto è una soluzione energeticamente più economica a pari rapporto di compressione, anche se tale tecnologia è limitata dal fatto che mantenere una pressione inferiore ai 20kPa è ad oggi pressoché impossibile in applicazioni commerciali, limitando ad un massimo di 5 il rapporto di compressione tra i due lati della membrana.

L'importanza del rapporto di compressione può essere illustrato considerando la separazione di una corrente di gas con concentrazione molare delle specie $x_{i,f}$ [%mol] e pressione di alimentazione p_f . Il flusso della specie i può transitare attraverso la membrana solo se la pressione parziale del componente i sul lato *feed* è maggiore della sua pressione parziale sul lato permeato.

$$x_{i,f} \cdot p_f > x_{i,p} \cdot p_p \quad (2.7)$$

Sistemando la (2.7) possiamo scrivere che:

$$\frac{p_f}{p_p} > \frac{x_{i,p}}{x_{i,f}} \quad (2.8)$$

Questo significa che l'arricchimento della corrente permeata rispetto a quella alimentata $\left(\frac{x_{i,p}}{x_{i,f}}\right)$ è sempre minore del rapporto di pressione tra lato *feed* e lato permeato $\left(\frac{p_f}{p_p}\right)$, indipendentemente dalla selettività della membrana. Ciò significa che, se in una membrana per il sequestro di CO₂ il rapporto di compressione è pari a 5 e la concentrazione di anidride carbonica alimentata è pari al 10%, non potremo mai avere una concentrazione del permeato superiore al 50%, nemmeno con una selettività infinita. All'aumentare della selettività ci avvicineremo al valore limite (50%) di purezza, ma l'area di membrana salirà in maniera sostanziale, in quanto diminuirà la permeabilità delle altre specie, che dovranno transitare in ogni caso, visto che almeno il 50% delle specie permeate non sono anidride carbonica.

Se, invece, il rapporto di compressione è sufficientemente elevato con una selettività sufficientemente alta è possibile raggiungere gradi purezza del permeato che tendono all'unità.

2.1.2 Effetto delle condizioni del flusso alimentato

Le membrane polimeriche non hanno proprietà costanti con le diverse condizioni di funzionamento. Per quanto riguarda la temperatura, come regola generale, la permeanza aumenta con la temperatura, seguendo la relazione di Arrhenius:

$$P_i(T) = P_0 \exp\left(-\frac{E_p}{T \cdot R}\right) \quad (2.9)$$

Dove P_0 è la permeanza al livello di temperatura, R è la costante universale dei gas, mentre E_p è interpretabile come la somma tra l'energia di attivazione della diffusività e il calore di assorbimento. Aumentando la temperatura operativa, la selettività tende però a diminuire; il livello ottimo è da ricercare con un *tradeoff*, a seconda dell'applicazione necessaria.

Anche al variare della pressione abbiamo variazioni di selettività, che tende a aumentare fino a pressioni di 30 bar dove i fenomeni di plasticizzazione non sono più trascurabili.

Infine la permeabilità di ogni singola specie, dunque anche la selettività, è funzione anche della composizione del gas alimentato, a causa delle diverse mutue interazioni tra i gas. [19]

Riassumendo, queste sono le proprietà che deve presentare una membrana, per essere efficace nel mondo della cattura e del sequestro della CO_2 :

- Alta permeabilità della CO_2
- Alta selettività nei confronti dell'azoto
- Buona resistenza agli agenti chimici e alle alte temperature (il valore più alto ammissibile per una membrana polimerica per ora non supera i 100 °C)
- Resistente alla plasticizzazione, in modo da sopportare pressioni ancora più elevate
- Resistente all'invecchiamento
- Poco costosa
- Facilmente ed economicamente producibile [16]

2.2 Configurazioni di membrane polimeriche

Esistono diverse configurazioni delle membrane: la loro scelta influisce sulla densità di superficie (m^2/m^3) dei moduli, ovvero la quantità di superficie attiva, proporzionale alla portata di gas permeato, per unità di volume occupato.

Le **membrane piane** sono la tipologia più semplice di membrana; sono formate da dei fogli attraverso i quali passa il permeato. Sono semplici da fabbricare, costano poco e sono facilmente modulabili mettendo uno sopra l'altro i fogli di membrana, ma di contro hanno basse densità di superficie e la loro forma non cilindrica non ne permette un ampio uso industriale.

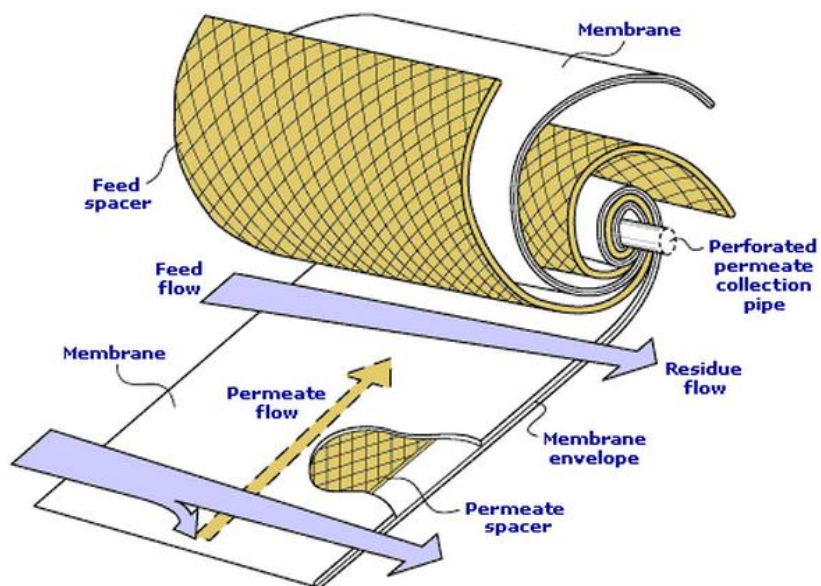
Le **membrane tubolari** sono quelle con minore densità di superficie ($10 \div 100 \text{ m}^2/\text{m}^3$), ma sono le più facili da pulire e da fabbricare. Sono formate da una serie di semplici tubi nei quali fluisce il gas alimentato, mentre il permeato ne attraversa la superficie.

Figura 2-2: Esempio di una membrana tubolare [20]



Le **membrane a spirale avvolta** presentano una buona densità di superficie ($10^2 \div 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$), ma sono più costose rispetto alle tubolari e difficili da pulire.

Figura 2-3: Esempio di membrana a spirale avvolta [21]



Le **membrane a fibra cava** sono quelle con maggior densità di superficie (10^3 - 10^5 $m^2 m^3$) e sono quelle favorite per essere usate per la cattura e lo stoccaggio della CO_2 . Concettualmente sono molto simili alle membrane tubolari, ma i diametri dei tubi sono nell'ordine delle centinaia di micrometri, aumentando così la densità di superficie.

Figura 2-4: Esempio di membrana a fibra cava [22]

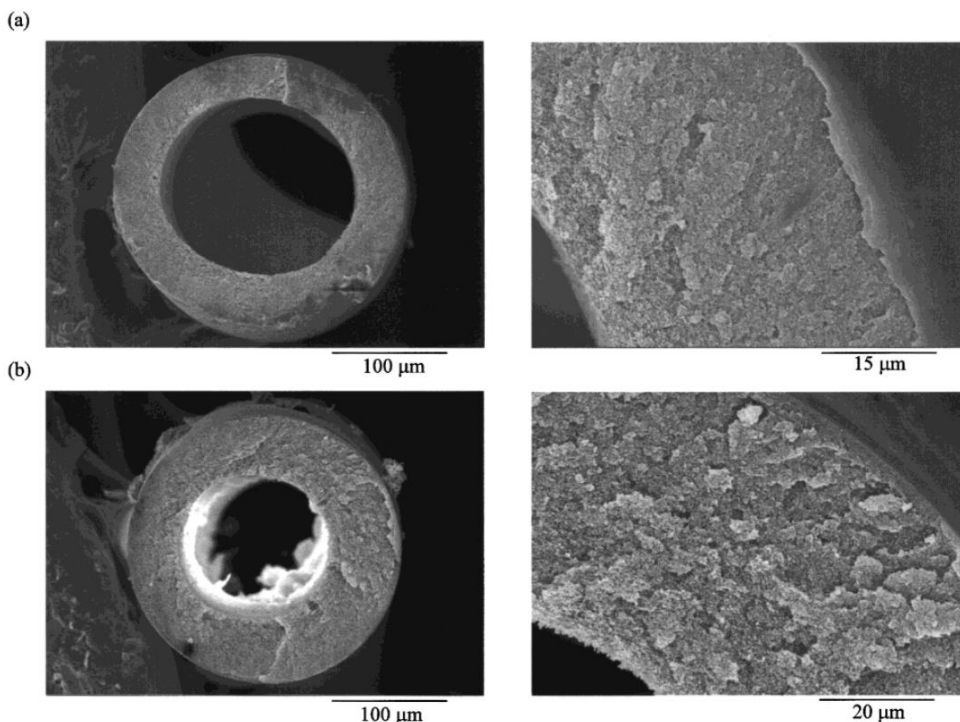


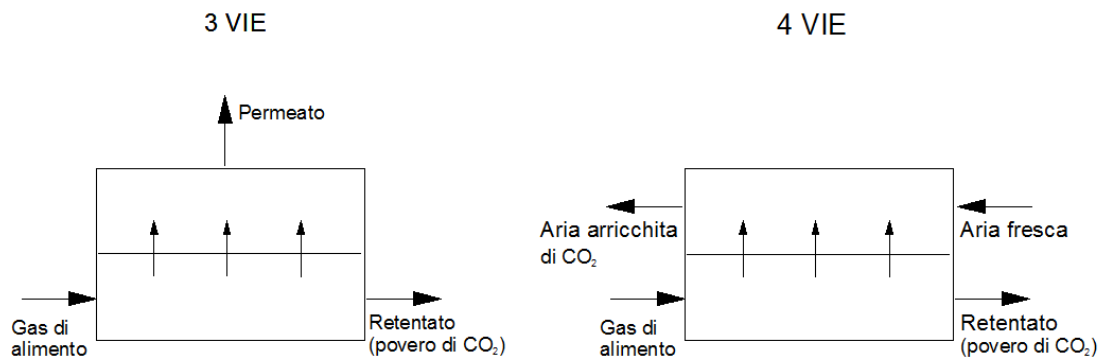
Figure 1. Scanning electron micrographs of polymer precursors: (a) 6FDA/BPDA-DAM fiber and (b) Matrimid 5218 fiber.

2.3 Disposizioni del flusso

Un parametro importante da considerare nelle membrane polimeriche è la disposizione dei flussi che attraversano la membrana.

Innanzitutto è necessario differenziare tra membrane a **3 vie**, oppure a **4 vie**. Nel primo caso, come mostrato in Figura 2-5, un lato della membrana è alimentato con una corrente di gas da cui si vuole separare una specie; al gas alimentato esce quindi impoverito della specie separata, la quale, dopo aver attraversato la membrana, viene raccolta e, se necessario, mandata a una sezione di compressione e purificazione; questa tipologia di membrana è la più comune per la cattura e per il sequestro di CO₂.

Figura 2-5: Diverse disposizioni dei flussi



Se invece il nostro intento non è quello di avere una corrente ad alta purezza, ma è quello di riciclare selettivamente una specie, si può adottare una membrana a 4 vie, in cui anche il lato del permeato è alimentato con una corrente di gas (tipicamente aria fresca) che si arricchisce della specie permeata; il vantaggio sostanziale, rispetto a utilizzare una membrana a 3 vie e poi unire il permeato al flusso di aria fresca, è quello di diminuire in maniera notevole l'area di membrana, poiché l'aria fresca alimentata ha una concentrazione molto bassa di anidride carbonica e agevola la sua permeazione.

Per quanto riguarda le membrane a 3 vie si hanno 4 tipi di disposizioni possibili: [18]

- *Cross-flow*
- *Counter-flow*
- *Counter-flow con sweep*
- *Counter-flow con sweep e con wet feed*

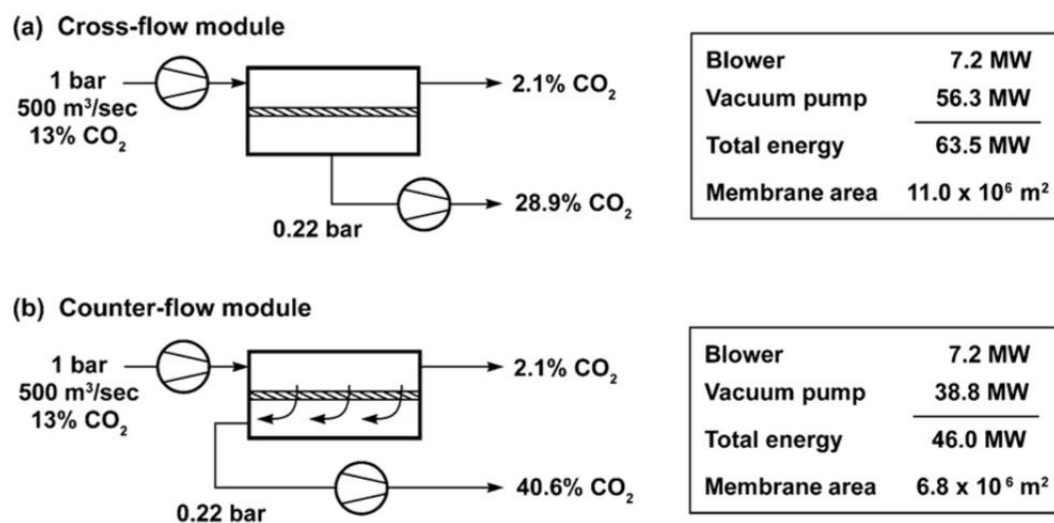
In Figura 2-6 e in Figura 2-7 è presentato un confronto delle varie tecnologie a pari condizioni di ingresso e a pari anidride carbonica sequestrata; i risultati vanno letti in ottica

di un confronto tra le diverse tecnologie. Viene alimentata una corrente con frazione molare di 0.13, una portata volumetrica di 500 m³/s e una pressione di 1 bar; l'efficienza di sequestro è 0.9.

L'opzione **cross flow** (Figura 2-6 parte a) presenta la maggior semplicità di impiantistica, ma anche una peggior purezza del permeato, un consumo energetico maggiore e una superficie di membrana maggiore

La disposizione **counter-flow** (Figura 2-6 parte b) prevede di separare la specie voluta, facendo in modo che quest'ultima presenti un gradiente di concentrazione sul lato permeato; in questo modo il gas alimentato si interfacerà con concentrazioni sempre decrescenti di anidride carbonica, favorendo il funzionamento della membrana. I notevoli vantaggi proposti dalla configurazione *counter-flow* stanno avendo la meglio sulle notevoli difficoltà progettuali e impiantistiche.

Figura 2-6: Differenze tra Cross-flow e Counter-flow [18]



801-3d

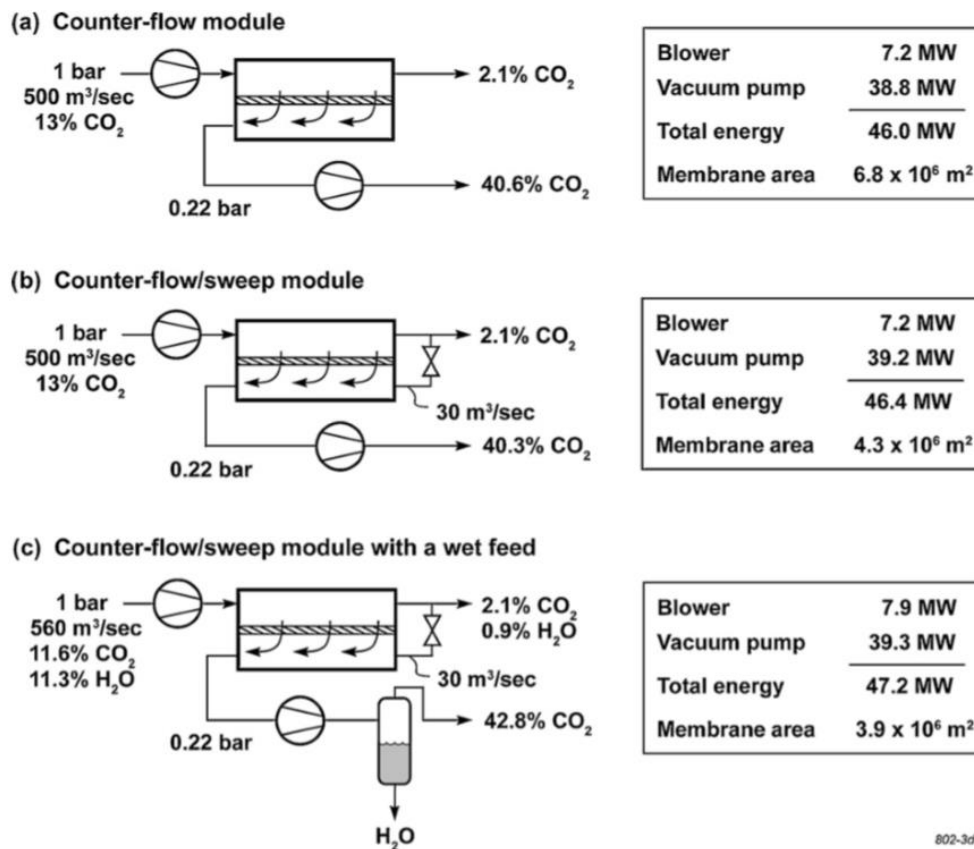
La soluzione *counter flow* (Figura 2-7 parte b) ben si presta a un'integrazione con la tecnologia **sweep**, che prevede di ricircolare una piccola quota (20%) del gas retentato, ovvero il gas in uscita dal lato *feed*. In questo modo, per la questione del rapporto di pressione spiegata precedentemente, si riduce la concentrazione di anidride carbonica sul lato permeato, soprattutto nella parte finale della membrana, aumentando la differenza di pressione parziale di CO₂ tra i due lati della membrana. In questo modo, come succede nella membrana a 4 vie, si ottiene una notevole riduzione della superficie di membrana.

Infine la quarta soluzione è una variante della *counter-flow* con *sweep* (Figura 2-7 parte c), a cui viene aggiunta una **wet feed**: alla carica alimentata viene aggiunto, se disponibile, una certa quantità di vapore, che dopo la membrana andrà separato con un semplice flash a condizioni ambiente. Le membrane polimeriche hanno una permeabilità al

vapore addirittura superiore rispetto all'anidride carbonica e così la presenza del vapore nella corrente alimentata ha l'effetto benefico di fornire uno "sweep interno", che diluisce il permeato. Tutto ciò ha senso ricordando che l'acqua è facilmente separabile dall'anidride carbonica, che, dopo la separazione, raggiunge concentrazioni superiori ai casi precedenti, come mostrato in Figura 2-7, con aree di membrana leggermente inferiori.

Tutte le membrane a 3 vie utilizzate nella tesi sono di tipo *counter-flow*, come il secondo tipo presentato.

Figura 2-7: Confronto tra diverse configurazioni Counter-flow [18]



2.4 Simulazione della membrana

Per la simulazione in Matlab della membrana, mi sono affidato a un software realizzato da un tesista del Politecnico; proporrò una sintesi del suo lavoro, per mostrare come funziona effettivamente il programma. [23]

La tipologia di membrana che è stata modellizzata per l'utilizzo nel processo di cattura è quella *counter-flow*, in quanto presenta un funzionamento migliore della cross flow e la sua simulazione è pressoché indifferente per la membrana a 3 e a 4 vie. Il modello scritto si

basa sulle seguenti ipotesi proposte da Milazzo e Carapellucci [19] per il loro software di modellizzazione:

- La diffusione delle specie permeate attraverso la membrana segue la legge di Fick
- Il processo è stazionario
- La pressione parziale dei gas all'interfaccia è uguale e costante lontano dalla membrana; ovvero viene trascurata la presenza di uno strato limite di materia, la cui presenza potrebbe alterare le concentrazioni delle specie in direzione normale alla membrana
- I fenomeni di plasticizzazione sono trascurabili; ovvero il software non tiene conto del deterioramento delle prestazioni ad altissime pressioni
- L'influenza della temperatura, della pressione e della concentrazione su permeanza e selettività è trascurabile
- Le perdite di carico sono trascurabili

Quest'ultima ipotesi è abbastanza influente sulla simulazione del ciclo; per mitigare i problemi derivanti da tale ipotesi si introduce un componente in GS che simula una caduta di pressione concorde ai valori misurati; la caduta di pressione in realtà avviene gradualmente lungo la membrana, ma possiamo considerare trascurabile tale effetto.

Per studiare il comportamento di questo tipo di membrana si è utilizzato un approccio di tipo numerico, in quanto la forma differenziale dell'equazione, nel caso controcorrente, è di difficile integrazione analitica. La difficoltà risiede nel fatto che la portata che passa dipende dalla concentrazione della specie i -esima nei due lati della membrana; la concentrazione, a sua volta, dipende dalla quantità di specie i -esima passata nel tratto a monte dei due lati, ma essendo controcorrente, il tratto a monte del flusso di alimento interagisce con il tratto a valle del flusso permeato.

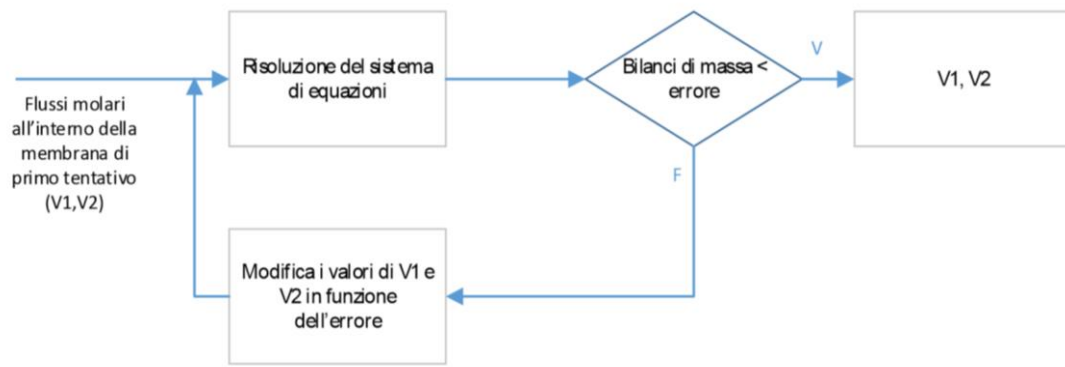
Per risolvere la membrana con un metodo numerico, è necessario dividere la membrana in n pezzi di uguale superficie, ognuno dei quali presenta concentrazioni costanti per la sua area di interesse. Ovviamente tale procedura porta a degli errori di discretizzazione, tanto minori quanto è maggiore il numero di parti in cui viene suddivisa la membrana; di contro aumentare il numero di parti in cui dividere la membrana porta a un inevitabile aumento del tempo computazionale. Per i successivi calcoli verrà mantenuto il valore di 20 per la discretizzazione delle membrane, in quanto è un buon compromesso tra accuratezza dei risultati e tempo di risoluzione.

Per ogni "fetta" di membrana, sarà valida l'equazione (2.3) e dovranno necessariamente valere i bilanci di massa totali e parziali alla membrana.

Per la risoluzione numerica dei sistemi di equazioni, si è scelto di utilizzare il metodo di Newton poiché, se il valore iniziale è abbastanza vicino al valore della radice dell'equazione che stiamo cercando, il metodo converge molto velocemente e con grande precisione. Gli svantaggi di questo metodo sono quelli di avere bisogno della derivata prima delle equazioni di cui si vuole trovare la radice, cosa che rende più difficile la modellizzazione; inoltre i valori di primo tentativo devono essere abbastanza vicini allo zero della funzione, pena il non raggiungimento della convergenza.

Riporto lo schema logico del codice Matlab; se dovesse interessare una lettura più approfondita si invita alla lettura completa della tesi [23].

Figura 2-8: Schema logico codice Matlab [23]



Il codice necessita dei seguenti input quali:

- Le correnti in ingresso ai due lati (se la membrana è a 3 vie, sarà necessario porre a zero la corrente in ingresso lato permeato)
- La superficie della membrana
- Le pressioni ai due lati della membrana
- Il numero di discretizzazione
- Il massimo numero di iterazioni per il ciclo principale
- Le proprietà della membrana, ovvero i valori di permeanza per ogni specie

Teoricamente sarebbe necessario fornire anche i valori di primo tentativo per eseguire la prima iterazione, ma un codice secondario fornisce automaticamente valori di primo tentativo, ottenuti con un'approssimazione lineare della concentrazione nella membrana.

Il software ci fornirà quindi i vari valori delle portate (molari o massiche) delle correnti in uscita dalla membrana; il programma fornisce anche i valori delle portate che attraversano la membrana, che risulteranno utili per l'integrazione con GS.

Per le applicazioni di questa tesi risulta utile manipolare il codice, in modo tale che fornisca il valore della superficie della membrana che è in grado di separare una quantità

voluta di anidride carbonica, iterando fino a una minimizzazione dell'errore relativo con la seguente logica:

$$A_{i+1} = A_i \cdot (1 + 0.8 \cdot err) \quad (2.10)$$

Con A si intende la superficie di membrana e l'errore relativo err si intende l'errore relativo tra il sequestro di anidride carbonica calcolato rispetto a quello voluto; il calcolo si interrompe quando l'errore relativo scende sotto un valore scelto.

Questo approccio è molto più comodo, in quanto non possiamo sapere a priori quale sia l'area della membrana necessaria, ma ben sappiamo quanta anidride carbonica va separata, per ottenere, ad esempio, l'efficienza di cattura desiderata.

2.5 Effetti sulla membrana al variare dei parametri.

In questa sezione voglio mostrare come alcuni parametri (selettività, rapporto di compressione e altri) influiscano sulle caratteristiche della membrana (purezza del permeato, area di membrana) [19]. L'analisi si riferisce a una membrana post-combustione di un ciclo a combustione interna (anche se contiene un'analisi anche al variare della concentrazione della CO_2 nella corrente in input) e con un valore fissato di permeabilità ($675 \cdot 10^{-12} \cdot \text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$). Nella Tabella 2-1 vengono mostrati i valori di riferimento degli altri parametri presi in considerazione e il *range* in cui vengono fatti variare. Ciò significa che a meno che non siano espressamente dichiarati i valori, i parametri assumono il valore di riferimento.

Tabella 2-1: Parametri di simulazione e loro range [19]

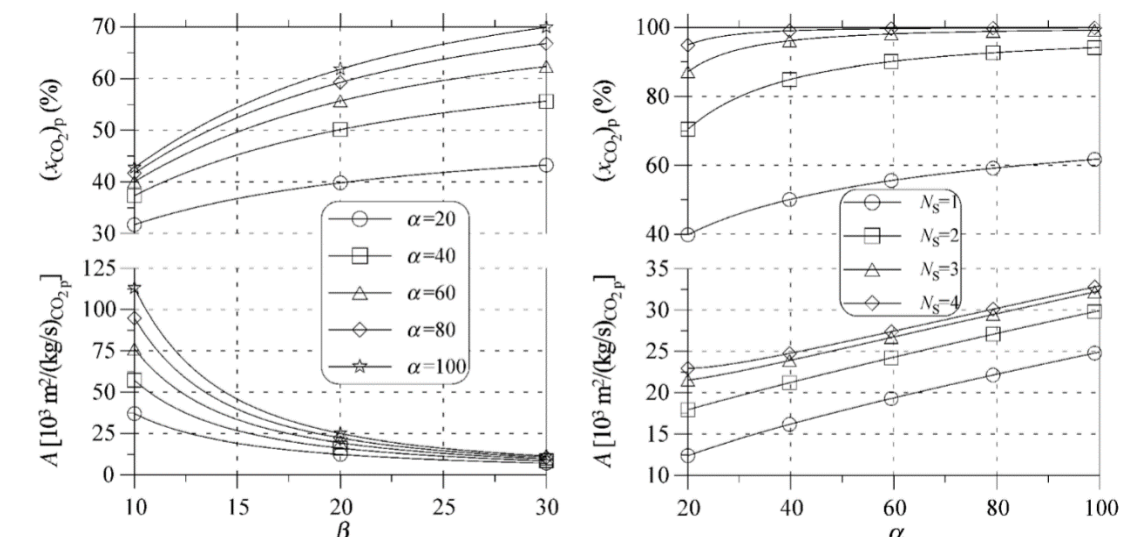
Parameter	Symbol	Reference value	Range
Selectivity	α	60	20–100
Pressure ratio	β	20	10–30
Removed fraction (%)	χ	85	70–100
Input CO_2 fraction (%)	$(x_{\text{CO}_2})_f$	10	6–14

Con *selectivity* (selettività) ci si riferisce al rapporto delle permeabilità tra CO_2 e azoto; il *pressure ratio* è il rapporto di compressione tra i due lati della membrana (non importa in che modo sia ottenuto); la *removed fraction* è essenzialmente l'efficienza di sequestro, definita come la percentuale dell'anidride carbonica in ingresso alla membrana, che permea la membrana; l'*input CO_2 fraction* è la concentrazione della CO_2 in ingresso alla membrana

(tali valori sono tipici di una combustione senza ricircolo di fumi); infine verranno analizzati anche gli effetti sulla membrana al variare del numero di *stage*, ovvero del numero di membrane messe in serie, per ottenere migliori purezze (in ogni caso non ci focalizzeremo su questo aspetto).

La Figura 2-9 mostra l'andamento della purezza del permeato (in alto a sinistra) e l'area di membrana (in basso a sinistra) come funzione del rapporto di compressione e della selettività. La purezza di permeato aumenta, aumentando entrambi i parametri; l'aumento della purezza con la selettività è facilmente intuibile, mentre per capire perché aumenta con il rapporto di compressione, basti pensare alla *pressure issue*, spiegata precedentemente: se pensiamo alla corrente del lato di alimento, nella parte finale della membrana si sarà ormai impoverita di molta CO₂ e quindi il permeato tenderà a essere meno puro; per garantire un permeato ad alta purezza anche nella parte finale della membrana, è necessario un elevato rapporto di compressione. Aumentare il rapporto di compressione porta a una diminuzione della area di membrana, in quanto il flusso di permeato è proporzionale alla differenza di pressione tra i due lati della membrana. Si nota come per rapporti di compressione bassi, soprattutto ad alte selettività, l'area di membrana raggiunge valori molto alti, poiché deve permeare una grande quantità di gas che presenta basse permeabilità (ricordo che aumentare la selettività implica diminuire la permeabilità delle specie diverse dall'anidride carbonica).

Figura 2-9: Purezza di permeato e area di membrana al variare della selettività e del rapporto di compressione [19]



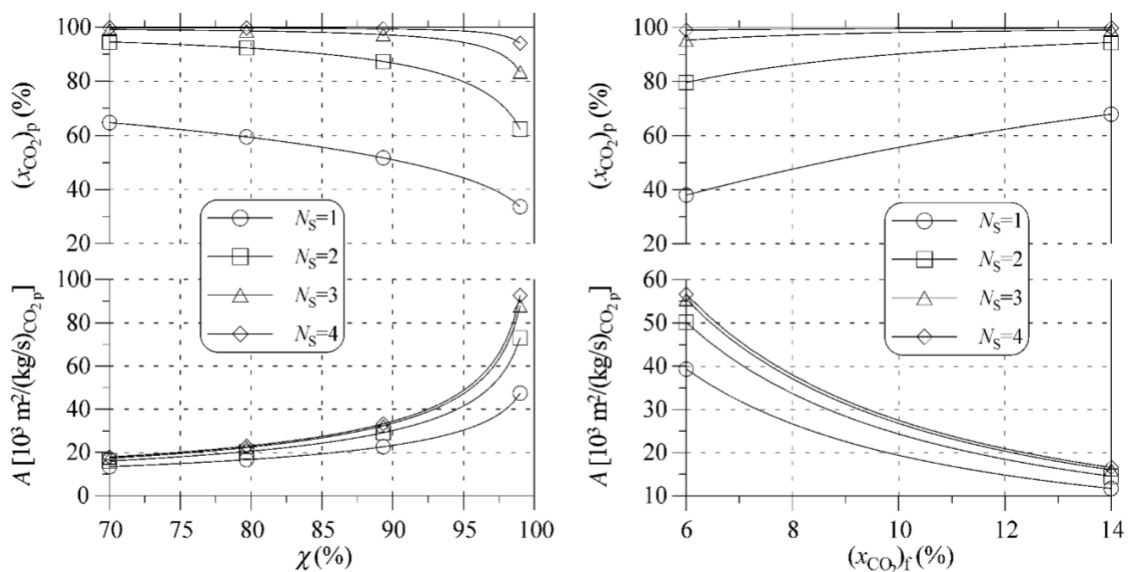
Come si può vedere nella Figura 2-10 a sinistra se vogliamo incrementare la frazione di CO₂ separata (efficienza di separazione), è necessario aumentare l'area di membrana,

sacrificando necessariamente la purezza del permeato. Avvicinandosi ad un'efficienza di cattura unitaria, l'area di membrana cresce asintoticamente e la purezza di permeato crolla.

Nella Figura 2-10 a destra viene mostrato la forte influenza sulla membrana della concentrazione di anidride carbonica della corrente in ingresso. Come si nota, per la membrana con un singolo stage, la purezza del permeato varia da meno del 40% ad oltre il 70%, passando dal 6% al 14% di purezza; anche l'area di membrana è fortemente influenzata dalla purezza della corrente in ingresso, con un fattore di circa 3 sull'area, nel medesimo range di variazione della concentrazione in ingresso.

Questo implica che, in assenza di un'elevata concentrazione di CO₂, come avviene per una combustione interna con forte eccesso d'aria, è difficile ottenere buoni risultati di cattura; esistono due soluzioni per ovviare a questo problema: prevedere più stage di membrana e, soluzione adottata nella tesi, prevedere un ricircolo dei gas combusti, che porta a un notevole incremento della concentrazione di anidride carbonica in ingresso alla membrana.

Figura 2-10: Purezza di permeato e area di membrana al variare dell'efficienza di cattura e della purezza della corrente di feed [19]



Capitolo 3

Cicli HAT

3.1 Introduzione

I cicli combinati, ad oggi la più efficiente tecnologia per la produzione massiva di potenza elettrica, si basano su una separazione fisica tra i gas fluenti nel turbo-gas e il vapore fluente nel ciclo *bottomer*, alimentato dai gas combusti uscenti dalla turbina. È possibile, in alternativa alla separazione fisica tra i fluidi del ciclo combinato, concepire una nuova classe di impianti di potenza, dove l'aria (o i gas combusti) e l'acqua (o il suo vapore) sono miscelati in specifiche proporzioni per creare un impianto in cui un ciclo Brayton (il ciclo di un turbo-gas) e un ciclo Rankine (il ciclo di una centrale a vapore) operano in parallelo, sfruttando parzialmente gli stessi componenti. Tali impianti sono di norma chiamati **cicli misti** o cicli con gas umidi e hanno il vantaggio di una buona efficienza di conversione tipica di un ciclo combinato e costi specifici di impianto particolarmente bassi, poiché tali impianti eliminano componenti molto costosi come il condensatore, la turbina a vapore e circuiti di raffreddamento. I cicli *Humid Air Turbine* (HAT), oggetto dello studio di questo capitolo, sono considerati i migliori cicli misti dal punto di vista di potenza e rendimento. [24]

3.2 I cicli misti

La pratica di un'iniezione di acqua è stata inizialmente introdotta come soluzione ai cali di potenza estivi dei turbogas, impianti basati su un ciclo Brayton semplice. Poiché il compressore di grossa taglia del turbogas aspira una portata volumetrica praticamente costante, il caldo estivo fa diminuire la densità dell'aria in ingresso al compressore, diminuendo la potenza complessiva erogata dall'impianto. Introducendo acqua liquida all'ingresso del compressore, l'aria si umidifica e l'acqua evaporante le sottrae calore, raffreddandola; inoltre la densità della corrente aumenta sia per il raffreddamento sia per l'introduzione di H₂O nella vena fluida. In questo modo è possibile ripristinare quasi completamente e con un costo limitato la potenza di picco estiva di un turbogas, soprattutto in presenza di climi particolarmente secchi, che consentono l'evaporazione di molta acqua.

Fino agli anni '90, l'iniezione diretta di acqua o vapore nel combustore, o appena prima, veniva effettuata anche con lo scopo di abbattere sensibilmente la produzione di NO_x , abbassando la temperatura di combustione. Lo sviluppo dei combustori premiscelati, che consentono una combustione omogenea e con una produzione di ossidi di azoto limitatissima, ha reso inutile questa pratica, ma l'idea dell'iniezione di acqua o vapore si è evoluta verso un sensibile aumento della potenza elettrica e dell'efficienza, rispetto a un ciclo semplice.

Il ciclo *STeam Injected Gas turbine (STIG)* è il primo vero ciclo con una iniezione massiccia di vapore acqueo per incrementare rendimento e potenza del ciclo semplice; il ciclo STIG, tra tutti i cicli misti, risulta anche essere l'unico che trova una reale applicazione nella produzione di potenza elettrica. Il vapore, iniettato in grande quantità prima dell'espansore, è prodotto riscaldando acqua utilizzando come fonte di calore i gas combusti del turbogas, in una caldaia simile a quella di un ciclo combinato. Il vapore, prodotto utilizzando i gas diretti al camino, va a aumentare la potenza prodotta dalla turbina, senza richiedere una maggiore potenza al compressore, garantendo quindi una maggiore potenza complessiva, ma anche un maggiore rendimento.

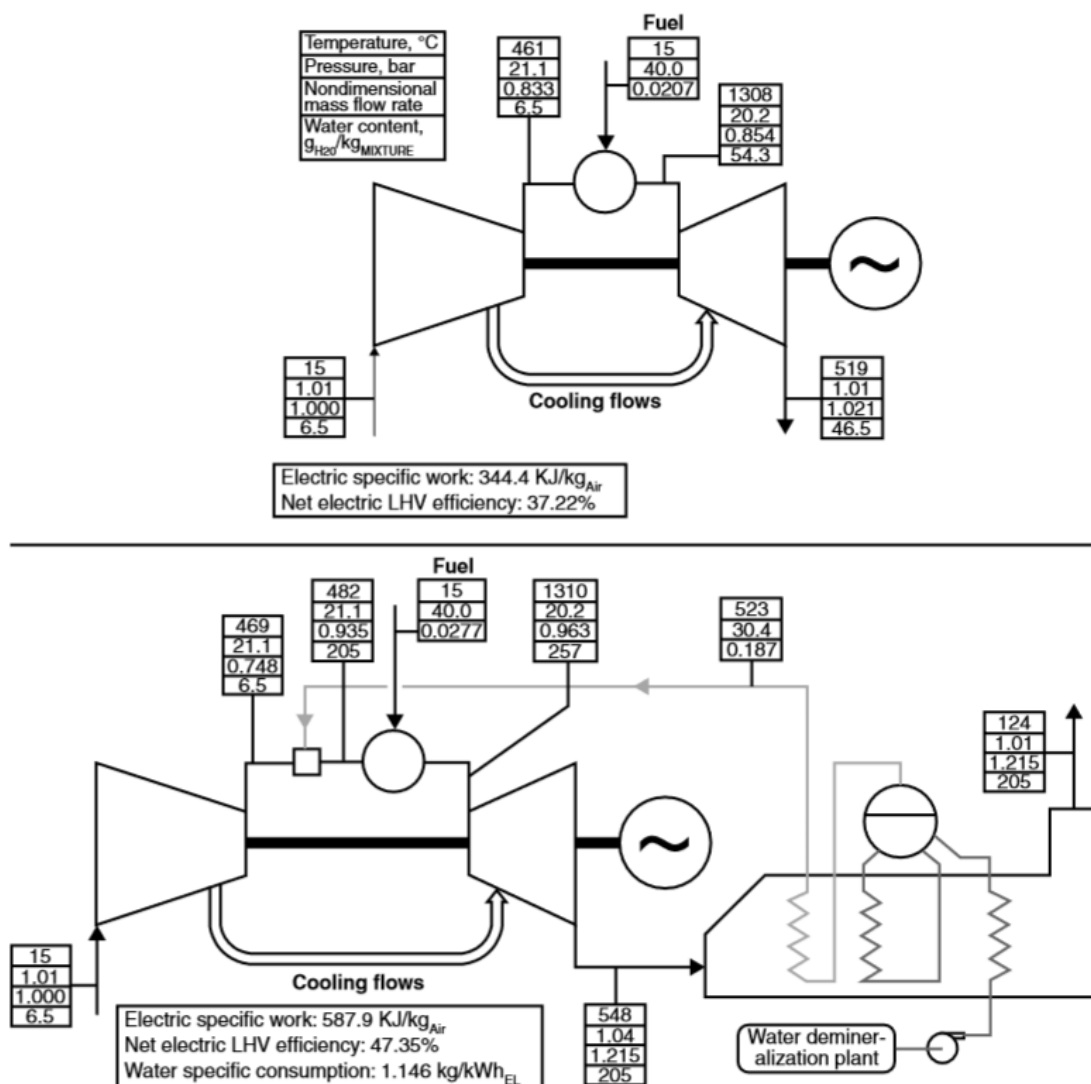
In Figura 3-1 si può notare il notevole incremento di prestazioni del ciclo STIG rispetto al ciclo Brayton semplice.

I problemi di questo ciclo, che spesso sono i problemi di tutti i cicli misti, sono i seguenti:

- È necessario un impianto di demineralizzazione dell'acqua per evitare problemi legati alla corrosione.
- L'introduzione massiccia di vapore, rischia di mandare in stallo la turbina, a meno di modificare le prime schiere della turbina, allargando la sezione di passaggio.
- La diluizione con vapore altera le proprietà fisiche del fluido evolvente in turbina, in particolare il calore specifico a pressione costante e il coefficiente di scambio termico, variando il comportamento della turbina.
- L'aumento di potenza all'albero non deve eccedere il limite strutturale dell'albero, in particolare considerando la spinta assiale sui cuscinetti.

Come si nota, a parte il primo, i problemi nascono quando l'impianto non è progettato ad hoc, ma è ricavato, tramite opportune modifiche, da un impianto basato su ciclo semplice, lasciando inalterati i componenti principali; tale scelta è quasi sempre la più usata, in quanto economicamente sostenibile, limitando immensi costi di progettazione e di R&D (*Research & Development*).

Figura 3-1: Confronto tra un ciclo STIG e un ciclo semplice [24]

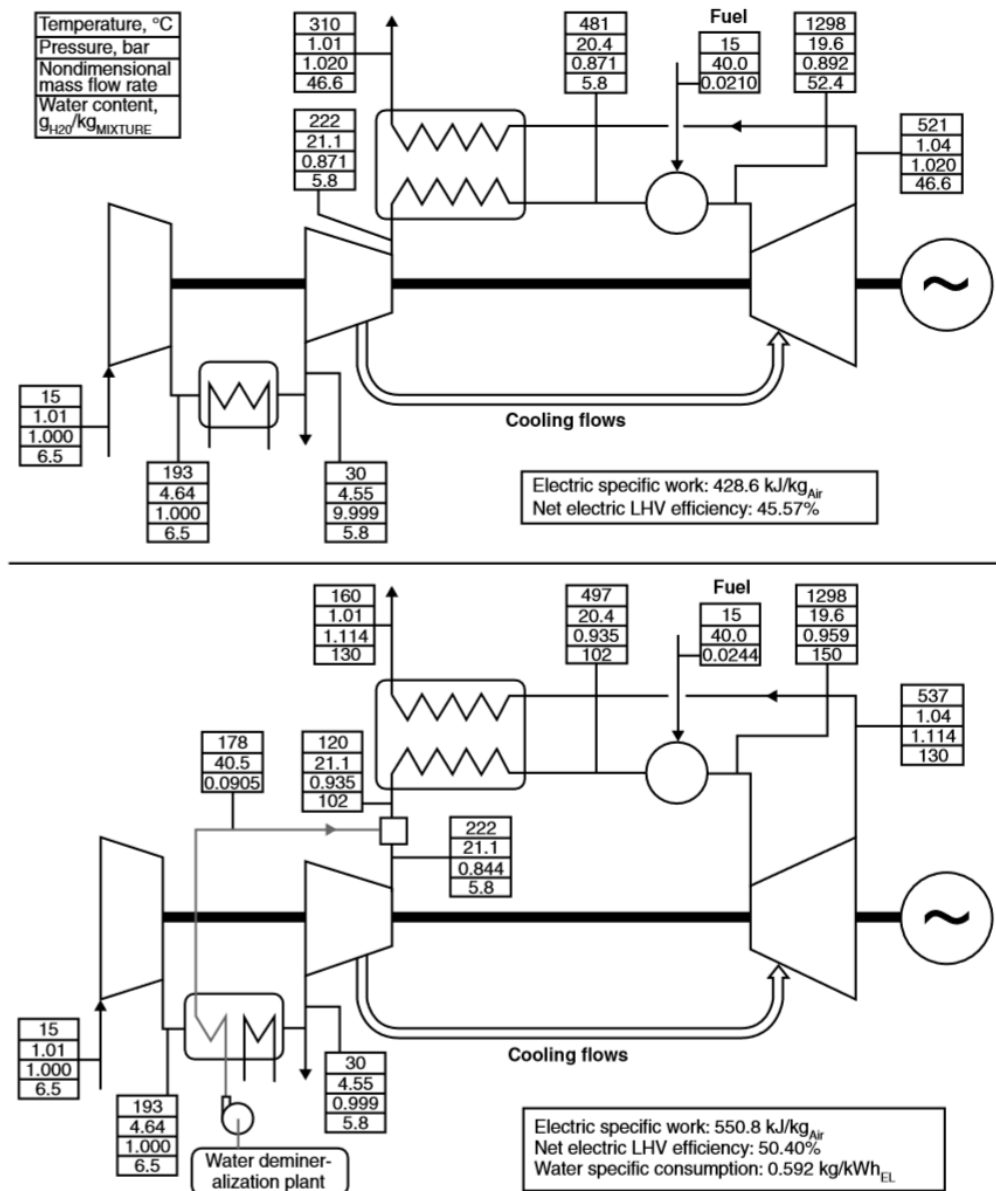


Abbiamo visto che il ciclo STIG recupera il calore dei gas combusti producendo vapore da inserire nel ciclo; in alternativa si può pensare di recuperare tale calore, riscaldando l'aria in ingresso al combustore (ciclo rigenerativo); inoltre la rigenerazione ben si integra con una compressione interrefrigerata. Tali cicli, che presentano entrambe le peculiarità descritte, vengono chiamati *InterCooled Regenerative (ICR)*.

I cicli *Recuperative Water Injected (RWI)* sono basati su un ciclo ICR, ma presentano l'iniezione di acqua all'interno del ciclo. L'iniezione di acqua, come mostrato in Figura 3-2, eleva le prestazioni del ciclo, grazie a un migliore recupero termico; l'immissione di acqua liquida ha il duplice effetto di diminuire la temperatura in ingresso allo scambiatore rigenerativo e aumentare la capacità termica del flusso freddo, inserendo più acqua di quella necessaria alla saturazione alla temperatura di ingresso del rigeneratore e quindi

garantendo anche un calore specifico latente di evaporazione (nel ciclo ICR la capacità termica del flusso freddo risulta molto più bassa rispetto al flusso caldo). Il risultato è un ciclo con buone efficienze e alti lavori specifici, grazie alla compressione interrefrigerata e all'ottimo recupero termico dei gas combusti; tale impianto non ha tuttavia trovato fortuna in ambito commerciale: oltre ai problemi elencati già per il ciclo STIG, si aggiunge la difficoltà di gestione dello scambiatore rigenerativo, che, nel caso del ciclo RWI, deve gestire l'evaporazione dell'acqua al suo interno.

Figura 3-2: Confronto tra un ciclo IRC e un ciclo RWI [24]



I cicli *Humid Air Turbine (HAT)* sono essenzialmente un'evoluzione dei cicli RWI, come si nota dalla Figura 3-3. Tali impianti, proposti per la prima volta verso la fine degli

anni '80[25], non hanno mai trovato reali applicazioni nella produzione di potenza, come per altro gli altri cicli misti.

I cicli HAT mantengono molte delle caratteristiche dei cicli RWI: entrambi hanno una compressione interrefrigerata, sono cicli rigenerativi e l'aria uscente dal combustore di alta pressione è miscelata con acqua per garantire un migliore recupero termico dei gas combusti; la principale differenza tra i due impianti è l'introduzione di uno scambiatore per il raffreddamento dell'aria in uscita al compressore di alta pressione (incrementando maggiormente il recupero termico) e di un saturatore, che va a sostituire il più semplice *water mixer* del ciclo RWI.

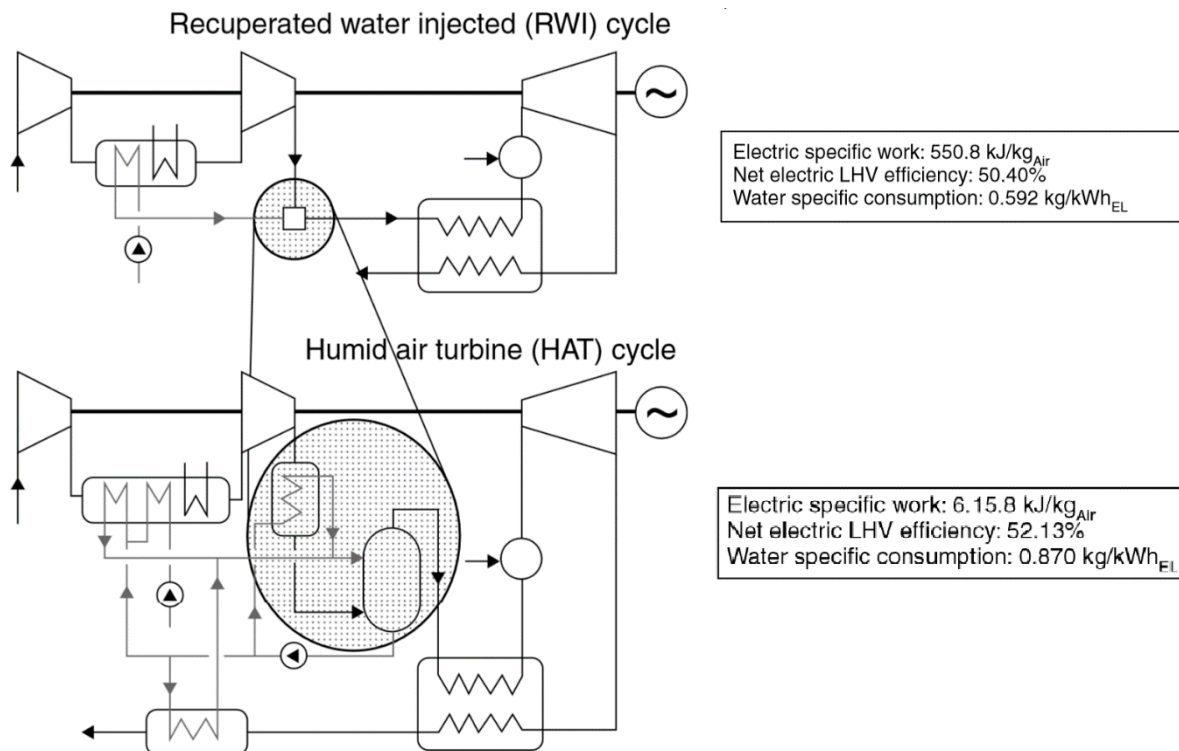
Il saturatore, componente chiave del ciclo HAT, è un grosso corpo cilindrico, al cui interno acqua calda fluisce dall'alto verso il basso ed entra in contatto con l'aria che risale la torre; all'interno avviene un simultaneo scambio termico e di massa, che fa evaporare l'acqua, scaldando e inumidendo l'aria che risale la colonna; all'uscita del saturatore abbiamo acqua fredda estratta dal basso e aria calda e quasi satura d'acqua in testa al saturatore. Tipicamente, per migliorare lo scambio termico e di materia, vengono utilizzati dei riempimenti strutturati, che permettono notevoli riduzioni di volume e basse cadute di pressione.

Termodinamicamente parlando, il vantaggio di un ciclo HAT rispetto a un ciclo RWI si può spiegare in questi termini: il ciclo HAT va a ridurre le pesanti perdite di miscelamento, separando il raffreddamento dell'aria in uscita dall'aggiunta di acqua, cosa che nel ciclo RWI avveniva simultaneamente. Le maggiori irreversibilità di un ciclo RWI possono essere spiegate considerando che, al momento della miscelazione, la differenza iniziale tra la pressione di saturazione del liquido e la pressione parziale dell'acqua nella corrente gassosa è elevata: a grandi differenze di *driving force* corrispondono sempre grandi irreversibilità.

Nel ciclo HAT, per evitare questo problema, inizialmente l'aria in uscita dal compressore di alta pressione viene raffreddata per mezzo di uno scambiatore a superficie e solo successivamente viene aggiunta l'acqua, riscaldata in vari recuperatori, tramite il saturatore; all'interno del saturatore le differenze tra la pressione di saturazione dell'acqua e la pressione parziale dell'acqua nella corrente gassosa si tengono sempre alquanto limitate, diminuendo sensibilmente la produzione di entropia.

L'ulteriore vantaggio di questa procedura è che il ciclo HAT permette l'iniezione di molta più acqua, che da un lato permette un incremento del lavoro specifico e dall'altro consente un recupero dei gas combusti migliore, grazie all'accresciuta capacità termica del fluido freddo, che consente ai gas caldi di raffreddarsi fino a temperature prossime ai 100 °C, garantendo un'efficienza maggiore di 2 punti percentuali rispetto al ciclo RWI. [24]

Figura 3-3: Confronto tra ciclo HAT e ciclo RWI [24]



In Figura 3-4 si può invece apprezzare l'interno ciclo termodinamico; in quest'ultimo caso l'impianto è stato calibrato con un gruppo turbogas più moderno, come spiegato nella prossima sezione.

3.3 Calibrazione GS

GS, il programma usato per la simulazione dell'impianto, richiede in input le caratteristiche tecniche di ogni componente; ad esempio, per la turbina a gas bisogna impostare valori di rendimento politropico degli stadi raffreddati, rendimento di quelli non raffreddati, temperatura massima dei materiali, efficienza di raffreddamento e altri parametri.

Al fine di ottenere una simulazione realistica e attuale, l'idea è quella di utilizzare parametri di una turbina veramente prodotta e disponibile sul mercato. Il problema è che i costruttori non forniscono i parametri necessari in input a GS, tuttavia possono essere ricavati con una calibrazione.

Il primo passo è scegliere un turbogas: la scelta ricade su una Rolls-Royce (50 Hz) Trent 60 DLE, un turbogas aeroderivativo, che si sposa bene con il progetto CCS visto il rapporto

di compressione elevato. Il produttore ci fornisce i seguenti valori [26], mostrati in Tabella 3-1, ottenuti in configurazione ciclo semplice con condizioni ambientali ISO standard.

L'idea è quella di avvicinarsi più possibile a tali valori, cercando di minimizzare l'errore di calibrazione proposto da P. Chiesa e E. Macchi [27]:

$$Err = \left[\left(\frac{W_{calc} - W_{rep}}{W_{rep}} \cdot 100 \right)^2 + \left(\frac{\eta_{calc} - \eta_{rep}}{\eta_{rep}} \cdot 100 \right)^2 + 0.0306 \cdot (TOT_{calc} - TOT_{rep})^2 \right]$$

Dove il pedice "calc" si riferisce alla potenza calcolata nella simulazione e "rep" si riferisce al valore riportato al costruttore.

Tabella 3-1: Dati di targa RR Trent 60 DLE e simulazione GS

	Potenza [kW]	TOT [°C]	η [%]	Portata scarico [kg/s]	Rapporto di compressione
RR Trent 60 DLE Dati di targa	53119	433.4	42.5	155.67	33.3
RR Trent 60 DLE Simulazione GS	53300	433.4	42.3	155.67	33.3

Non essendo necessaria una precisione elevata, ho evitato di implementare un programma di ottimizzazione; fissata la TOT (Temperature Outlet Turbine), la portata allo scarico e il rapporto di compressione, variando i parametri citati in precedenza ho provato a minimizzare tale errore giungendo fino a 0.4% di errore (gli altri parametri di input, meno significativi, sono lasciati invariati da calibrazioni precedenti).

In Tabella 3-2 sono mostrati i parametri di calibrazione che vanno inseriti in input a GS.

Tabella 3-2: Parametri di calibrazione di GS

Rendimento politropico compressore	0.919
Rendimento medio politropico turbina stadi raffreddati	0.901
Rendimento medio politropico turbina stadi non raffreddati	0.928
Temperatura massima materiali rotore [°C]	870
TIT [°C]	1235
Parametro rfc	0.35

Il parametro "rfc" descrive la frazione del raffreddamento dedicata al film cooling.

3.4 Simulazione Ciclo HAT

Una volta stabiliti i parametri da inserire in input, si può procedere con la simulazione. Per il ciclo HAT, a differenza di quanto fatto precedentemente, si è preferito imporre la TIT (*Temperature Inlet Turbine*); il valore ottenuto dalla calibrazione è stato incrementato di 100°C, in quanto una compressione interrefrigerata come quella di un ciclo HAT permette di avere un refrigerante a temperatura decisamente minore e può innalzare la TIT; la TIT è stata fissata a 1335 °C, valore che massimizza il rendimento dell'impianto.

Bisogna tuttavia controllare che i valori delle portate di refrigerante del primo ugello e delle schiere a valle in configurazione HAT non superino i valori in configurazione ciclo semplice.

Tabella 3-3: Valori relativi delle portate di raffreddamento

	$V_{cl,nz}/V_g$	$V_{cl,ir}/V_g$
RR Trent 60 DLE ciclo semplice	0.025	0.019
RR Trent 60 DLE ciclo HAT	0.014	0.014

In Tabella 3-3 vengono mostrati i valori delle portate volumetriche del refrigerante del primo ugello e del refrigerante delle schiere a valle rapportate alla portata volumetrica in uscita dal primo ugello. Si nota come il ciclo HAT, disponendo di refrigerante a temperatura inferiore, riesce a contenere le portate volumetriche ben al di sotto dei valori del ciclo semplice. Non avrebbe senso quindi innalzare ulteriormente la TIT al di sopra dei valori che massimizzano il rendimento dell'impianto. [28]

I valori di refrigeranti diversi rispetto a quelli in configurazione in ciclo semplice presuppongono una riprogettazione dei canali per il *cooling* o quanto meno una loro modifica; tuttavia la riprogettazione o la modifica del gruppo turbo-compressore in configurazione HAT è una prerogativa già presente: la presenza della compressione interrefrigerata e la composizione dei gas espandenti in turbina ricca di molecole triatomiche non permettono l'utilizzo tale e quale di compressore e turbina.

Tutti gli altri parametri sono lasciati invariati, tra cui il rapporto di compressione del compressore, la portata in uscita dalla turbina e i parametri della turbina.

Nella Figura 3-4 è mostrato l'intero schema d'impianto con i valori di pressione, temperatura e portata adimensionale dei punti più importanti del ciclo, mentre in Tabella 3-4 sono riassunte i parametri di merito del ciclo. I molti scambiatori di calore introducono perdite di carico: non c'è quindi da stupirsi nel vedere livelli di pressione inferiori a quelli di un ciclo semplice con rapporto di compressione di 33.3.

Tabella 3-4: Parametri di merito dell'impianto HAT

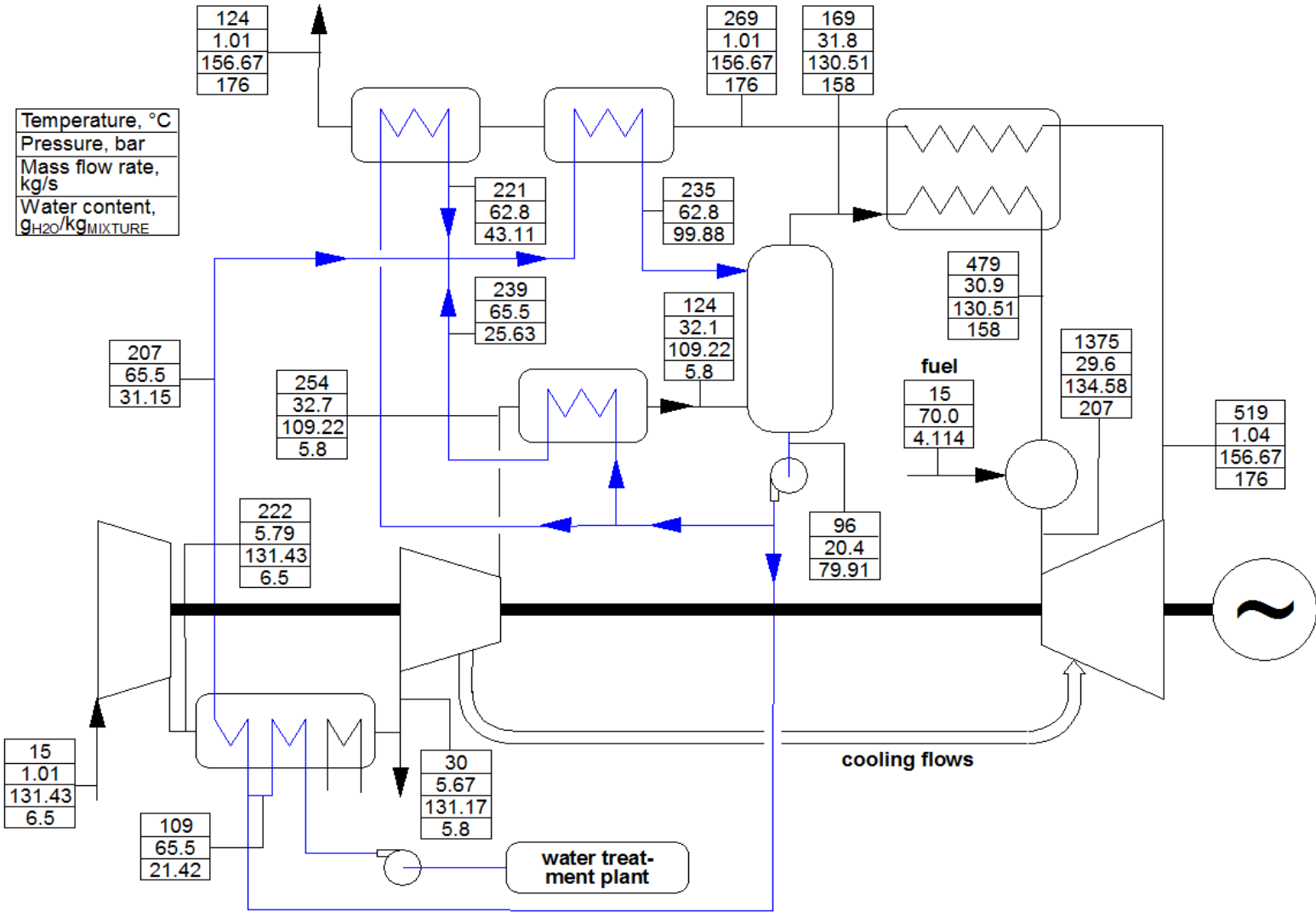
Rendimento elettrico netto	0.5518
Potenza elettrica netta [kW]	101140
Portata uscita dalla turbina [kg/s]	155.67

Come si nota il lavoro specifico aumenta sensibilmente nei confronti del ciclo semplice: pur mantenendo invariata la portata in uscita alla turbina, vengono superati i 100 MW di potenza elettrica.

Il rendimento, rispetto a un ciclo semplice con analogo gruppo turbo compressore, aumenta di circa 12.5 punti percentuali, sfiorando la soglia del 55%.

I cicli combinati rimangono imbattibili sulle loro tipiche taglie (400 MW), ma per quanto riguarda potenze più piccole il minor costo d'impianto, dovuto all'assenza di condensatore e turbina a vapore, potrebbe far preferire un ciclo HAT, sebbene, a pari taglia, perda circa un paio di punti percentuali di rendimento rispetto a un ciclo combinato.

Figura 3-4: Schema d'impianto e punti termodinamici ciclo HAT



3.5 Considerazioni conclusive

Termodinamicamente parlando, un ciclo HAT può contare sui vantaggi di una compressione interrefrigerata, su refrigeranti per la turbina a bassissima temperatura e quindi una TIT più elevata e un recupero del calore dei gas all'uscita della turbina molto efficace; tuttavia la forte concentrazione di acqua allo stato vapore al camino (superiore ai 200g/kg_{miscela}) impedisce al ciclo di raggiungere efficienze pari a quelle di un ciclo combinato di grande taglia, visto il grande valore entalpico del vapore che viene disperso in ambiente. Non va però scordato che un ciclo HAT di piccola taglia (nell'ordine dei pochi MW) risulta essere più efficiente e di gran lunga meno costoso di un ciclo combinato di pari taglia e risulta essere, per impianti di media taglia (nell'ordine dei 100 MW), più economico di un ciclo combinato, seppur leggermente meno efficiente.

Ad oggi, nessun impianto di produzione di potenza, se non piccoli impianti di prova, è stato basato su un ciclo HAT. La scarsa diffusione di tale tecnologia è legata all'alta concentrazione di vapore d'acqua all'interno dei gas che espandono in turbina, che richiedono lo sviluppo di una turbina diversa da quella operante normalmente in un ciclo semplice a gas, presupponendo elevati costi di progettazione e ricerca e sviluppo. Inoltre l'aumento di portata evolvente in turbina crea problemi strutturali all'albero, a causa dell'aumento di potenza, e problemi di stallo in turbina, a causa dell'accresciuta portata. L'utilizzo di acqua è invece di minore impatto, considerando che un ciclo combinato che sfrutti una torre evaporativa ha un consumo di acqua specifico al kWh prodotto di circa il 30% maggiore rispetto ad un ciclo HAT (circa 0.72 kg/kWh per il ciclo HAT). [28]

Capitolo 4

Impianto HAT-CCS

In questo capitolo cercherò di spiegare l'idea che sta dietro a un impianto HAT-CCS (*Humid Air Turbine Carbon Capture & Storage*) e descriverne le prestazioni. Per quest'ultimo punto ho integrato a GS altri due software: Aspen per la simulazione della sezione di purificazione e compressione della CO₂ e Matlab, utilizzato per la simulazione della membrana. Poiché GS non possiede la possibilità di simulare membrane selettive, la membrana viene simulata tramite tanti splitter quante sono le specie presenti nella corrente, tipicamente 5: argon, ossigeno, anidride carbonica, vapor d'acqua e azoto. Il valore della portata da separare sarà impostato a GS e ricavato da una simulazione in Matlab della membrana; poiché i valori di sostanze separate dalla vena fluida influenzano a loro volta la portata in ingresso alla membrana, sarà necessario applicare un processo iterativo, passando da Matlab a GS, fino a giungere a convergenza. È inoltre necessario integrare Aspen alla simulazione: il processo completo sarà mostrato nella sezione 4.3 .

Come mostrato in precedenza, le membrane polimeriche hanno diverse applicazioni nell'ambito della produzione di potenza; un ciclo HAT ha tuttavia una caratteristica che può renderlo più adatto di altri cicli all'integrazione con le membrane per il sequestro selettivo di CO₂. Infatti una membrana, come mostrato in precedenza, tipicamente non resiste a temperature superiori ai 100°C ed inoltre beneficia di correnti ad alte pressioni. In un ciclo HAT esiste un punto termodinamico, prima dell'ingresso del saturatore, dotato di caratteristiche vicine a quelle richieste (123.9 °C, 32.08 bar nella simulazione calibrata); raffreddando la vena fluida fino a 80°C, per garantire un margine di sicurezza, otterremo un punto del ciclo con caratteristiche perfette per l'installazione di una membrana selettiva con perdite entalpiche decisamente modeste.

4.1 Descrizione dell'impianto

L'impianto HAT-CCS è progettato ricalcando un impianto HAT nella quasi totalità delle sue parti, ma con due sostanziali modifiche. In Figura 4-1 è mostrato lo schema d'impianto.

All'ingresso del saturatore è installata la membrana per il sequestro della CO₂ con l'annessa sezione CPU (compressione e purificazione della CO₂). Tale membrana, sebbene posizionata in un punto termodinamicamente favorevole, non potrebbe funzionare, in quanto tale punto è posizionata prima del combustore e dunque in totale assenza di CO₂. È dunque necessario ricircolare i fumi: per migliorare le prestazioni, un ricircolo selettivo sembra la scelta migliore; si utilizza dunque

un'ulteriore membrana, portata in pressione dal lato dei fumi da un sistema compressore-turbina con recupero termico, che trasferisce una corrente composta principalmente da CO₂ dai fumi all'aria in ingresso, permettendo quindi di far circolare all'interno dell'impianto una corrente di gas molto ricca di CO₂ (superando il 25% molare) e di far funzionare a dovere la membrana posta prima del saturatore; la membrana di ricircolo è quindi una membrana con a quattro vie, mentre la membrana di sequestro è una membrana a 3 vie.

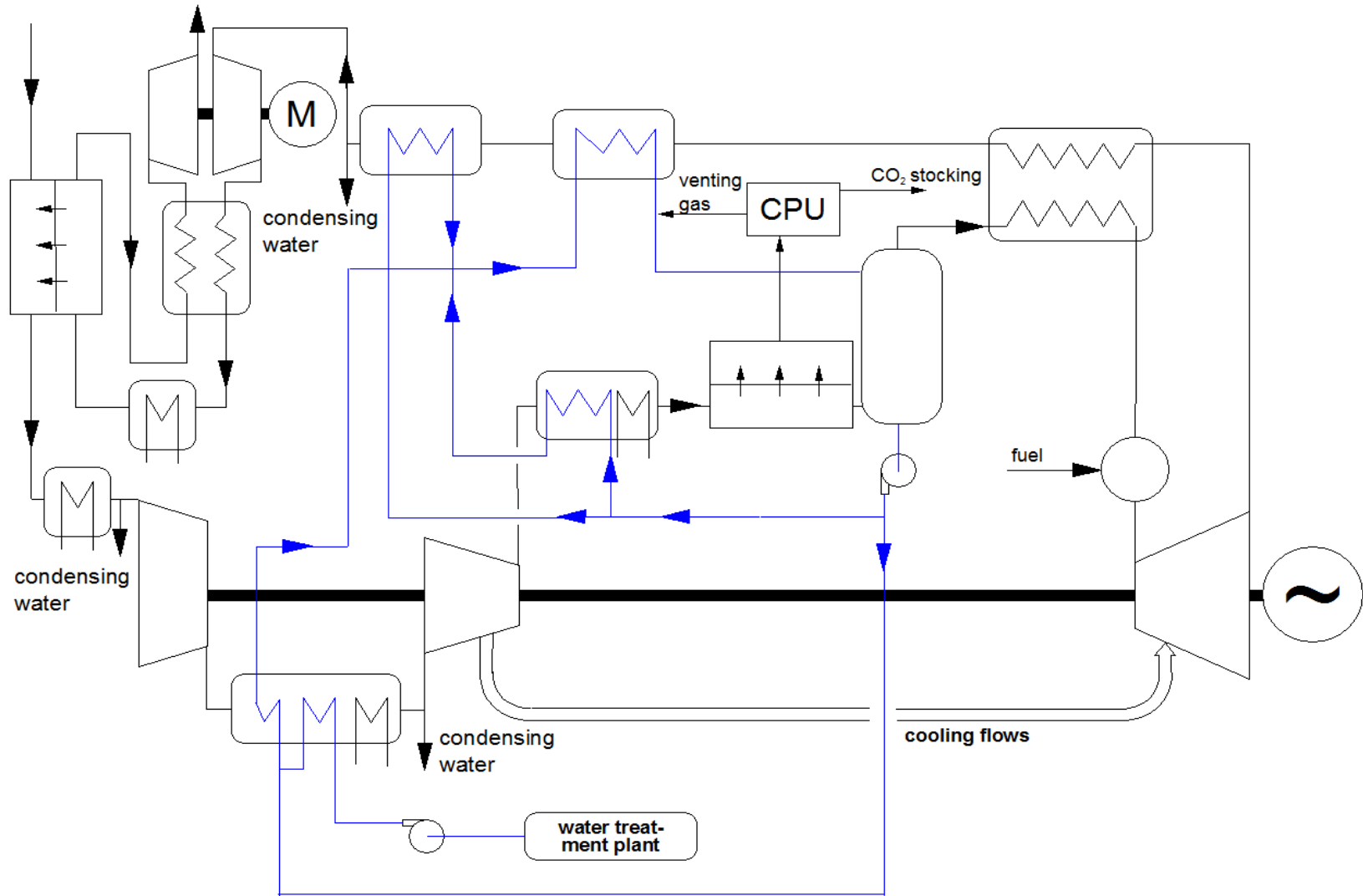
La sezione CPU (Compressione e Purificazione della CO₂) verrà descritta in dettaglio nel prossimo paragrafo per evitare di complicare lo schema in maniera eccessiva; la sezione CPU può essere considerata come una sezione a sé dell'impianto che provvede a comprimere e a rendere più pura la CO₂ da mandare allo stoccaggio.

Si può notare come all'albero secondario debba essere collegato un motore che asporterà potenza netta all'impianto; la turbina calettata a tale albero funge da recuperatore di lavoro, ma non potrà mai "alimentare" da sola il compressore poiché in primis le macchine sono reali e quindi con rendimenti inferiori all'unità (fissati a 0.85, per esattezza) ed a causa del gas, principalmente CO₂, che viene sottratto prima della turbina; la turbina per questi due motivi arriva a produrre poco più del 40% (con un rapporto di compressione fissato a 2) della potenza assorbita dal compressore.

Prima di entrambe le membrane è presente uno scambiatore di calore, che porta il gas in ingresso ad esse alla temperatura di 80°C per la membrana di sequestro e 90°C per la membrana di ricircolo, garantendo un margine di sicurezza operativo; per la membrana di ricircolo tale scambiatore fornisce anche la differenza di temperatura sufficiente per il funzionamento dello scambiatore di recupero posto a valle del compressore e a monte della turbina. Tali scambiatori disperdono il calore in ambiente, in quanto recuperare calore a quella temperatura risulta pressoché inutile per l'impianto.

Infine si può notare come prima del compressore principale sia posto un ulteriore scambiatore di calore, il quale ha il compito di portare la temperatura dell'aria in ingresso arricchita di CO₂ alla temperatura di 30°C; infatti come ben sappiamo i compressori aumentano nettamente le loro prestazioni tanto più è bassa la temperatura della corrente di gas in ingresso; questo accorgimento va preso in presenza di qualsiasi tipo di ricircolo, se si vuole tenere il più alto possibile il rendimento.

Figura 4-1: Schema d'impianto ciclo HAT-CCS



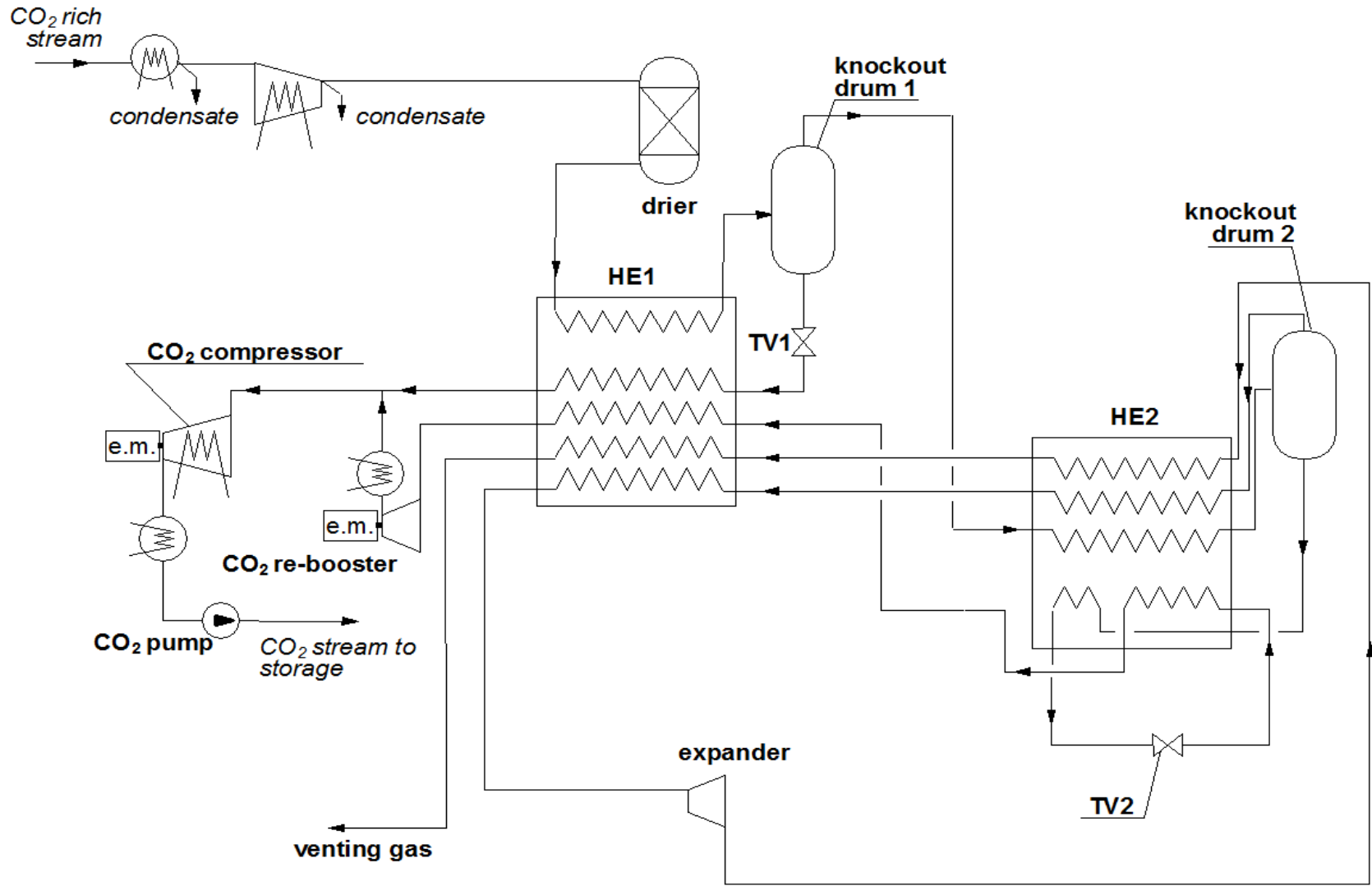
4.2 Sezione CPU

La CO₂ diretta allo stoccaggio deve avere precise caratteristiche di purezza. Tale questione nasce da un ragionamento in termini sia energetici sia economici: più la corrente è pura, più sono bassi i costi di compressione a pari anidride carbonica stoccata. Nasce quindi un *tradeoff* tra costi di compressione e costi di purificazione che trova il valore ideale in una purezza sempre superiore al 90% e talvolta superiore al 95% su base molare [13]. Tale valore ovviamente dipende da caso a caso; giusto per fare un esempio, se un impianto senza sezione di purificazione raggiungesse già purezze nell'ordine del 90% si potrebbe evitare di costruire l'impianto e stoccare la CO₂ così com'è. Tuttavia c'è da considerare che non si può stoccare l'anidride carbonica ovunque lo si desideri, ma verosimilmente essa verrà immessa in una rete di trasporto, unita ad altri flussi, per poi essere stoccata in grandi siti idonei; è a questo livello che interviene l'ente che gestisce tale trasporto, fissando un valore minimo di purezza necessario per usufruire della rete di trasporto. Ad oggi non esiste ancora una rete di trasporto e nessuna purezza minima è stata definita. In questa tesi prenderemo come valore minimo di riferimento il 96% su base molare; tale valore è stato stimato ragionevole per lo stoccaggio in acquiferi salini.

È dunque necessario in ogni impianto CCS avere la sezione di compressione e purificazione della CO₂; tipicamente si adotta una soluzione con separazione criogenica e verrà scelto uno schema d'impianto a doppio flash, energeticamente conveniente rispetto alla soluzione a singolo flash o a distillazione[29]. Nella Figura 4-2 viene mostrato lo schema d'impianto.

La separazione criogenica consiste nel portare la corrente di gas da trattare a temperature molto basse, nell'ordine dei -50°C, e a pressioni elevate, nell'ordine dei 25 bar. In queste condizioni la CO₂ tende a condensare, mentre gli altri gas, ovvero O₂, Argon e N₂ tendono a rimanere gassosi, avendo temperature di condensazioni molto inferiori. Dividendo con un separatore le due fasi, liquida e gassosa, otterremo un vapore ricco di gas incondensabili e un liquido ricco di CO₂. Tale corrente poi verrà ulteriormente compressa fino a raggiungere la pressione voluta.

Figura 4-2: Schema d'impianto della sezione CPU a doppio flash [30]



L'idea del doppio flash è quella di dividere il processo di purificazione in due stadi consecutivi. I due separatori (flash) lavorano a due livelli di temperatura differenti, il secondo lavora con valori di temperatura prossimi a quella del punto triplo dell'anidride carbonica (-56.6°C e 5.18 bar) per spingere al massimo la purificazione della corrente dagli incondensabili (analogamente a quanto accade nel caso a singolo flash), mentre il primo separatore opera invece ad una temperatura superiore.

Inizialmente la corrente da purificare viene compressa con un compressore a tre stadi interrefrigerato, A monte dei compressori alla corrente viene sottratta la parte condensata, tipicamente acqua, per evitare di danneggiarne le pale. La scelta dei compressori interrefrigerati è praticamente obbligata, diminuiscono il lavoro di compressione e consentono di mantenere limitate le temperature. Infatti la corrente dovrà poi essere ulteriormente raffreddata fino alle temperature di esercizio del flash.

Tutta la parte di impianto che lavora a temperature criogeniche è chiamata *cold box*. A monte della *cold box* viene posto un ulteriore dispositivo che condensa l'acqua presente nella corrente ed un setaccio molecolare che porta il contenuto d'acqua a livelli di pochi ppm, chiamato *dryer*. La solidificazione dell'acqua nella *cold box*, infatti, causerebbe non pochi problemi all'impianto. Il componente più importante della *cold box* è lo scambiatore: esso porta la corrente principale alla temperatura di esercizio del successivo separatore flash, recuperando il calore dalle correnti liquida e aeriforme prodotte da esso; l'impianto a doppio flash prevede due di questi scambiatori. Tale soluzione prevede che l'impianto sia *autorefrigerante*, ovvero che non necessiti di cicli frigoriferi esterni. In particolare il flusso aeriforme proveniente dal separatore viene elaborato in tre successivi stadi di espansione interrisaldati (lo scarico di ogni stadio viene mandato allo scambiatore per recuperare, come detto, il calore) in modo da recuperare l'energia di pressione, ma soprattutto effettuare un ulteriore recupero termico, visto che l'espansione di un gas con sottrazione di lavoro ne provoca il raffreddamento. La parte liquida in uscita dal separatore, ricca di CO₂, viene anch'essa ricircolato per effettuare il recupero termico dopo una laminazione: l'evaporazione di tale corrente asporta un elevato quantitativo di energia termica dalla corrente primaria che dunque si raffredda fino alla temperatura operativa del separatore. Il valore della caduta di pressione della valvola di laminazione viene stabilito per garantire il ΔT_{\min} voluto allo scambiatore. Il flusso ricco di CO₂ una volta evaporato a seguito del recupero termico, viene mandato alla fase finale di compressione. Al fine di avere anidride carbonica in fase liquida da mandare allo stoccaggio, il flusso viene portato ad una pressione superiore a quella di condensazione, raffreddando successivamente la corrente sotto alla temperatura critica di modo che resti in fase liquida e non passi allo stadio supercritico. Per ottenere questo risultato, entrambe le correnti uscenti dai flash vengono compresse con

compressori interrefrigerati. Una volta raggiunta la fase liquida, la corrente viene elaborata da una pompa che la porta nelle condizioni di pressione necessarie per lo stoccaggio (150 bar). Le correnti aeriformi povere di CO₂, una volta recuperato calore (inteso come freddo, in questo caso) ed energia di pressione vengono liberate in atmosfera.

Come detto in precedenza, lo scopo è purificare la corrente oltre il 96%, limitando più possibile i costi energetici.

I parametri su cui possiamo agire sono i seguenti:

1. Pressione a valle del primo treno di compressori, che, a meno delle perdite di carico, coincide con la pressione operativa dei due scambiatori. In generale un aumento di tale valore porta a un migliore recupero della CO₂, sacrificandone però la purezza ed aumentando la potenza assorbita dall'impianto.
2. Temperatura operativa dei due flash. Diminuire la temperatura operativa dei due flash porta a un migliore recupero dell'anidride carbonica, diminuendone però la purezza. La potenza assorbita dall'impianto cresce al diminuire della temperatura dei flash.
3. Il ΔT_{\min} all'interno degli scambiatori, regolato dalla caduta di pressione della valvola di laminazione. Tale parametro influisce soltanto sulla potenza assorbita dall'impianto: essa è tanto minore tanto più piccolo è tale ΔT_{\min} ; di contro, le dimensioni dello scambiatore tendono a aumentare, al diminuire di questo parametro.

Essenzialmente, aumentare il recupero della sezione CPU permette di diminuire la quantità di anidride carbonica da sequestrare, nel nostro caso, con le membrane, diminuendo così l'area di membrana, ma aumentando le spese energetiche.

Come si sarà notato, l'analisi qui sopra riportata risulta essere semplicistica e semplificata per evitare di annoiare il lettore con dettagli poco pregnanti in questa tesi; per un'analisi decisamente più completa si rimanda a [29], di cui le poche righe sopra risultano essere una concisa sintesi.

4.3 Simulazione dell'impianto e risultati

La simulazione dell'impianto risulta piuttosto critica, in quanto è necessario l'utilizzo dei tre programmi citati (GS, Matlab, Aspen) contemporaneamente. GS è necessario per la simulazione dell'impianto, Matlab per la simulazione delle membrane (in GS non sono implementate) e Aspen per la simulazione della sezione CPU; quest'ultima, pur essendo la

sezione CPU a valle dell'impianto, non si può eseguire alla fine della simulazione "GS+Matlab", ma va integrata all'interno delle iterazioni. L'idea è dimensionare un impianto con un'efficienza complessiva di sequestro pari a 0.9; la sezione CPU, come mostrato in precedenza, ha a sua volta un'efficienza di rimozione che non può essere controllata tramite Aspen. Ciò implica che è necessario iterare tra i tre programmi fino a ottenere convergenza.

Le membrane in GS sono simulate tramite splitter che separano una quantità nota di sostanze, tali valori tuttavia non sono noti né tantomeno calcolabili con questo software; Matlab interviene in aiuto, simulando la membrana, avendo come dati di ingresso le portate di gas, le proprietà della membrana, le pressioni di entrambi i lati e la quantità di CO₂ che si vuole separare, fornendo in uscita la dimensione della membrana stessa e le portate dei gas trasferiti attraverso la membrana. Matlab può anche fornire i valori delle portate in uscita dalla membrana, ma per come lavora GS, risulta più utile fornire i valori delle portate trasferite per poi inserirli come input agli splitter che simulano la membrana.

L'impianto è dotato dello stesso gruppo compressore-turbina del ciclo HAT mostrato in precedenza, calibrato con una turbina Rolls Royce Trent 60 DLE: la portata in uscita dalla turbina è fissata al valore della configurazione in ciclo semplice, ovvero 155.67 kg/s.

Per le membrane è stato scelto di utilizzare una membrana polimerica Polaris con permeanza della CO₂ di 1000 *gpu*, equivalenti a $3.35 \cdot 10^{-10} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$, con selettività rispetto all'N₂ di 50 e con una perdita di carico relativa del 5%.

La portata di ricircolo è stata fissata con una variabile di convergenza in GS imponendo al 2% la concentrazione di O₂ in uscita dal combustore, non trovando ulteriori benefici nel ricircolare una quantità maggiore di CO₂. I benefici di un ulteriore aumento nella concentrazione di CO₂ causati da un ricircolo maggiore non compensano la maggiore potenza richiesta dal compressore secondario (poiché si sottrae più gas all'espansione della turbina) e la maggiore dimensione della membrana di ricircolo. Un simile valore di concentrazione di ossigeno in uscita dal combustore è sufficientemente grande per non generare problemi di incombusti o di combustione parziale.

Non viene applicata nessuna *backpressure* alla membrana posta prima del saturatore; il motivo sarà più chiaro una volta mostrati i risultati della simulazione.

Per quanto riguarda il caso di riferimento la pressione della membrana di ricircolo selettivo è fissata con un rapporto di compressione di 2, tale valore può tuttavia essere soggetto a un *tradeoff* tecnico economico: più il rapporto di compressione cresce, più diminuisce la dimensione della membrana, facendo tuttavia diminuire il rendimento dell'impianto; nel proseguo del capitolo verrà mostrato in dettaglio proprio questo aspetto.

Infine l'efficienza di rimozione è imposta a 0.9, valore coincidente con l'ottimo economico di rimozione.

Tramite una variabile di convergenza verrà impostato anche la portata in uscita dalla turbina, cosicché sia ancora rispettata la calibrazione della turbina.

Per quanto riguarda i valori della sezione di purificazione e compressione della CO₂, ho scelto:

1. -29 °C e -49°C come temperature dei due flash.
2. 28 bar come pressione in uscita dal primo treno di compressori; ovvero come pressione dei due flash.
3. 3°C come ΔT_{\min} all'interno dei due scambiatori.

In un esplicativo elenco, mostrerò i vari passaggi da sostenere per una simulazione corretta:

1. Effettuare la simulazione con GS con le membrane (simulate tramite splitter) che, per questo primo passaggio, fanno permeare soltanto CO₂. Per la membrana di ricircolo la quantità di anidride carbonica è stabilita con una variabile di convergenza fissando il titolo di O₂ in uscita dal combustore, mentre per la membrana di sequestro la CO₂ è pari alla quantità prodotta dal combustore moltiplicata per l'efficienza di cattura (90%) e divisa l'efficienza (per il momento stimata) della sezione CPU.
2. Simulare tramite Matlab la membrana di ricircolo, utilizzando come input i valori ottenuti dalla precedente simulazione di GS. Come quantità di anidride carbonica da sequestrare inseriamo il valore che GS ha calcolato per garantire la quantità di O₂ voluta all'uscita del combustore.
3. Effettuare una simulazione con GS, inserendo i valori di input aggiornati; in pratica andremo a modificare i valori delle portate separate dagli splitter che simulano la membrana di ricircolo, utilizzando, per ogni specie, i valori delle portate transitanti la membrana che ci ha fornito Matlab.
4. Simulare tramite Matlab la membrana di sequestro, utilizzando come input i valori ottenuti dalla precedente simulazione di GS. La quantità di CO₂ imposta a Matlab sarà la stessa imposta a GS.
5. Effettuare una simulazione con GS, inserendo i valori di input aggiornati; come al passaggio 3, andremo a modificare i valori delle portate separate dagli splitter che simulano la membrana di sequestro, utilizzando, per ogni specie, i valori delle portate transitanti la membrana che ci ha fornito Matlab.

6. Effettuare la simulazione con Aspen, dando in ingresso i valori della simulazione GS e modificando i parametri mostrati nel precedente paragrafo, affinché la purezza sia almeno il 96% su base molare.
7. Tornare al punto 1, modificando il valore di CO₂ separato dalla membrana di sequestro (dallo splitter che la simula, per essere precisi), utilizzando il valore dell'efficienza di rimozione appena calcolato con Aspen.

È necessario procedere con le iterazioni finché non si arriva a convergenza, ovvero quando l'iterazione successiva non porta sostanziali modifiche dei risultati.

Ecco infine le principali caratteristiche del ciclo:

Tabella 4-1: Parametri di merito HAT-CCS

Rendimento elettrico netto	0.4691
Superficie membrana di sequestro [m²]	1052
Superficie membrana di ricircolo [m²]	235150
Purezza CO₂ (molare)	0.9777
Potenza elettrica lorda [kW]	91794
Potenza assorbita albero secondario [kW]	5363
Potenza assorbita sezione CPU [kW]	3654
Potenza elettrica netta [kW]	82697
Efficienza di cattura CO₂	0.9

Come si può notare in Tabella 4-1 l'impianto perde quasi 20 MW e poco più di 8 punti percentuali di rendimento rispetto al corrispettivo ciclo senza cattura e sequestro della CO₂; cerchiamo ora di chiarire i principali motivi della perdita di rendimento:

1. L'utilizzo di membrane implica anche l'introduzione di perdite di carico, con dirette conseguenze su rendimento e potenza a causa di una minore espansione dei gas in turbina.
2. L'estrazione della CO₂, accompagnata da una piccola quota di azoto e vapor d'acqua, avviene tra il compressore e la turbina; ciò implica che parte dei gas viene compressa senza garantire un'espansione in turbina, creando del lavoro perso.
3. Ricircolando i gas, la temperatura all'ingresso del compressore tende a crescere, con effetti negativi sulla potenza assorbita dal compressore. Per evitare ciò, la corrente in ingresso viene raffreddata, causando perdite di carico e scaricando in ambiente il calore di raffreddamento. Inoltre risulta difficile raffreddare a temperature inferiori ai 30°C, con un ambiente in condizioni ISO (15°C); un raffreddamento superiore garantirebbe sicuramente migliori prestazioni, come

avviene nel ciclo HAT semplice in cui viene aspirata aria fresca direttamente dall'ambiente ad appunto 15°C.

4. La temperatura massima sopportabile dalle membrane è 100°C: qualora le correnti fossero a temperatura superiore andrebbero raffreddate. Nel nostro impianto, prima delle membrane, abbiamo temperature di poco superiori ai 100°C; un recupero di calore sarebbe economicamente ed energeticamente poco sensato, ma in questo modo incorriamo in una ulteriore, anche se molto piccola, perdita di rendimento.
5. La sezione CPU implica una perdita netta di lavoro, implicabile, visto che l'impianto è autorefrigerante, nella compressione della CO₂ fino a 150 bar. Va ricordato che l'impianto autorefrigerante funziona laminando l'anidride carbonica appena separata, causando ulteriori spese di compressione, ma risparmiando i costi, economici ed energetici, di un sistema di refrigerazione esterna. La sezione CPU è responsabile di assorbire 3.65 MW, causando una perdita di rendimento di 2 punti percentuali.
6. Infine la causa più rilevante della perdita di potenza e rendimento è la presenza del gruppo compressore-turbina utilizzato per mettere in pressione un lato della membrana. La sua presenza è necessaria, in quanto senza di esso la membrana di ricircolo crescerebbe di dimensioni e tenderebbe a essere molto meno selettiva: passerebbe molto più azoto assieme all'anidride carbonica, peggiorando così la qualità del ricircolo. L'albero su cui sono calettati compressore e turbina assorbe una potenza di ben 5.36 MW, che supera il 6% della potenza interamente prodotta dall'impianto.

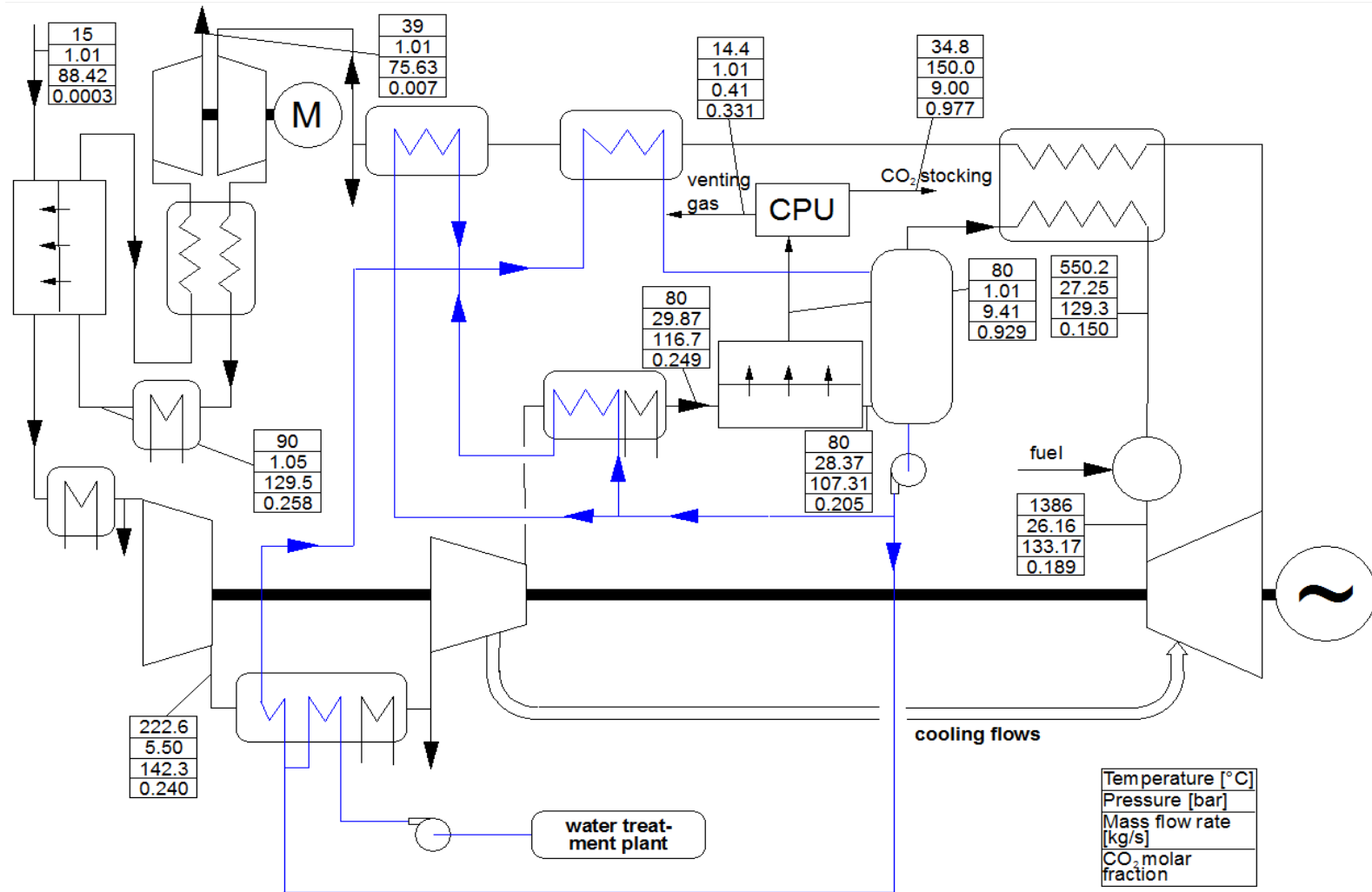
Anche la potenza prodotta dall'impianto è diminuita a causa delle perdite di pressione, della maggiore portata d'aria aspirata dal compressore (ricordo che la membrana sottrae gas prima della turbina) e dell'introduzione di nuovi ausiliari, il gruppo compressore-turbina per la membrana e a sezione di compressione e purificazione della CO₂, che sottraggono potenza netta all'impianto.

Guardando invece le superfici di membrana possiamo notare come la membrana di ricircolo sia nettamente più grande, con una superficie circa 220 volte maggiore. Questo risultato non è rassicurante: la peculiarità del ciclo HAT (presenza di un punto termodinamico a alta pressione e bassa temperatura) consente di limitare le dimensioni della membrana di sequestro della CO₂, che risulta tuttavia molto inferiore, tanto da considerarsi trascurabile, rispetto alla membrana di ricircolo. Si può quindi facilmente capire che l'imposizione di una *backpressure* tramite una pompa da vuoto risulta alquanto inutile, in quanto andrebbe principalmente a ridurre le dimensioni della già limitatissima

membrana di sequestro. Per ridurre tale differenza conviene agire sulla pressione della membrana di ricircolo e sulla quantità di gas ricircolati.

Nella Figura 4-3 viene nuovamente mostrato lo schema d'impianto con alcuni dei punti più significativi del ciclo; si invita il lettore a porre attenzione all'evoluzione della concentrazione di anidride carbonica all'interno del ciclo e alle portate circolanti, che forniscono indicazioni sull'entità del ricircolo.

Figura 4-3: Schema d'impianto e punti termodinamici HAT-CCS

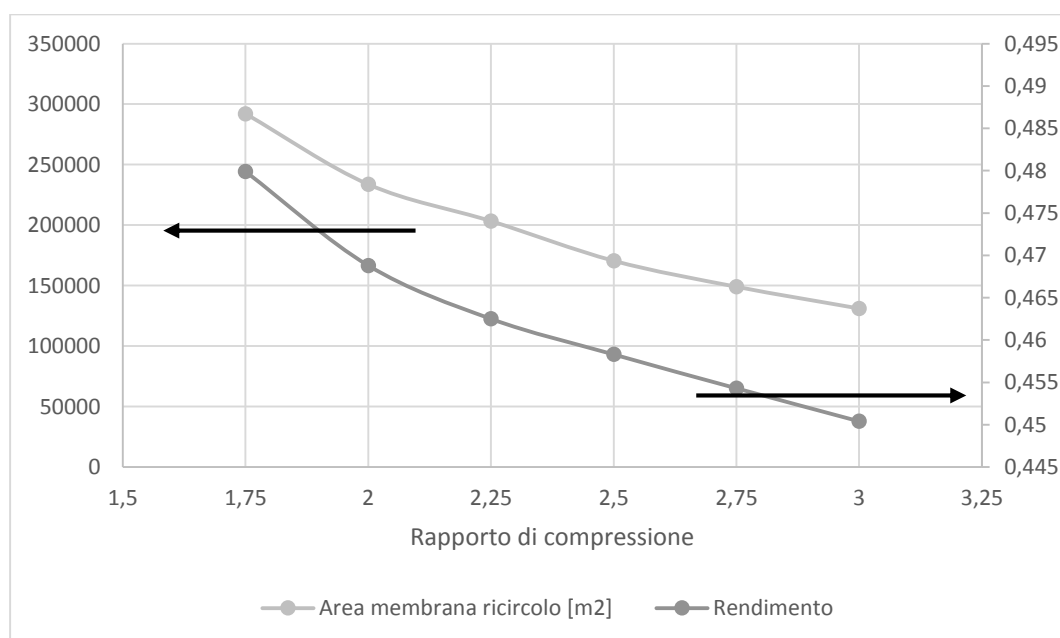


4.4 Analisi parametriche

4.4.1 Variazione del β del compressore di ricircolo

In questa sezione verrà proposta un'analisi parametrica, mostrando la variazione del rendimento e della dimensione delle membrane, al variare del rapporto di compressione del compressore che tiene in pressione la membrana di ricircolo. Appare piuttosto intuitivo che aumentare tale valore diminuisce la dimensione di membrana, ma causa una diminuzione delle prestazioni, asportando più potenza utile all'impianto.

Figura 4-4: Andamento rendimento e area di membrana al variare del rapporto di compressione



Nella Figura 4-4 sono mostrati l'andamento dell'area di membrana, in grigio chiaro e con l'asse di riferimento sulla sinistra, e l'andamento del rendimento, in grigio scuro e con l'asse di riferimento sulla destra, al variare del rapporto di compressione.

Come atteso, si può notare che aumentando il rapporto di compressione della membrana di ricircolo, passando da un β di 1.75 a un β di 3.00, l'area di membrana viene dimezzata. Dimezzare l'area causa però una diminuzione delle performance, causando una perdita di rendimento superiore ai 3 punti.

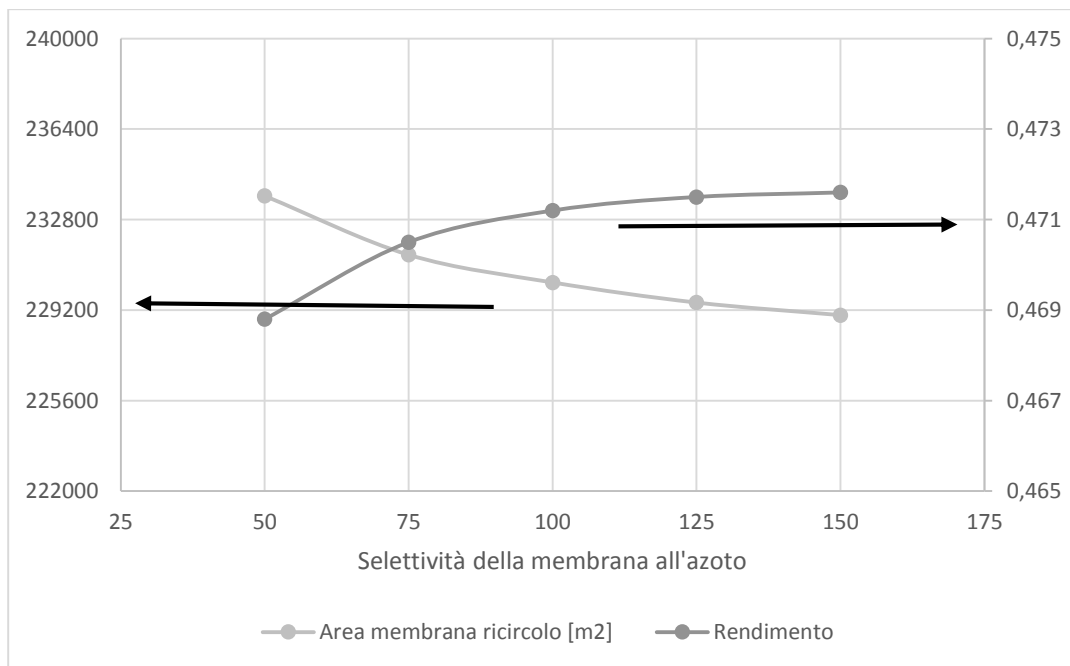
La scelta di tale parametro risulta il risultato di un mero *tradeoff* economico. Più salgo con il rapporto di compressione, più l'impianto risulterà economico poiché le superfici saranno minori, ma servirà più combustibile per produrre lo stesso quantitativo di energia.

La scelta dipenderà dalle ore di utilizzo annuali, dal costo del combustibile, dal costo della membrana e dal costo dei compressori (variabile al variare del rapporto di compressione).

4.4.2 Variazione della selettività delle membrane

In vista di futuri migliorie nella ricerca dei materiali polimerici per le membrane, risulta interessante andare ad analizzare come variano le prestazioni dell'impianto, soprattutto rendimento e area di membrane, al variare della selettività della membrana, lasciando invariata la permeabilità della membrana alla CO₂. Ricordo che la selettività della membrana Polaris rispetto all'azoto è di 50. L'analisi farà variare tale selettività fino a un valore 3 volte superiore. Gli altri parametri sono lasciati invariati rispetto al caso ottimale presentato prima ($\beta=2$, %O₂ all'uscita del compressore 2).

Figura 4-5: Andamento rendimento e area di membrana al variare della selettività della membrana all'azoto



Nella Figura 4-5 sono mostrati l'andamento dell'area di membrana, in grigio chiaro e con l'asse di riferimento sulla sinistra, e l'andamento del rendimento, in grigio scuro e con l'asse di riferimento sulla destra, al variare della selettività all'azoto della membrana.

Le variazioni, in entrambi i casi, sono minime. Il rendimento aumenta grazie a una minore quantità di gas sottratta prima dell'espansione di entrambe le turbine (sia quella di ricircolo, sia la turbina di potenza), dovuto al fatto che le membrane fanno permeare CO₂ più pura; inoltre diminuisce la potenza richiesta per la purificazione e compressione. In particolare, già con una selettività di 75, la sezione di purificazione non è più necessaria ed è sufficiente comprimere direttamente i gas permeati dalla membrana.

L'area di membrana di ricircolo diminuisce, anche se di pochissimo, nonostante la permeabilità globale diminuisca, grazie al fatto che permea una quantità di gas inferiore. L'area della membrana di sequestro, sebbene non mostrata nel grafico, diminuisce a sua volta; tuttavia vista la sua dimensione trascurabile, ciò non porta a nessun vantaggio.

Anche provando a riottimizzare il ciclo, variando la percentuale di O_2 non si ottengono risultati degni di nota.

In definitiva si può asserire che il ciclo HAT-CCS non trae particolari benefici da una selettività superiore all'azoto superiore al 50, se non quello, peraltro da non trascurare, di non necessitare più di un impianto di purificazione della CO_2 già a partire da una selettività all'azoto di 75.

Tengo a specificare al lettore che la selettività all'azoto è uno dei parametri più importanti per una membrana selettiva, tuttavia il valore di selettività di una membrana Polaris è già quasi ottimale per questo tipo di applicazione della membrane polimeriche in un ciclo HAT.

Aumentare la permeabilità della membrana, invece porta diretti vantaggi: a pari portata permeata con la stessa concentrazione, avremo un'area di membrana inversamente proporzionale alla permeabilità della membrana. Un suo raddoppio porta a un dimezzamento dell'area.

4.5 Confronti e conclusioni

Per capire la bontà o meno dell'impianto è interessante confrontarlo con un altro ciclo basato su membrane polimeriche. L'impianto con più speranze di successo è l'impianto presentato in Figura 4-6 basato su un ciclo combinato.

L'impianto è un ciclo combinato con ricircolo selettivo della CO_2 , come per il caso HAT-CCS; diversa è invece la posizione della membrana di sequestro che, non disponendo di un punto termodinamico favorevole all'interno del ciclo, è posizionata esternamente al ciclo, prima della membrana di ricircolo.

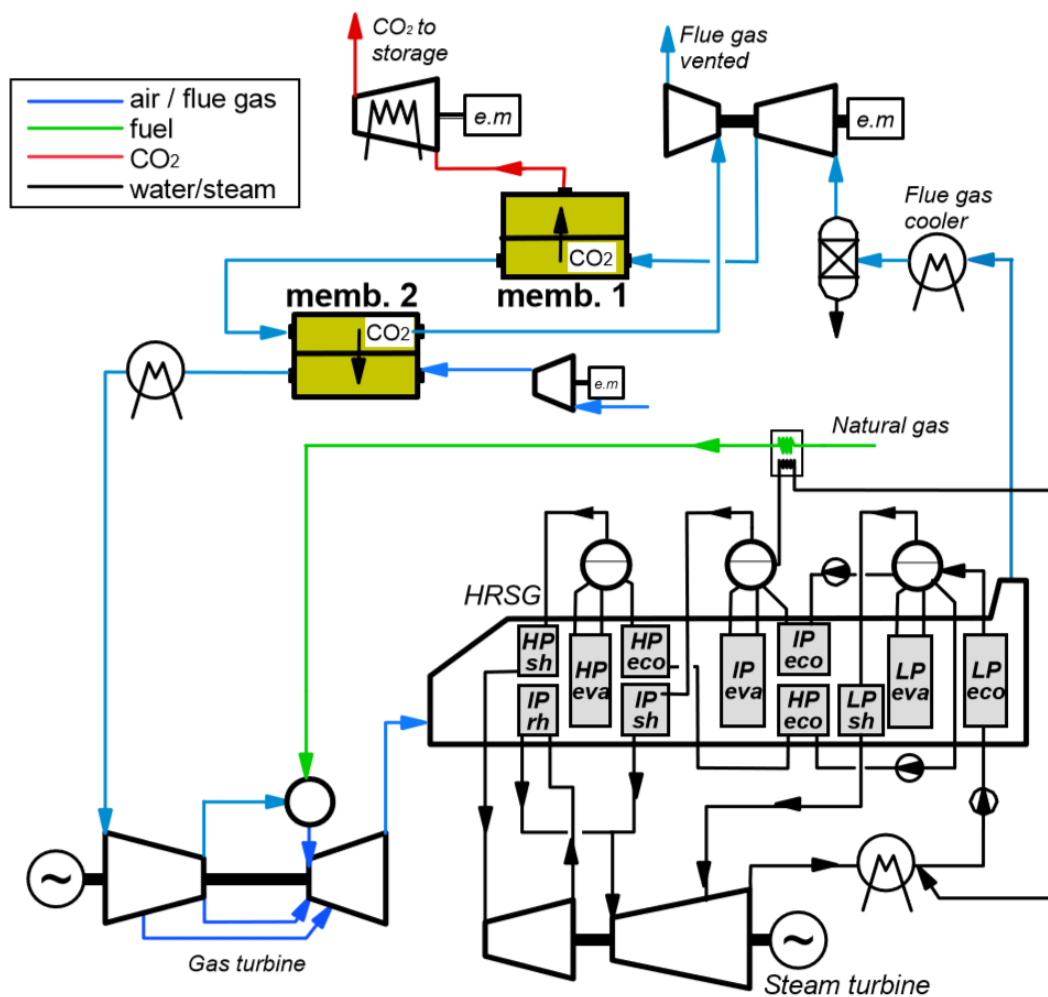
L'avanzamento della tecnologia di questo impianto, simulato nell'articolo [31], è paragonabile a quella dell'impianto HAT-CCS, rendendo sensato il confronto. A differenza dell'impianto HAT-CCS, l'impianto basato sul ciclo combinato ha alcune piccole differenze (per quanto riguarda la sezione CCS):

1. La selettività all'azoto delle membrane è di 70, anziché 50.
2. Il rendimento dell'espansore secondario (quello del gruppo compressore-turbina che mette in pressione le membrane) è di 0.9, anziché 0.85.

3. Le perdite relative di pressione delle membrane sono fissate al 6%, anziché al 5%.
4. La taglia d'impianto è maggiore. La potenza erogata è infatti di 367 MW a differenza dei 82.7 MW.

Tali differenze non generano differenze sostanziali che precludano un confronto sensato. Visto che le taglie sono differenti, confronteremo le aree di membrana specifiche alla potenza prodotta.

Figura 4-6: Ciclo combinato CCS tramite membrane polimeriche [31]



Come si nota in Tabella 4-2, nonostante il ciclo combinato non si presti in maniera particolare ad una integrazione con membrane polimeriche, esso risulta essere migliore dell'impianto presentato in questa tesi. L'impianto HAT-CCS presenta un'area di membrana specifica inferiore e pari al 70% di quella del ciclo combinato. Purtroppo la perdita di rendimento (intesa come differenza fra rendimento con e senza sequestro) è superiore a quella del ciclo combinato, che già è avvantaggiato da un miglior rendimento nella configurazione non CCS.

Tabella 4-2: Confronto tra ciclo HAT-CCS e Ciclo Combinato CCS

	HAT-CCS	Ciclo Combinato-CCS
Rendimento	0.469	0.516
Δ rendimento rispetto al caso senza cattura	0.083	0.068
Area membrana specifica [m²/MW_{ele}]	2860	4100
SPECCA [MJ/kg_{CO2}]	3.62	2.63

L'indice SPECCA ci riassume bene la situazione: per evitare un kg di anidride carbonica al ciclo HAT-CCS serve un MJ di energia primaria in più, pari al 38% del consumo di energia del ciclo combinato con cattura e sequestro.

Si può concludere che la peculiarità del ciclo HAT, ovvero quella di avere un punto termodinamico favorevole alla presenza di una membrana polimerica, permette di risparmiare in area di membrana, ma non fa migliorare l'impianto in termini di rendimento.

La soluzione HAT-CCS non sembra fornire un'alternativa consistente alla soluzione con più prospettive al momento nell'ambito della cattura con membrane, rimanendo una soluzione sicuramente efficace nell'ambito delle medie e piccole taglie.

Capitolo 5

Impianti HAT-CCS *Low Efficiency*

Abbiamo concluso il quarto capitolo mostrando che il ciclo HAT-CCS, pur presentando caratteristiche interessanti, non risulta essere competitivo sulle grandi taglie con l'impianto basato su ciclo combinato presentato poche pagine sopra; in questo capitolo mostrerò delle alternative al ciclo HAT-CCS, impianti di minore efficienza di sequestro, ma taglie di membrana minori e migliori rendimenti.

5.1 Impianto HAT-CCS *Low Efficiency*: primo impianto

5.1.1 Descrizione e simulazione d'impianto

Il primo schema d'impianto che andrò a presentare è una variante dell'impianto del quarto capitolo, in cui viene eliminata la membrana di ricircolo. Come più volte ricordato, l'impianto HAT-CCS non può funzionare senza un ricircolo dei gas combustibili; in assenza della membrana di ricircolo, bisogna optare per un ricircolo semplice.

Appare evidente che più gas ricircolo, più aumenta la concentrazione di CO₂, anche se in questo caso non si potranno raggiungere elevate concentrazioni, visto che il ricircolo non è selettivo. Per migliorare le prestazioni dell'impianto, ricircoliamo più gas combustibili possibili, fino al raggiungimento del limite minimo di concentrazione di O₂ all'uscita del combustore; in un mondo ideale non si avrebbero problemi con una combustione stechiometrica (ovvero concentrazione di ossigeno all'uscita del combustore pari a zero), avendo a disposizione anche i gas ricircolati come moderatori della temperatura (una combustione stechiometrica in assenza di gas inerti ulteriori all'azoto porterebbe la temperatura dei gas a temperature ben superiori a quelle tollerabili da una turbina a gas). Tuttavia un minimo di eccesso di ossigeno è sempre necessario per evitare la formazione di prodotti di parziale combustione, quali il monossido di carbonio, e di incombusti. Il valore di concentrazione di ossigeno in uscita dal combustore scelto in questa tesi è lo 0.5%, che coincide ad un eccesso d'aria dell'8.5%. La letteratura ci fornisce valori minimi di eccesso d'aria per l'ossi-combustione pari al 3% [32]: si è voluto mantenere un certo margine di

sicurezza, vista la ben differente configurazione impiantistica e la diversa composizione dei gas.

Gli altri parametri sono gli stessi del capitolo 4: il gruppo turbo-compressore è sempre calibrato sul turbo-gas RR Trent 60 DLE e presenta uguali caratteristiche.

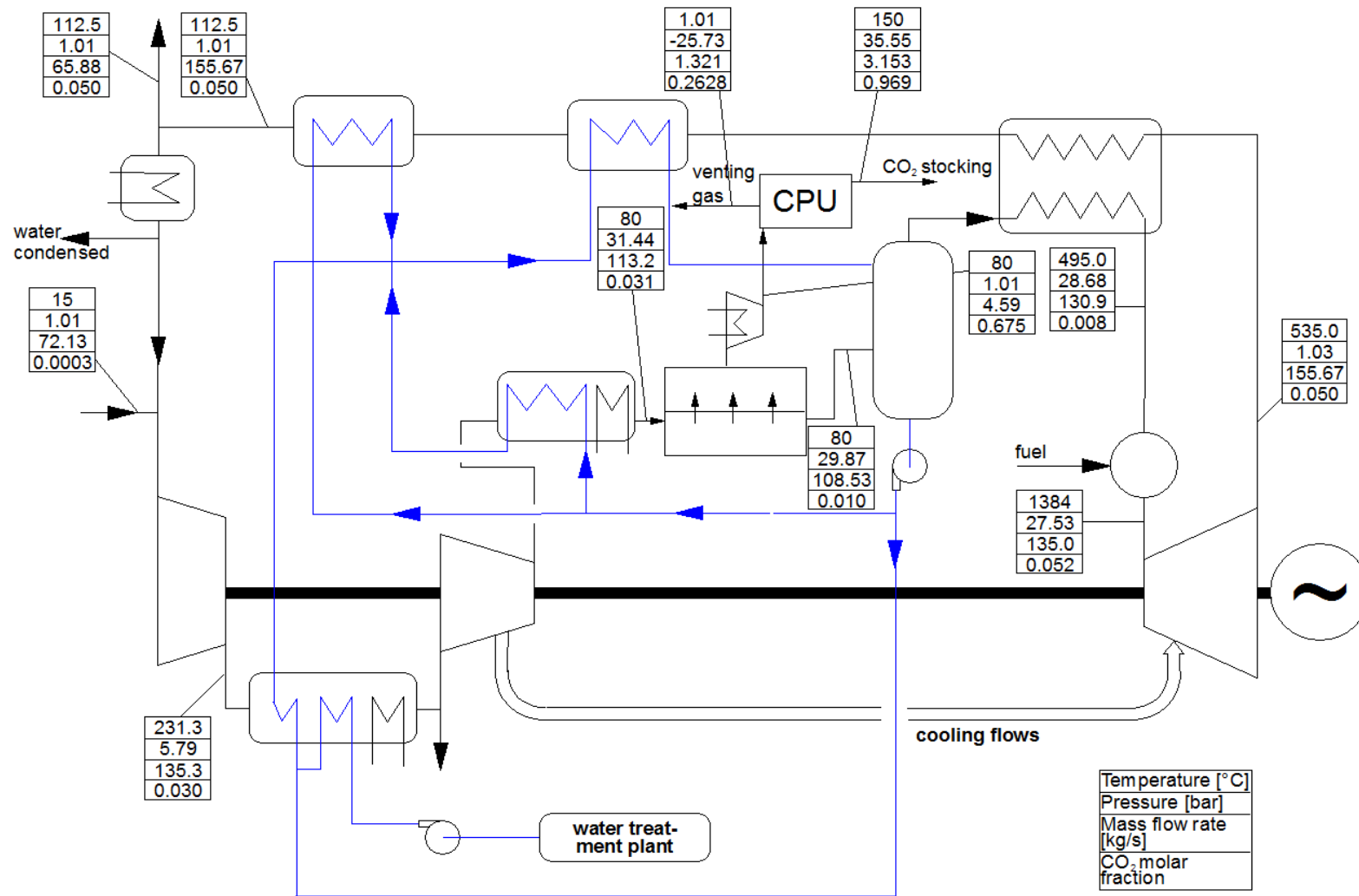
La membrana scelta è sempre una Polaris, ma questa volta viene applicata una *back pressure* di 0.25 bar tramite una pompa a vuoto, con lo scopo più di incrementare la purezza del permeato che di diminuire l'area di membrana. Tale valore è pressoché il minimo valore ottenibile su un impianto di media e grande taglia; in laboratorio si possono ottenere anche back pressure inferiori, ma con scarse applicazioni, al momento, su impianti di produzione di potenza. Nonostante la pompa a vuoto, la concentrazione di CO₂ in ingresso alla sezione CPU risulterebbe troppo bassa tanto che una purificazione non sarebbe possibile, perché avrebbe efficienze di sequestro bassissime (Aspen non fornisce nessun risultato, avvisando l'utente di molteplici errori di simulazione). Per questo motivo la selettività della membrana all'azoto è portata a 150, valore minimo per cui Aspen non fornisce errori. Tale valore non è ancora disponibile nemmeno nei laboratori, ma è una condizione necessaria al funzionamento dell'impianto.

L'efficienza di rimozione massima per un impianto di questo tipo è del 30%, infatti come si può vedere dalla Figura 5-1, la concentrazione di CO₂ è troppo bassa per garantire una rimozione più alta della CO₂, garantendo un buon funzionamento della sezione CPU.

La sezione CPU è la stessa presentata in precedenza, tuttavia le temperature sono spinte verso il basso per incrementare l'efficienza di recupero. In particolare la pressione in uscita dal primo treno di compressori è fissata a 30 bar, mentre le due temperature di flash sono -33°C e -54°C. In questo modo l'efficienza di recupero rimane attorno all'87%, valore più che accettabile.

Nella Figura 5-1 viene nuovamente mostrato lo schema d'impianto con alcuni dei punti più significativi del ciclo.

Figura 5-1: Schema d'impianto e punti termodinamici HAT-CCS Low Efficiency 1



5.1.2 Risultati e confronti

Ed ecco in Tabella 5-1 mostrati i principali parametri di merito dell'impianto.

Tabella 5-1: Parametri di merito HAT-CCS Low Efficiency 1

Rendimento elettrico netto	0.5234
Superficie membrana di sequestro [m²]	5605
Purezza CO₂ (molare)	0.969
Potenza elettrica lorda [kW]	97850
Potenza assorbita sezione CPU [kW]	1704
Potenza elettrica netta [kW]	96146
Efficienza di cattura CO₂	0.3

Come si può notare la variante *Low Efficiency* ha un ottimo rendimento, perdendo poco più di 2.5 punti percentuali rispetto al ciclo senza cattura; rispetto all'impianto ad alta efficienza di rimozione, oltre ad avere meno CO₂ da sequestrare e quindi meno potenza netta persa dall'impianto per la sua purificazione e compressione, il ciclo *Low Efficiency* elimina la maggiore perdita di potenza e rendimento, ovvero il gruppo compressore-turbina per tenere in pressione la membrana di ricircolo.

La sezione CPU consuma all'incirca 1700 kW, una potenza piuttosto bassa, dovuta alla scarsa quantità di CO₂ da stoccare, responsabile all'incirca della perdita di un punto di rendimento.

L'area di membrana è decisamente bassa, ricordando che l'area complessiva dell'impianto HAT-CCS superava di molto i 200000 m², imputabili nella quasi totalità alla membrana di ricircolo, che in questa versione è stata eliminata.

È importante ricordare al lettore che è stato scelto un valore di selettività all'azoto molto alto (150) per l'attuale stato dell'arte delle membrane [33], ma non irraggiungibile nell'arco dei prossimi anni; inoltre, viste le piccole superfici di membrana in gioco, non è necessaria un'elevata permeabilità e quindi sarebbero adeguate anche membrane con bassa permeabilità ed elevata selettività all'azoto.

Purtroppo non esistono impianti a bassa efficienza di cattura con cui paragonare le prestazioni; si potrebbe tuttavia pensare di modificare l'impianto basato su ciclo combinato presentato al quarto capitolo, eliminando il ricircolo selettivo a favore di un ricircolo standard. A differenza dell'impianto basato su ciclo HAT è necessario mantenere un gruppo turbocompressore per mantenere in pressione la membrana di sequestro, che ricordo essere posizionata al di fuori del ciclo.

Per un confronto sensato manteniamo a 150 la selettività all'azoto della membrana e a 0.3 l'efficienza di sequestro (c'è però da dire che l'impianto basato su ciclo combinato potrebbe salire di efficienza di sequestro, mentre per l'impianto HAT-CCS *Low Efficiency* 0.3 rappresenta un limite massimo.) e anche in questo caso viene garantita una back pressure di 0.25 bar tramite una pompa a vuoto. In Tabella 5-2 è presentato il confronto tra le due tecnologie. Anche in questo caso la soluzione è effettuata iterando tra i 3 diversi programmi.

Tabella 5-2: Confronto tra HAT-CCS LE 1 e CC-CCS LE

	HAT-CCS Low Efficiency	Ciclo Combinato-CCS Low Efficiency
Rendimento	0.5234	0.5290
Δ rendimento rispetto al caso senza cattura	0.028	0.055
Area membrana specifica [m²/MW_{ele}]	58	510
SPECCA [MJ/kgCO₂]	3.77	8.26

Come si può notare dalla Tabella 5-2, l'impianto HAT-CCS esce vincente da questo confronto: la dimensione della membrana specifica all'unità di potenza prodotta è di un ordine di grandezza inferiore rispetto al ciclo combinato e i rendimenti sono paragonabili; il ciclo HAT riesce quindi a recuperare il gap che esiste nella configurazione senza sequestro.

La differenza nella dimensione di membrana è facilmente spiegabile dal momento che la membrana del ciclo HAT è a una pressione di 30 bar, mentre per la membrana del ciclo combinato la pressione è molto minore: la scelta di tale valore si deve basare su un *tradeoff* tra dimensione della membrana e rendimento; in questo caso ho scelto una pressione di 2.5 bar.

Anche la differenza tra i Δ di rendimento è altrettanto facilmente comprensibile: a parte per la purificazione e compressione della CO₂ e per le maggiori perdite di carico, il sequestro nel caso del ciclo HAT avviene "gratuitamente", mentre nel caso del ciclo combinato dobbiamo mantenere la membrana in pressione con una spesa energetica non indifferente.

Ciò si traduce in un indice SPECCA molto minore per il ciclo HAT-CCS Low Efficiency, tuttavia tale indice non risulta inferiore al caso presentato nel precedente capitolo

La membrana nel ciclo combinato è posta a valle del combustore e, per questo motivo, presenta al suo ingresso una concentrazione maggiore di CO₂, facilitandone la rimozione. È proprio questo, a mio avviso, il punto di debolezza del ciclo HAT-CCS: il punto termodinamico favorevole al posizionamento della membrana polimerica è posizionato

prima del combustore e quindi, per forza di cose, presenta una concentrazione di CO₂ bassa, nonostante il ricircolo.

Concludendo, il primo impianto *Low Efficiency* presentato presenta buone caratteristiche, ovvero un buon rendimento e piccole aree di membrana, sebbene sia fortemente dipendente da membrane ad alta selettività all'azoto, senza le quali non può funzionare.

5.2 Impianto HAT-CCS *Low Efficiency*: secondo impianto

5.2.1 Descrizione e simulazione d'impianto

Il secondo impianto che voglio presentare è essenzialmente una via di mezzo tra la versione base e quella *Low Efficiency*. Questo impianto presenta sia un ricircolo semplice dei gas combust, come nel primo impianto, a cui si aggiunge un ricircolo selettivo: l'idea è ancora una volta quella di sfruttare il punto termodinamico ad alta pressione e bassa temperatura e posizionarci anche la membrana di ricircolo selettivo. La membrana di ricircolo selettivo, posta dopo quella di sequestro, permetterà di aumentare la concentrazione di CO₂, come si vede nella Figura 5-2, in tutta la prima parte dell'impianto e, soprattutto, in ingresso alla membrana di sequestro; la membrana di ricircolo avrà dimensioni contenute, potendo sfruttare l'alta pressione lì presente. Il punto debole dell'impianto è la perdita di rendimento causata dalla maggiore mancata espansione dei gas in turbina sia della CO₂ mandata a stoccaggio, sia della CO₂ ricircolante.

Le caratteristiche dell'impianto sono sempre le stesse: il gruppo turbogas è calibrato con il gruppo Rolls Royce già presentato, la membrana è una membrana polimerica Polaris (ritorniamo per questa simulazione alla selettività all'azoto di 50), la sezione CPU è la stessa usata in precedenza, la quota di ricircolo semplice è fissata impostando a 0.5% la concentrazione di ossigeno all'uscita del combustore e l'efficienza di rimozione dell'anidride carbonica è posta a 0.3. Un valore superiore risulta impossibile; infatti per potere sequestrare di più sarebbe necessario sottrarre CO₂ al ricircolo (la concentrazione di anidride carbonica in uscita dalla membrana di ricircolo si avvicina infatti allo zero), ma ridurre la CO₂ ricircolata diminuirebbe l'anidride carbonica in ingresso alla membrana di sequestro: nonostante all'uscita della membrana di sequestro ci sia ancora un'alta concentrazione di CO₂ (7.8%), non è possibile sequestrarne una quota superiore.

La sezione CPU ha un'efficienza di sequestro che supera il 93%, un valore decisamente superiore al caso precedente; nonostante la membrana abbia una selettività all'azoto di 50,

poiché la concentrazione di CO₂ in ingresso alla membrana di sequestro è decisamente più elevata, la purezza di anidride carbonica in uscita dalla membrana risulta essere abbastanza alta (81%) da garantire un ottimo lavoro alla sezione di purificazione e sequestro.

5.2.2 Risultati e confronti

In Tabella 5-3 sono mostrate le principali caratteristiche dell'impianto, mentre in Figura 5-2 si può apprezzare nel dettaglio lo schema d'impianto con l'ausilio di alcuni punti termodinamici interessanti.

Tabella 5-3: Parametri di merito HAT-CCS Low Efficiency 2

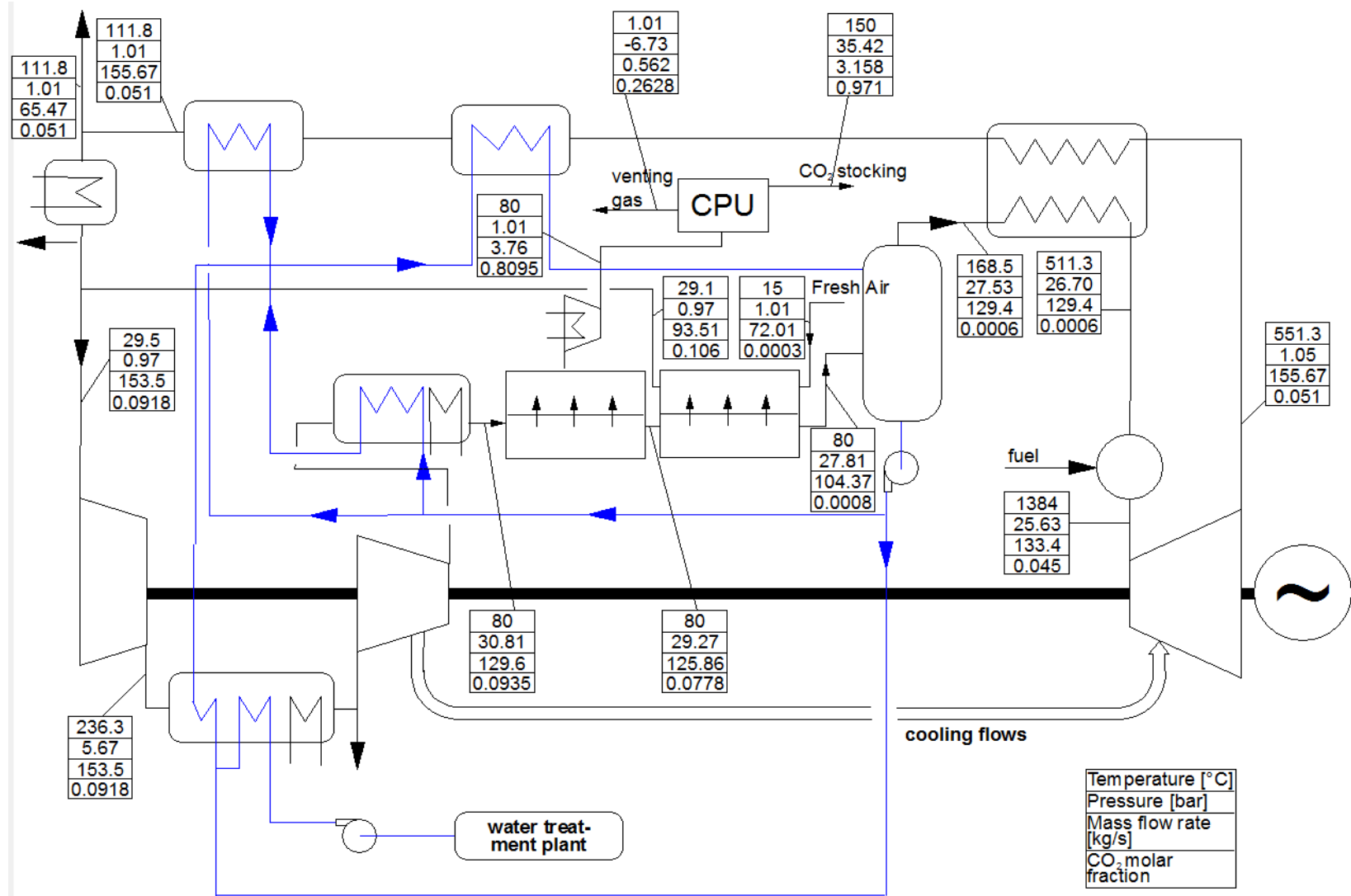
Rendimento elettrico netto	0.4815
Superficie membrana di sequestro [m²]	923.9
Superficie membrana di ricircolo [m²]	15080
Purezza CO₂ (molare)	0.9716
Potenza elettrica lorda [kW]	91090
Potenza assorbita sezione CPU [kW]	1694
Potenza elettrica netta [kW]	89396
Efficienza di cattura CO₂	0.3

A pari efficienza di cattura, il secondo impianto presentato risulta avere un rendimento inferiore ed una superficie di membrana maggiore; tuttavia è importante ricordare che la selettività all'azoto in questo caso è pari a 50, mentre nel caso precedente, l'impianto non poteva funzionare correttamente se non con una selettività all'azoto di almeno 150. Con selettività di 150 l'impianto tende a comportarsi peggio del precedente e quindi viene presentata solo la configurazione con selettività pari a 50. Il ricircolo selettivo permette alla membrana di sequestro di lavorare con una concentrazione più alta di CO₂ permettendo buone concentrazioni di permeato anche con una selettività molto inferiore; come detto in precedenza, sottraendo ulteriore gas già compressi all'espansione in turbina andiamo a erodere ulteriormente il rendimento elettrico dell'impianto.

Per capire la validità o meno dell'impianto, procediamo come al solito con un confronto; l'impianto di riferimento rimane quello descritto nella sezione precedente: ciclo combinato con membrane polimeriche (in questo caso con selettività 50) e ricircolo semplice; diminuendo la selettività all'azoto sarà necessario incrementare il rapporto di compressione del gruppo turbina-compressore che tiene in pressione la membrana, per ottenere concentrazioni di permeato sufficientemente alte per il corretto funzionamento della sezione CPU e ciò andrà a diminuire il rendimento dell'impianto.

Figura 5-2: Schema d'impianto e punti termodinamici HAT-CCS Low Efficiency 2

70



Come mostrato in Tabella 5-4, il secondo impianto HAT-CCS *Low Efficiency* presentato mantiene discrete caratteristiche, anche se non è performante come l'impianto di riferimento. Il maggiore rendimento del ciclo combinato rispetto al ciclo HAT nelle versioni senza cattura di anidride carbonica risulta essere un gap irrecuperabile in questa configurazione. Inoltre il ciclo combinato può contare su aree di membrane specifiche al MW elettrico inferiori a quelle del ciclo HAT con cattura e sequestro; la minore superficie di membrana di questa configurazione dell'impianto basato su ciclo combinato è dovuta al maggiore rapporto di compressione del compressore che tiene in pressione la membrana di sequestro, che è stato aumentato per permettere al permeato di raggiungere una concentrazione sufficiente per l'adeguato funzionamento della sezione CPU (ricordo che questo secondo confronto è effettuato con una selettività della membrana all'azoto pari a 50).

Ne risulta un indice SPECCA assolutamente troppo elevato per essere competitivo, visto che le aree di membrana sono abbastanza più elevate del caso precedente.

Tabella 5-4: Confronto tra HAT-CCS LE 2 e CC-CCS LE

	HAT-CCS <i>Low Efficiency</i> 2	Ciclo Combinato-CCS <i>Low Efficiency</i>
Rendimento	0.4815	0.5000
Δ rendimento rispetto al caso senza cattura	0.070	0.084
Area membrana specifica [m²/MW_{ele}]	179	108
SPECCA [MJ/kgCO₂]	13.38	16.62

Conclusioni

Nel quarto e quinto capitolo sono state analizzate tre differenti configurazioni dell'impianto HAT-CCS, impianto basato su un ciclo HAT (*Humid Air Turbine*) integrato a membrane polimeriche per il *Carbon Capture & Storage* (cattura e sequestro dell'anidride carbonica). L'idea su cui si basa questo impianto è quella di sfruttare le caratteristiche del ciclo HAT che, apparentemente, ben si prestano a un'integrazione con le membrane polimeriche: la presenza di un punto termodinamico ad alta pressione e bassa temperatura.

Tuttavia, soprattutto a causa del maggiore rendimento nella configurazione senza cattura, l'impianto presentato in questa tesi risulta sempre essere inferiore in termini di rendimento ad un impianto basato su ciclo combinato e membrane polimeriche. Soltanto nella seconda configurazione (a bassa efficienza di cattura e a ricircolo semplice), realizzabile solo con una selettività della membrana all'azoto di 150 (attualmente non ancora disponibili sul mercato), il ciclo HAT-CCS risulta avere performance superiori, con un rendimento paragonabile a quello del ciclo combinato con membrane, ma una superficie di membrana specifica all'unità di potenza di quasi un ordine di grandezza inferiore.

Il principale punto di debolezza di tale impianto è il fatto che il punto termodinamico favorevole sia posizionato prima del combustore, dove la concentrazione di anidride carbonica risulta per forza di cose inferiore; tale bassa concentrazione va ad inficiare soprattutto i cicli *Low Efficiency*, mentre per l'impianto ad alta efficienza di rimozione non si hanno sostanziali miglioramenti rispetto al ciclo combinato, in quanto l'area della membrana di ricircolo, che non beneficia dell'alta pressione presente all'interno del ciclo, rappresenta la quasi totalità della superficie complessiva dell'impianto.

Si può concludere che l'impianto HAT-CCS non costituisce una valida alternativa sulle grandi taglie all'impianto basato su ciclo combinato presentato come impianto di confronto alla fine del quarto capitolo, tuttavia risulta essere l'impianto di riferimento per le piccole e medie taglie, in quanto non eguagliabile da altri impianti per costo e rendimento, sia in configurazione senza cattura e, a maggior ragione, nella configurazione con cattura e sequestro della CO₂.

Bibliografia

- [1] “Wikipedia,” 2014. .
- [2] “IPCC,” 2013. .
- [3] “IEA,” 2013. .
- [4] P. Chiesa, “Cattura e sequestro della CO₂ nelle centrali a combustibili fossili,” *Energia*, vol. 3, no. 1, pp. 62–80, 2007.
- [5] V. Darde, K. Thomsen, W. J. M. van Well, and E. H. Stenby, “Chilled ammonia process for CO₂ capture,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 4, no. 2, pp. 131–136, Mar. 2010.
- [6] V. Telikapalli, F. Kozak, J. Francois, B. Sherrick, J. Black, D. Muraskin, M. Cage, M. Hammond, and G. Spitznogle, “CCS with the Alstom chilled ammonia process development program – Field pilot results,” *Energy Procedia*, vol. 4, no. 1, pp. 273–281, Jan. 2011.
- [7] A. Cerutti, “Analisi tecnico-economica di centrali elettriche a basse emissioni di CO₂ con applicazione del processo calciumlooping,” 2011.
- [8] S. Adhikari and S. Fernando, “Hydrogen Membrane Separation Techniques,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 3, pp. 875–881, 2006.
- [9] G. Manzolini, E. Macchi, M. Binotti, and M. Gazzani, “Integration of SEWGS for carbon capture in Natural Gas Combined Cycle. Part B: Reference case comparison,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 5, no. 2, pp. 200–213, Mar. 2011.
- [10] M. M. Hossain and H. I. de Lasa, “Chemical-looping combustion (CLC) for inherent separations – a review,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 63, no. 18, pp. 4433–4451, Sep. 2008.
- [11] S. Campanari, “Carbon dioxide separation from high temperature fuel cell power plants,” *J. Power Sources*, vol. 112, no. 1, pp. 273–289, Oct. 2002.
- [12] H. Drange, G. Alendal, and O. M. Johannessen, “Ocean release of fossil fuel CO₂: A case study,” *Geophys. Res. Lett.*, vol. 28, no. 13, pp. 2637–2640, 2001.
- [13] Z. Abbas, T. Mezher, and M. R. M. Abu-Zahra, “CO₂ purification. Part I: Purification requirement review and the selection of impurities deep removal technologies,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 16, no. 1, pp. 324–334, 2013.
- [14] A. Kopp, H. Class, and R. Helmig, “Investigations on CO₂ storage capacity in saline aquifers,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 3, no. 3, pp. 263–276, May 2009.

- [15] W. D. Gunter, T. Gentzis, B. A. Rottenfusser, and R. J. H. Richardsn, “Deep coalbed methane in Alberta, Canada: a fuel resource with the potential of zero greenhouse gas emissions,” *Energy Convers. Mgmt*, vol. 38, no. 96, pp. 217–222, 1997.
- [16] C. E. Powell and G. G. Qiao, “Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases,” *J. Memb. Sci.*, vol. 279, no. 1–2, pp. 1–49, Aug. 2006.
- [17] “Nanoglowa,” 2014. .
- [18] T. C. Merkel, H. Lin, X. Wei, and R. Baker, “Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 359, no. 1–2, pp. 126–139, Sep. 2010.
- [19] R. Carapellucci and A. Milazzo, “Membrane systems for CO₂ capture and their integration with gas turbine plants,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part A J. Power Energy*, vol. 217, no. 5, pp. 505–517, Jan. 2003.
- [20] “PCI Membranes,” 2014. .
- [21] “MTR-Membrane Technology & Research,” 2014. .
- [22] D. Q. Vu, W. J. Koros, and S. J. Miller, “High Pressure CO₂ / CH₄ Separation Using Carbon Molecular Sieve Hollow Fiber Membranes,” *Ind. Eng. Chem. Res*, vol. 41, no. 1, pp. 367–380, 2002.
- [23] Maran Marco, “Modellizzazione e analisi tecnico-economica di una centrale a carbone con cattura post-combustione della CO₂ tramite membrane polimeriche,” 2013.
- [24] P. Chiesa, “Novel cycles: humid air cycle systems,” *Comb. cycle Syst. near-zero Emiss. power Gener.*, pp. 162–185, 2012.
- [25] A. D. Rao, “Process for producing power,” *US Pat.*, vol. 4829763, 1989.
- [26] “Gas Turbine World 2013 GTW Handbook.” 2013.
- [27] P. Chiesa and E. Macchi, “A Thermodynamic Analysis of Different Options to Break 60% Electric Efficiency in Combined Cycle Power Plants,” *ASME Pap. No. GT2002-30663*, pp. 987–1002, 2004.
- [28] P. Chiesa, G. Lozza, E. Macchi, and S. Consonni, “An Assessment of the Thermodynamic Performance of Mixed Gas–Steam Cycles: Water-Injected and HAT Cycles,” *J. Eng. Gas Turbines Power*, vol. 117, no. 3, pp. 499–508, 1995.
- [29] P. Rossi, “Analisi tecnico economica di processi di purificazione della CO₂ per impianti di ossicombustione,” 2013.
- [30] P. Chiesa, S. Campanari, and G. Manzolini, “CO₂ cryogenic separation from combined cycles integrated with molten carbonate fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 16, pp. 10355–10365, 2011.

- [31] A. Voleno, M. C. Romano, D. M. Turi, P. Chiesa, M. T. Ho, and D. E. Wiley, "Post-combustion CO₂ capture from natural gas combined cycles by solvent supported membranes," 2013.
- [32] W. Sanz, H. Jericha, F. Luckel, and F. Heitmeir, "A further step towards a graz cycle power plant for CO₂ capture," vol. 1, pp. 1–10, 2015.
- [33] Energy National Technology Laboratory, "Post-Combustion Membranes CO₂ capture by Sub-Ambient Membrane Operation," 2011.