



Ricerca di Sistema elettrico

Strategie di integrazione/adattamento impianto solare/processo per i processi industriali di maggiore interesse

A. Galia, A. Giaconia, C. Prestigiacomio, F. Proietto, O. Scialdone



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PALERMO

Report RdS/PTR(2021)/099

Strategie di integrazione/adattamento impianto solare/processo per i processi industriali di maggiore interesse

A. Galia, C. Prestigiacomio, F. Proietto, O. Scialdone (Dipartimento di Ingegneria – Università di Palermo)

Alberto Giaconia (ENEA)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 – 3ª annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: Progetto 1.9 Solare Termodinamico

Linea di attività: LA 1.35 - *Calore di processo per applicazioni industriali: studio di casi applicativi e definizione della strategia di integrazione impianto solare/processo*

Responsabile del Progetto: Alberto Giaconia, ENEA

Responsabile scientifico ENEA: Alberto Giaconia

Responsabile scientifico Università di Palermo: Alessandro Galia

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
2.1 CRITERI DI SELEZIONE DELLE UNITÀ OPERATIVE DA ACCOPPIARE CON CALORE SOLARE.....	5
2.1.1 <i>Progettazione e dimensionamento degli impianti solari a concentrazione</i>	6
2.1.2 <i>Valutazione della sostenibilità economica dell'accoppiamento delle unità operative selezionate con tecnologie a concentrazione solare</i>	6
3 VERIFICA SPERIMENTALE DELLA COMPATIBILITÀ DELLE OPERAZIONI UNITARIE SELEZIONATE ALL'ALIMENTAZIONE TERMICA DA TECNOLOGIA SOLARE A CONCENTRAZIONE.....	9
3.1 RAFFINAZIONE DEL PETROLIO	9
3.1.1 <i>Sviluppo di scenari funzionali all'accoppiamento della distillazione primaria del petrolio con tecnologie solari a concentrazione</i>	9
3.1.2 <i>Valutazioni della sostenibilità economica</i>	15
3.2 PROCESSI TERMOCHIMICI PER LA PRODUZIONE DI BIOCOMBUSTIBILI.....	17
3.2.1 <i>Prove sperimentali di idrodeossigenazione (Hydrodeoxygenation-HDO) di composti modello</i>	18
3.3 SINTESI DI STIRENE: DEIDROGENAZIONE DELL'ETILBENZENE	21
3.3.1 <i>Sviluppo del Modello</i>	22
3.3.2 <i>Valutazione della sostenibilità economica</i>	30
3.4 PROCESSO DI TERMOLISI DEL 1,2 DICLOROETANO	34
3.4.1 <i>Sviluppo del modello</i>	34
3.4.2 <i>Valutazione della sostenibilità economica</i>	39
4 ASSEMBLAGGIO SISTEMA INTEGRATO	43
5 CONCLUSIONI	44
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	44
7 APPENDICE A.....	46
8 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	70

Sommario

Verifica sperimentale della compatibilità di specifiche operazioni unitarie all'alimentazione termica da tecnologia solare a concentrazione

Obiettivo del presente lavoro è stato analizzare possibili scenari e definire strategie idonee all'integrazione/adattamento tra un impianto solare a concentrazione ed i vari processi industriali esaminati nella LA 1.34.

Tale analisi ha condotto all'elaborazione di studi di fattibilità e schemi dettagliati di processo che potranno successivamente essere utilizzati come base per la realizzazione di futuri progetti dimostrativi. Nel contesto della LA 1.35 sono stati esaminati alcuni scenari di interesse per la produzione di combustibili sintetici e prodotti chimici. Si tratta in generale di processi chimico-fisici endotermici che richiedono quindi una somministrazione di calore che può essere fornita mediante un'ibridizzazione con un impianto solare a concentrazione ottenendo così sia una riduzione delle emissioni di biossido di carbonio che una riduzione del consumo di combustibili fossili, generalmente metano.

1 Introduzione

Il presente rapporto tecnico descrive le attività svolte dal gruppo di Chimica Industriale del Dipartimento di Ingegneria dell'Università degli Studi di Palermo nell'ambito dell'accordo di collaborazione con ENEA sullo studio di processi industriali potenzialmente integrabili con le tecnologie solari a concentrazione e la verifica sperimentale della compatibilità di specifiche operazioni unitarie con l'alimentazione termica da tecnologia solare a concentrazione.

Nell'ambito di tale tematica, obiettivo della presente annualità è stato definire delle strategie idonee all'integrazione dei processi selezionati nell'ambito della LA 1.34 con tecnologie solari a concentrazione. Inoltre sono stati condotti degli studi di fattibilità per progettare degli schemi di processo che potranno successivamente essere utilizzati come base di partenza per la predisposizione di futuri progetti dimostrativi.

In particolare, nel corso dello svolgimento della ricerca si sono valutate differenti strategie di ibridizzazione con altri fonti energetiche per conseguire una diminuzione delle emissioni di CO₂ e una riduzione del consumo di gas naturale utilizzato per i bruciatori dei forni industriali.

Tali applicazioni sono state indagate sia per la produzione di combustibili sintetici che di prodotti chimici come lo stirene o il cloruro di vinile monomero, al fine di proporre idonei schemi di processo integrati che possano essere valutati nell'ottica degli attuali temi di transizione energetica e decarbonizzazione industriale.

Nel corso della terza annualità del progetto un altro obiettivo perseguito è stato quello di progettare, dimensionare ed integrare un microreattore tubolare riscaldato mediante bagni a sali fusi.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Criteri di selezione delle unità operative da accoppiare con calore solare

Nell'ambito della LA 1.34 è stata effettuata una accurata ricognizione dei processi chimici industriali in funzione dell'incidenza relativa dei costi energetici rispetto al totale dei costi di produzione al variare della scala dell'impianto. Da questa analisi emerge che i costi energetici sono più rilevanti per i processi con maggiori volumi di produzione e di conseguenza gli ambiti produttivi delle *commodity* e delle *branded commodity* sono quelli caratterizzati dalla più alta intensità energetica (calore necessario per alimentare il processo).

Tali settori mirano alla conversione di materie prime in combustibili o prodotti chimici di base valorizzati a loro volta come carica nell'ambito di successive filiere di produzione.

A valle di questa considerazione sono stati esclusi i processi di polimerizzazione generalmente esotermici e caratterizzati quindi dalla necessità di rimuovere calore di reazione e sono stati selezionati quattro diversi casi industriali applicativi, afferenti agli ambiti della processistica petrolchimica di base, della raffineria e della bioraffineria, classificati in base all'intensità energetica del processo e alla temperatura operativa richiesta:

- Processi di raffinazione del greggio: distillazione del petrolio
- Processi di bioraffineria: liquefazione idrotermica di biomasse umide
- Processi petrolchimici:
 - produzione dello stirene tramite deidrogenazione dell'etilbenzene,
 - termolisi del 1,2 dicloroetano (1,2-DCE) per la produzione di cloruro di vinile monomero (VCM)

Durante la LA 1.34 è stata condotta un'accurata analisi dei parametri di marcia degli impianti industriali selezionati al fine di valutarne l'intensità energetica ed i margini di integrazione/adattamento tra impianto solare e processo.

Si è inoltre analizzato se tali processi richiedano una modifica delle condizioni operative per adattarli alle specifiche di funzionamento degli impianti solari a concentrazione al fine di definire le migliori strategie di accoppiamento tra il campo solare e l'applicazione industriale, con particolare riguardo alle temperature a cui operare per la realizzazione del processo "solare".

In Tabella 1 sono riportati in sintesi le principali evidenze e scelte operative dedotte dallo studio precedentemente svolto che sono state i punti di partenza per selezionare le unità di processo da accoppiare al calore solare. Inoltre in tutti i casi studio esaminati nella presente annualità è stata considerata una miscela binaria di sodio e potassio nitrato, largamente studiata da ENEA in precedenti lavori soprattutto per applicazioni legate al solare termodinamico. Questa miscela ha un costo relativamente basso (1€/kg) e non è particolarmente tossica. Tuttavia l'intervallo di temperatura di impiego è limitato da:

- Alto punto di fusione (280-290°C)
- Instabilità termica ad una temperatura superiore ai 600°C, poiché dà luogo alla formazione di ossidi.

Le proprietà chimico-fisiche dei sali fusi (densità, calore specifico, viscosità, conducibilità termica ed elettrica) sono state calcolate utilizzando le correlazioni ricavate da ENEA in ENEA/SOL/RD/2001/07 [1]. I parametri di input di base per la progettazione e il dimensionamento dell'impianto a concentrazione solare sono le sequenze di irradiazione normale diretta (DNI) e la potenza termica complessiva da fornire al processo.

2.1.1 Progettazione e dimensionamento degli impianti solari a concentrazione

Negli studi condotti nell'ambito dell'ultima annualità, è stata utilizzata la sequenza DNI in Sicilia orientale (Italia) registrata negli anni 2006–2012, caratterizzata da un valore DNI medio di 221 W/m².

Al fine di progettare e dimensionare l'impianto solare a concentrazione da accoppiare al processo chimico industriale viene determinata la frazione di radiazione solare che incide effettivamente sulla superficie del tubo ricevitore, ovvero l'*Aperture Normal Irradiance* (ANI). L'ANI è inferiore alla DNI per diversi motivi. In primo luogo, perché può essere raccolta solo la componente di radiazione solare normale allo specchio (la frazione di incidenza è proporzionale al coseno dell'angolo tra la direzione dei raggi solari e la direzione normale del collettore). Ed inoltre perché nell'analisi dell'impianto solare deve essere tenuto conto dell'ombreggiatura tra i collettori (a seconda della distanza tra le file di collettori). La dimensione dell'impianto a concentrazione solare, in tutti i casi, è stata determinata utilizzando come parametro di input la potenza termica richiesta dal processo chimico.

Successivamente si è proceduto alla determinazione dell'area del campo solare (ovvero il numero di collettori).

2.1.2 Valutazione della sostenibilità economica dell'accoppiamento delle unità operative selezionate con tecnologie a concentrazione solare

Al fine di valutare la sostenibilità economica dell'accoppiamento dei processi selezionati nella LA 1.34 con impianti solari a concentrazione, associati al risparmio di combustibile per i forni e alla riduzione delle tonnellate di CO₂ emesse annualmente, si è fatta un'indagine di mercato per stimare i costi del metano (il combustibile maggiormente impiegato), dell'olio combustibile e della quota di costo che i siti industriali devono versare annualmente per i quantitativi di CO₂ emesso in atmosfera.

Si è visto che alla fine del 2021, il costo medio del metano era di circa 1169 €/tonn, il costo dell'olio combustibile di 521 €/tonn mentre il costo del certificato per l'emissione di una tonnellata di CO₂ si aggirava intorno ai 96 €/tonn.

La valutazione dell'accoppiamento dei processi industriali con tecnologie solari a concentrazione è stata fatta seguendo il metodo del *Discounted Cash Flow*. I costi capitali al fine di determinare il costo di investimento capitale (CAPital EXpenditure – CAPEX) dell'impianto solare sono stati stimati dal personale dell'ENEA sulla base di competenze e strumenti interni.

I costi di investimento relativi a scambiatori di calore e forni sono stati calcolati utilizzando gli indici di costo in [2]. L'OPEX, chiamato anche costo di produzione (COM), dell'impianto solare a concentrazione (CS) è stato stimato in 0.03 USD/kWh come riportato nel rapporto IRENA sull'analisi dei costi dell'energia rinnovabile – Concentrazione di energia solare [3].

Il tasso di ritorno sull'investimento (Rate Of Return Of Investment - ROROI) che rappresenta il tasso non scontato al quale si ricava il denaro dall'investimento di capitale fisso considerato, è stato stimato come da eq. (1), in seguito ad un'analisi del flusso di cassa considerando una vita dell'impianto di 10 anni, con produzione che inizia dal 2° anno essendo il primo dedicato alla costruzione dell'impianto solare.

$$ROROI = \frac{\text{profitto netto annuale medio}}{CAPEX} \quad (1)$$

I calcoli sono stati effettuati assumendo un tasso di interesse sull'investimento del 10% e un'aliquota di tassazione sulle entrate del 40%. I costi di ammortamento sono stati considerati utilizzando il metodo di ammortamento *Double Declining Balance Depreciation Method*, DDB su un periodo di 10 anni, calcolato con l'equazione (2):

$$d_k^{DDB} = \frac{2}{n} \left[CAPEX - \sum_{j=0}^{j=k-1} d_j \right] \quad (2)$$

Dove d_k^{DDB} è il deprezzamento all'anno k-esimo, calcolato con il metodo di ammortamento DDB ed n rappresentano gli anni totali.

Tabella 1: Tabella sinottica delle attività svolte nel corso dell'annualità 1.35

Interfaccia Funzionale all'accoppiamento del processo con impianti solari a concentrazione	Unità operative utilizzate industrialmente	Unità operative selezionate per l'accoppiamento con calore solare	Attività svolta	Modifica operativa proposta rispetto la tecnologia già sviluppata industrialmente
Distillazione atmosferica del petrolio	Forno, colonna di distillazione	Scambiatore che sostituisca il forno	Verifica tramite modellazione e collaborazione con la raffineria di Milazzo	Implementazione di una serie di scambiatori a sali fusi in serie al forno asservito alla colonna di distillazione
Liquefazione idrotermica di biomasse umide	Reattore isoterma multistadio (reazione di liquefazione e up-grading del bio-olio prodotto)	Reattore di up-grading del bio-olio	Verifica tramite indagine sperimentale di deossigenazione con un composto modello	Riduzione delle temperature operative e del consumo di idrogeno tramite l'utilizzo di catalizzatori ad elevata area superficiale
Produzione di stirene da deidrogenazione di etilbenzene	Forno, reattore adiabatico/reattore isoterma	Reattore	Modellazione	Implementazione di un reattore isoterma a sali fusi con integrazione termica delle correnti in uscita al fine di sostituire il forno industrialmente asservito al reattore adiabatico
Termolisi di 1,2 dicloroetano per la produzione di cloruro di vinile monomero (VCM)	Forno, Reattore tubolare	Reattore	Modellazione	Implementazione di un reattore isoterma a sali fusi con integrazione termica delle correnti in uscita al fine di sostituire il forno industrialmente asservito al reattore adiabatico

3 Verifica sperimentale della compatibilità delle operazioni unitarie selezionate all'alimentazione termica da tecnologia solare a concentrazione

3.1 Raffinazione del petrolio

Nell'ambito della LA 1.34 al fine di valutare il potenziale accoppiamento di un impianto solare a concentrazione termico con l'impianto di raffinazione del petrolio è stata analizzata la distribuzione dei carichi energetici di ciascuna unità operativa, al fine di individuare quelle più adattabili alle specifiche di funzionamento dell'impianto solare a concentrazione.

Anche sulla base di questa considerazione uno scenario interessante per garantire la continuità della produzione riducendo l'uso di calore non rinnovabile potrebbe essere mantenere il forno in marcia a potenza ridotta incrementandone il regime termico nei periodi dell'anno a più ridotta disponibilità di calore solare.

La potenza dei forni comunemente utilizzati per queste applicazioni, varia tra i 20 e i 180 MW a seconda della capacità del sito produttivo.

All'interno dei siti di raffinazione del petrolio, circa il 36% di energia è consumato dalle unità di distillazione che frazionano il grezzo in tagli semilavorati in base alle dimensioni medie delle molecole costituenti. La dimensione dell'impianto e la qualità del grezzo trattata annualmente sono i fattori che maggiormente determinano il quantitativo di energia consumata.

In particolare, al fine di valutare se sia concretamente possibile e quanto sia agevole sostituire con calore solare degli impianti CSP parte del calore che si trasmette nei forni del topping per riscaldare e vaporizzare il grezzo, è stata instaurata una collaborazione con la Raffineria di Milazzo, sita in Sicilia, tra Milazzo e San Filippo del Mela, in provincia di Messina.

La Raffineria di Milazzo ha partecipato allo studio concettuale fornendo alcune informazioni utili per dimensionare il campo solare e gli scambiatori di processo e per decidere le migliori strategie per la costruzione degli schemi di impianto utilizzabili fornendo:

- 1) Informazioni sull'architettura della sezione di impianto di distillazione atmosferica del greggio (topping)
 - a. Numero di colonne di distillazione
 - b. Numero di forni utilizzati per riscaldare il greggio da distillare
 - c. Capacità media di esercizio trattata da ciascuna colonna di distillazione (tonn/giorno)
 - d. Capacità minima di esercizio di ciascuna colonna di distillazione (tonn/giorno)
 - e. Capacità massima di esercizio di ciascuna colonna di distillazione (tonn/giorno)

- 2) Informazioni sui forni di riscaldamento asserviti alle colonne di distillazione atmosferica per il riscaldamento e la vaporizzazione parziale della carica:
 - a. Potenza termica media di funzionamento
 - b. Potenza termica minima di funzionamento
 - c. Potenza termica massima di funzionamento
 - d. Tipo di fuel gas utilizzato per alimentare i forni
 - e. Consumo di fuel gas medio (tonn/h)
 - f. Superficie totale di scambio lato tubi
 - g. Dimensione del forno

- 3) Informazioni sui periodi di fermata delle colonne di distillazione

3.1.1 Sviluppo di scenari funzionali all'accoppiamento della distillazione primaria del petrolio con tecnologie solari a concentrazione

Nelle tabelle 2 e 3 sono riportati i dati ottenuti ed utilizzati al fine di verificare la fattibilità pratica dell'accoppiamento dell'unità di distillazione del greggio con un impianto solare a concentrazione.

Tabella 2: Informazioni sull'architettura della sezione di impianto relativo alla distillazione atmosferica del greggio (topping)

Numero di colonne di distillazione	2	
Numero di forni utilizzati per preriscaldare il greggio da distillare	1 forno per colonna	
	Colonna 1 (Topping 3)	Colonna 2 (Topping 4)
Capacità media di esercizio trattata da ciascuna colonna di distillazione (kg/h)	960,516	843,488
Temperatura carica ingresso forno (°C)	240	246
Temperatura carica ingresso colonna (°C)	370	368

Tabella 3: Informazioni sul/sui forno/i di riscaldamento asserviti alla/e colonna/e di distillazione atmosferica per il riscaldamento e la vaporizzazione parziale della carica

	Colonna 1 (Topping 3)	Colonna 2 (Topping 4)
Potenza termica media di funzionamento	131 MW	109 MW
Tipo di combustibile utilizzato	Metano	80% olio combustibile 20% metano
LHV (kJ/kg)	47,409	9,698/10,977
Consumo di fuel gas medio (kg/h)	–	188,764
Superficie totale esposta	(1,858 m ² zona radiante) (445 m ² zona convettiva)	(2,128 m ² zona radiante) (445 m ² zona convettiva)
Tipo di forno	A cabina orizzontale	A cabina orizzontale

L'impianto a sali fusi è stato dimensionato in tutti i casi studiati per costruire una strategia di ibridizzazione da proporre al fine di minimizzare il ricorso all'utilizzo del forno.

Si è pensato ad una strategia di ibridizzazione on/off. Ipotizzando che l'impianto solare possa sostituire solo una parte del carico termico che tradizionalmente viene fornito dal forno.

Si è immaginato che la sezione di topping operi secondo due modalità alternative (gestite con la logica on/off):

1) 100% funzionamento dell'impianto solare, il carico termico viene alimentato in parte dall'impianto solare ed in parte dal forno: significa che il forno lavora a potenza ridotta per fornire il carico termico che manca, rispetto a quello solare, per preriscaldare la carica prima dell'ingresso in colonna;

2) 0% funzionamento dell'impianto solare (ora di back up) che si traduce in un'unità di distillazione di petrolio alimentato solo dal forno al 100% della sua potenza nominale.

In Figura 1 è riportato il relativo schema di impianto.

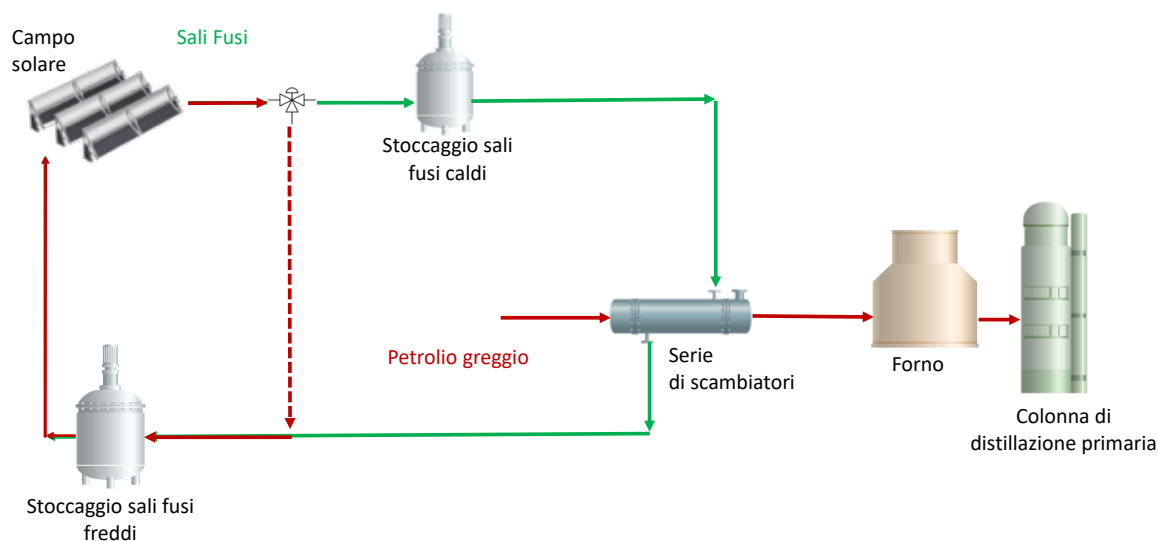


Figura 1: Schema di impianto della unità di distillazione del petrolio accoppiata con tecnologie solari a concentrazione

Le informazioni raccolte nelle Tabelle 2 e 3 ed inoltre la verifica di interfaccia funzionale condotta durante lo svolgimento della LA 1.34 hanno reso possibile la verifica concettuale dell'interfaccia e l'individuazione di reali possibilità di applicazione.

Seguendo questa strategia sono stati dimensionati differenti varianti di impianti solari a concentrazione facendo variare la potenza termica richiesta nell'integrazione (50, 60 e 70 MW), la temperatura massima di utilizzo dei sali fusi (400, 450, 500 e 550°C) e l'estensione del campo solare (80 e 100 stringhe da 6 collettori solari ciascuna) fissando una capacità massima dei serbatoi di stoccaggio dei sali fusi caldi pari a 800000.00 KWh (Tabella 4).

Tabella 4: tabella sinottica delle strategie di accoppiamento di un impianto solare a concentrazione con l'unità operativa di distillazione del petrolio

Caso studio	Potenza impianto solare (MW)	Numero di stringhe	T di utilizzo Sali fusi (°C)	Colonne di distillazione di asservimento	Potenza nominale forno a bruciatori (MW)	Potenza modulata forno a bruciatori
1	70	100	550	Topping 3 e Topping 4	131.23 MW (Topping 3); 109.1 MW (Topping 4)	Topping 3: riduzione potenza del 27% Topping 4: riduzione potenza del 32 %
2	70	100	550	Topping 3	131.23 MW	Riduzione potenza del 53 % ^a
3	50	80	550	Topping 4	109.1 MW	Riduzione potenza del 46 % ^a
4	70	100	400	Topping 3 e Topping 4	131.23 MW (Topping 3); 109.1 MW (Topping 4)	Topping 3: riduzione potenza del 27% Topping 4: riduzione potenza del 32 %
5	70	100	400	Topping 3	131.23 MW	Riduzione potenza del 53 % ^a
6	50	80	400	Topping 4	109.1 MW	Riduzione potenza del 46 % ^a

^ail forno asservito alla seconda colonna di topping resta funzionante al 100% della potenza nominale

Una volta raccolti i dati, è stata calcolata in ciascuno scenario l'energia solare utilizzabile (Appendice A). Analizzando tutti i dati isolati si nota che in diversi scenari la frazione di tempo annuale in cui è necessario defocalizzare le lenti dell'impianto a concentrazione solare, supera il 10 %. Tali casi sono stati esclusi da ulteriori valutazioni poiché implicano una perdita di efficienza dell'impianto solare il cui dimensionamento deve essere ottimizzato. Inoltre si è visto che l'area di scambio degli scambiatori di calore nei casi 4, 5 e 6 era troppo elevata per consentire uno sviluppo economicamente sostenibile del processo.

La scelta degli scenari valutati nel presente lavoro è quindi ricaduta sui seguenti casi studio:

- Caso 1 (Figura 2): Impianto solare dimensionato per fornire 70 MW, con 100 stringhe e 16 h di TES, T max 550°C. I 70 MW vengono distribuiti equamente su due serie di scambiatori asserviti a due colonne di topping distinte (Caso RAM- Topping 3 e Topping 4)
- Caso 2 (Figura 3): Impianto solare dimensionato per fornire 70 MW, con 100 stringhe e 16 h di TES, T max 550°C. Il carico viene interamente integrato al forno asservito al Topping 3 (forno da 131 MW alimentato da fuel gas)
- Caso 3 (Figura 4): Impianto solare dimensionato per fornire 50 MW, con 80 stringhe e 16 h di TES, T max 550°C. Il carico viene interamente integrato al forno asservito al Topping 4 (forno da 109.1 MW alimentato nel 2008 con 20%fuel gas e 80% olio combustibile)

Tutti e tre i casi selezionati prevedono una serie di scambiatori posta in serie al tradizionale forno a combustibile, la cui potenza verrebbe modulata a seconda della funzionalità dell'impianto solare.

Una importante informazione nell'individuazione dei casi studio è stata fornita dalla RAM che ha confermato la possibilità di modulare la potenza del forno gestendo la portata di combustibile ai bruciatori. Questa informazione è essenziale poiché nell'ottica dell'applicazione degli schemi del processo integrati, possono essere utilizzati gli stessi forni già in possesso del polo industriale di riferimento.

La flessibilità di potenza in genere va dal 50% al 100% della potenzialità di progetto.

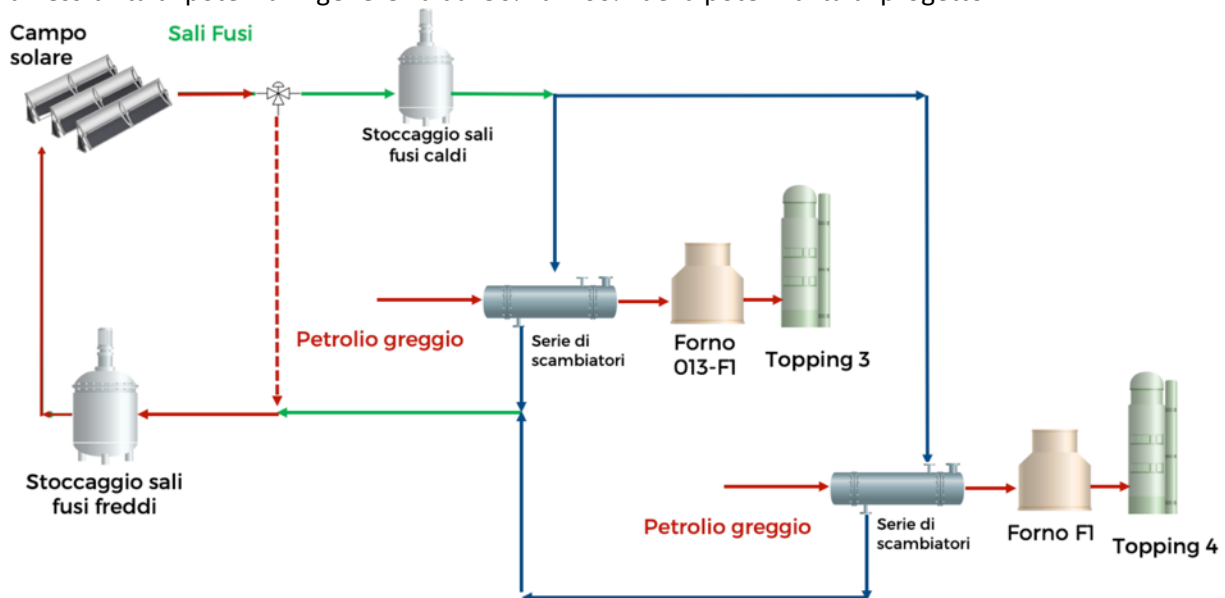


Figura 2: Schema di processo di distillazione del petrolio integrato con tecnologia solare a concentrazione, caso 1

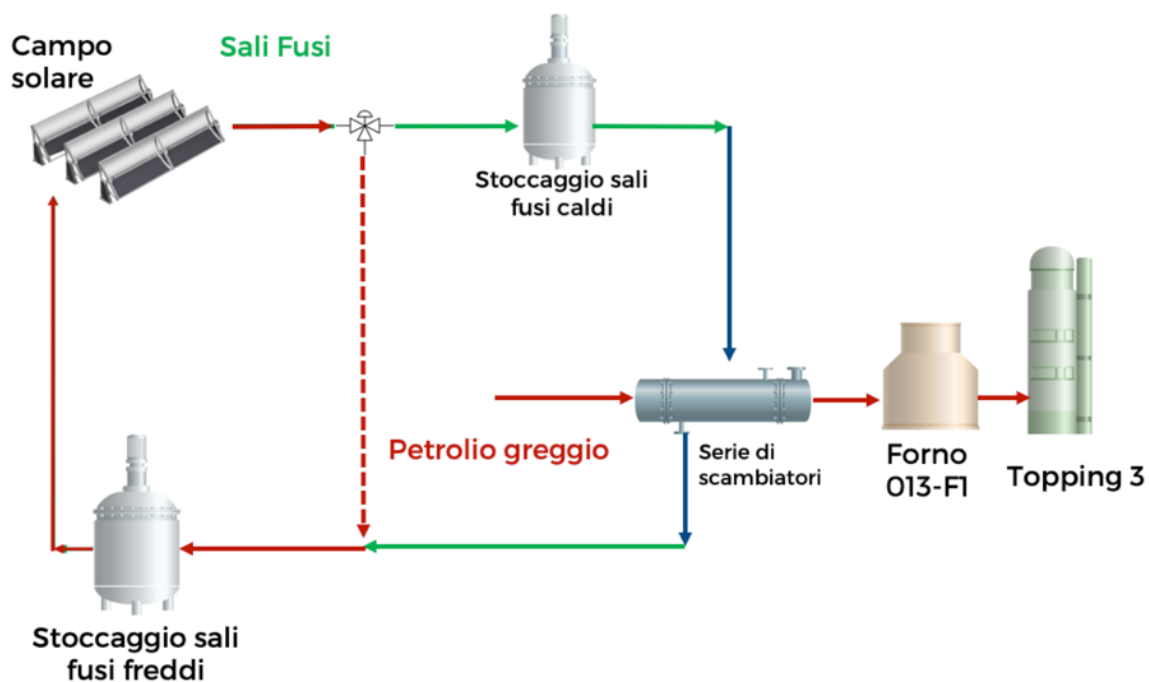


Figura 3: Schema di processo di distillazione del petrolio integrato con tecnologia solare a concentrazione, caso 2

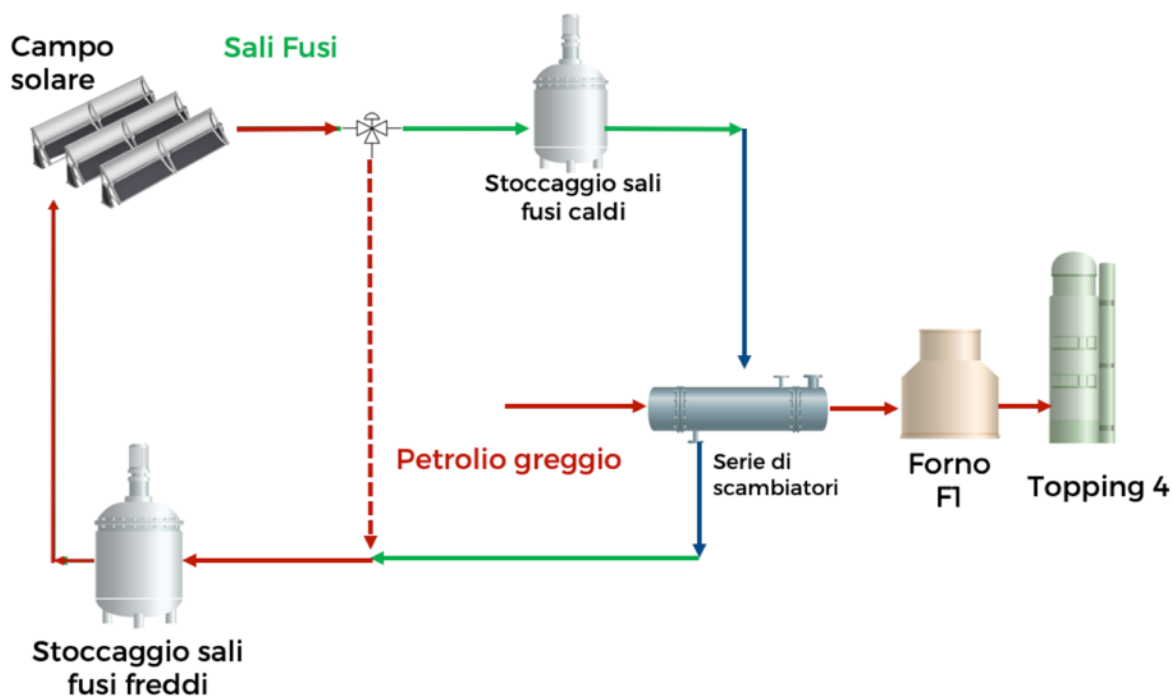


Figura 4: Schema di processo di distillazione del petrolio integrato con tecnologia solare a concentrazione, caso 3

In tutti gli scenari affrontati, sono state calcolate le tonnellate di CO₂ emesse dall'unità senza accoppiamento con impianto solare (forno tradizionale a piena potenza) e quelle emesse considerando l'impianto solare integrato (forno tradizionale + scambiatori a sali fusi).

Il calcolo delle tonnellate di CO₂ emesse dai forni è stata fatta seguendo le linee guida IPCC del 2006 [4].

In generale, secondo l'approccio più semplice riportato in queste linee guida le emissioni di ciascun gas serra da fonti stazionarie sono calcolate come nell'eq. (3), ovvero moltiplicando il consumo di carburante per il corrispondente fattore di emissione. Il "consumo di carburante" è stimato in base alle statistiche sul consumo di energia ed è misurato in terajoule.

$$Emissioni_{CO_2\text{ combustibile}} = Consumo_{\text{combustibile}} * Fattore\ di\ emissione_{CO_2} \quad (3)$$

Dove:

$Emissioni_{CO_2\text{ combustibile}}$ = emissione di CO₂ per tipo di combustibile (kg GHG)

$Consumo_{\text{combustibile}}$ = energia liberata da una certa quantità di combustibile bruciato (TJ)

$Fattore\ di\ emissione_{GHG_{\text{combustibile}}}$ = fattore di emissione di CO₂ per tipologia di combustibile (kg gas/TJ).

I fattori di emissione per ciascuna tipologia di combustibile sono riportati all'interno delle stesse linee guida. In particolar modo per gas naturale si è utilizzato un fattore di emissione di 56,100 kg/TJ, mentre nel caso dell'olio combustibile 73,300 kg/TJ.

I dati estratti sono poi stati utilizzati per costruire i grafici riportati nelle Figure 5 e 6.

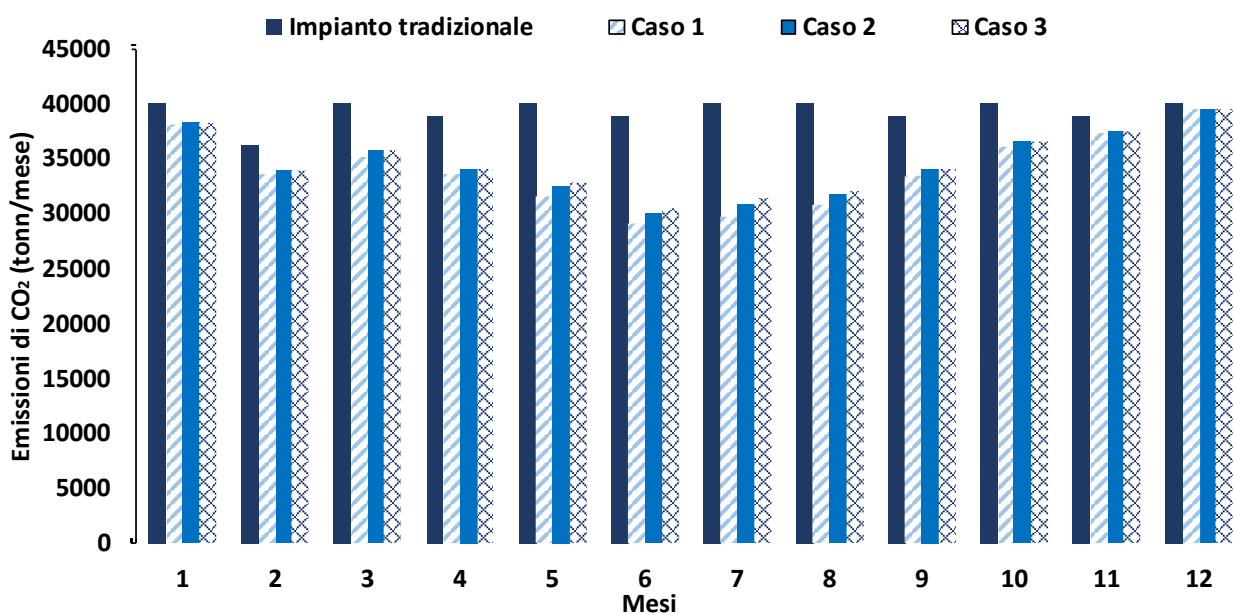


Figura 5: Emissioni mensili di CO₂ nel caso dell'unità di distillazione tradizionale (impianto tradizionale) e dell'impianto ibridizzato secondo le strategie dei casi 1, 2 e 3 descritti in tabella 4.

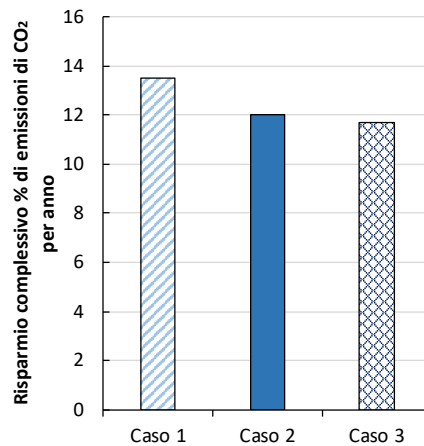


Figura 6: Percentuale di tonnellate di CO₂ risparmiate grazie all'ibridizzazione con l'impianto solare a concentrazione (Caso 1, 2, 3 descritti in tabella 4)

I dati nelle Figure 5 e 6 indicano che il caso 1 consente di evitare la produzione di quasi il 14% di tonnellate di CO₂ all'anno ovvero 64,000 tonn di CO₂ non emesse.

3.1.2 Valutazioni della sostenibilità economica

Le analisi economiche preliminari basate sul metodo del *Discounted Cash flow* (Figura 7 e Tabella 6), sono state condotte considerando come unica fonte di profitto le tonnellate di CO₂ non emesse e di combustibile non consumato (Tabella 5). Tali valutazioni hanno consentito di evidenziare che il caso 2 è quello più promettente visto che consentirebbe un ROROI più elevato rispetto agli altri due. Tale vantaggio può essere associato al fatto che il carico termico nel caso 2 viene interamente distribuito sul topping il cui forno, stando ai dati della raffineria di Milazzo marcia interamente a metano, il cui prezzo sul mercato è circa il doppio del prezzo per tonnellata di olio combustibile.

Tabella 5: Valutazione del CAPEX dovuto all'accoppiamento dell'unità di distillazione con l'impianto a concentrazione solare

	Caso 1,2	Caso 3
N° di stringhe	100	80
Potenza termica nominale (MW)	70	50
Area dell'impianto solare a concentrazione (m ²)	327,398.4	261,918.72
Collettori solari e tubi ricevitori solari	44 M€	35 M€
Pompe	3 M€	3 M€
Valvole	2 M€	2 M€
Sali	10 M€	7 M€
Recipienti	1 M€	1 M€
Altro (Forni, isolamento, etc.)	0.3 M€	0.2 M€

scambiatori da 10MW	5 M€	3 M€
Opere civili: Campo solare	6 M€	5 M€
CAPEX	72 M€	72 M€
CO ₂ risparmiata (tonn/anno)	63,817 (caso 1) 56,846 (caso 2)	55,178
Combustibile risparmiato (tonn/anno)	Caso 1: 13,102 tonn/anno di metano; 9,659 tonn/anno di olio combustibile Caso 2: 21,373 di metano	3,764 tonn/anno di metano; 15,058 tonn/anno di olio combustibile

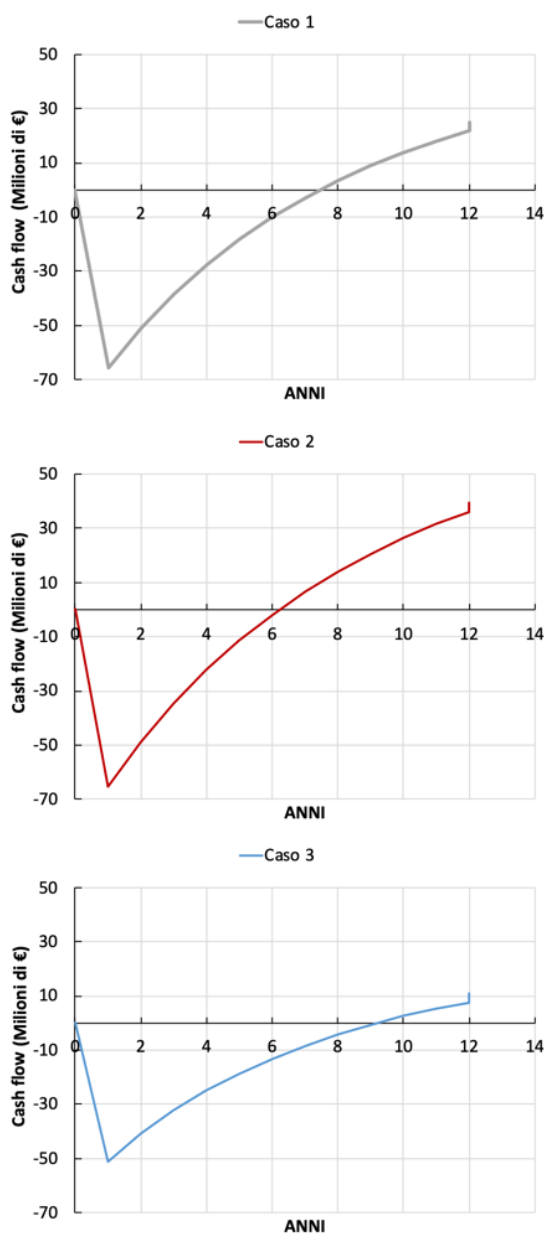


Figura 7: Discounted Cash flow diagram ottenuti a valle dell'analisi economica eseguita per i casi dimensionati e riportati in tabella 5.

Tabella 6: Valutazione del ROROI per gli scenari ipotizzati in tabella 5

	ROROI
Caso 1	0.146
Caso 2	0.182
Caso 3	0.122

3.2 *Processi termochimici per la produzione di biocombustibili*

Durante la LA 1.34 una delle interfacce funzionali all'accoppiamento con tecnologie solari a concentrazione è stata rappresentata dalla conversione termochimica di matrici organiche per la produzione di biocombustibili. Il settore della bioraffineria è stato proposto per includere nelle valutazioni processi che utilizzano biomassa come fonte rinnovabile di tagli combustibili.

All'interno del più ampio panorama della bioraffineria, si inseriscono i cosiddetti trattamenti di liquefazione idrotermica, visti come un possibile metodo per convertire la totalità di una matrice organica umida in un taglio liquido biocombustibile intermedio da affinare mediante hydrotreating. Queste tecnologie potenzialmente molto interessanti sono caratterizzate da un elevato consumo energetico dovuto al riscaldamento delle correnti di processo alle temperature di trattamento che sono prossime a 350°C e quindi compatibili con l'accoppiamento con calore solare.

La sostenibilità di tali processi sarebbe quindi migliorata se l'entalpia necessaria per eseguire il processo potesse essere ottenuta dal calore solare utilizzando una configurazione di impianto economicamente accessibile.

In particolar modo, nell'attuale contesto della transizione energetica, l'unità operativa selezionata per ottenere dati sperimentali a sostegno della fattibilità dell'accoppiamento è stato il reattore per realizzare l'idrotrattamento del bio-olio prodotto.

Il bio-olio che viene prodotto dalla liquefazione idrotermica della biomassa infatti è molto viscoso e presenta elevati tenori di eteroatomi quali O, N e S. Per tali ragioni, non può essere utilizzato direttamente come combustibile ma deve essere ulteriormente affinato.

Tali processi di affinazione, vengono condotti abitualmente nelle raffinerie ad elevate pressioni parziali di idrogeno e sono tanto più costosi quanto più severi sono i parametri operativi ed elevata è la concentrazione di eteroatomi nella carica. Nel caso di bio-oli prodotti da biomassa o matrici residuali ad elevato contenuto biogenico, il contenuto di ossigeno deriva sostanzialmente dai lipidi e dai carboidrati presenti nella carica di partenza.

L'ossigeno è l'eteroatomo maggiormente presente nel bio-olio, per tale ragione il processo di idrodeossigenazione (HDO) ricopre un ruolo essenziale nella produzione di biocombustibili a norma mediante liquefazione idrotermica di biomasse su scala industriale.

Solitamente i processi di HDO di diesel avvengono in un intervallo di temperatura tra i 500 e i 600°C con una pressione di idrogeno maggiore di 20 bar in presenza di catalizzatori a base di Co-Mo e Ni-Mo supportati su Al₂O₃ e comportano la rimozione dell'ossigeno dalle cariche trattate sotto forma di H₂O, CO e/o CO₂.

Nel caso del bio-olio prodotto da liquefazione idrotermica di biomassa, l'obiettivo della ricerca è trovare sistemi catalitici che permettano di eseguire l'HDO alla stessa temperatura di liquefazione, prossima a 350°C, senza separare il bio-olio dalla fase acquosa ed operando a basse pressioni parziali di idrogeno che potrebbero essere generate additivando la carica con opportuni donatori di idrogeno quali ad esempio l'acido formico [5]. In questa prospettiva l'HDO di bio-olio prodotto da liquefazione idrotermica potrebbe costituire una ulteriore interfaccia funzionale all'accoppiamento con tecnologie solari a concentrazione.

In Figura 8 sono riportati a titolo di esempio alcuni schemi di reazione che si ipotizza siano coinvolti nella HDO di lipidi e di guaiacolo potenzialmente contenuti nel bio-olio.

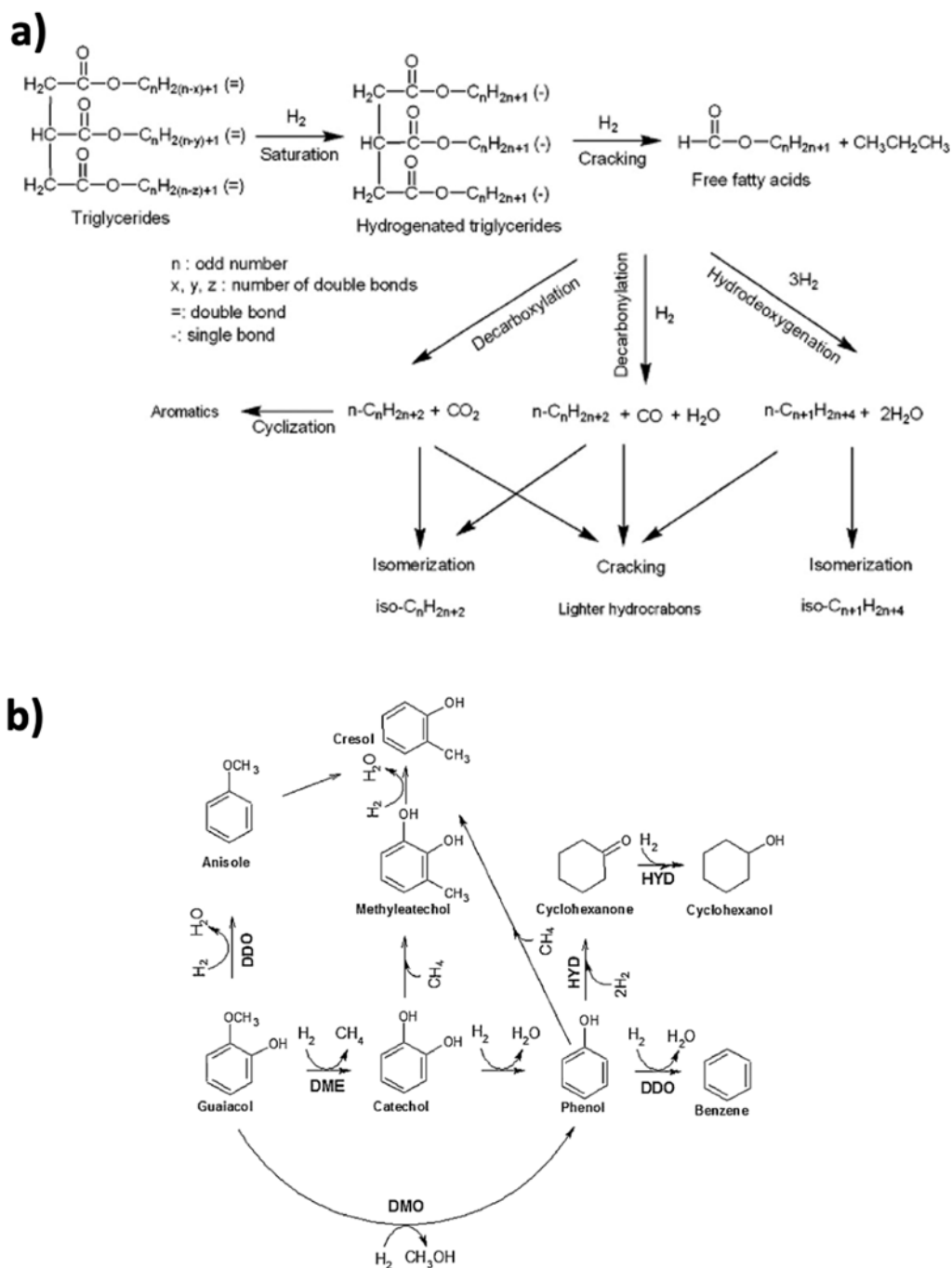


Figura 8: (a) Schema di reazione per la deossigenazione di trigliceridi presa da [6]; (b) Schema di reazione per la deossigenazione di guaiacolo: presa da [7]

3.2.1 Prove sperimentali di idrodeossigenazione (Hydrodeoxygenation-HDO) di composti modello

Gli esperimenti di HDO sono stati condotti in un microreattore batch in AISI 316 (volume interno 7mL) adeguatamente progettato per avere un controllo più efficiente della temperatura del processo.

L'apparato di reazione, interamente realizzato dallo staff del Laboratorio di Tecnologie Chimiche ed Elettrochimiche del Dipartimento di Ingegneria dell'Università di Palermo, consiste in un reattore ricavato modificando una Union SWAGELOK® da ¾" con relativi tappi serrato attraverso un meccanismo per tenuta di gas e riscaldato tramite un forno ceramico cilindrico. Le dimensioni del reattore e la potenza del riscaldatore sono stati selezionati per raggiungere velocità di riscaldamento di 18°C/min, valore che si avvicina a quelli ottenuti con bagni a sabbia o a sali fusi.

Per tale ragione, in assenza di valvole collegate direttamente all'ambiente di reazione, è stato progettato e realizzato un sistema di inertizzazione ed espansione della fase gassosa prodotta che consentisse il serraggio e l'apertura del reattore in un volume controllato e a tenuta di gas come mostrato in figura 9.

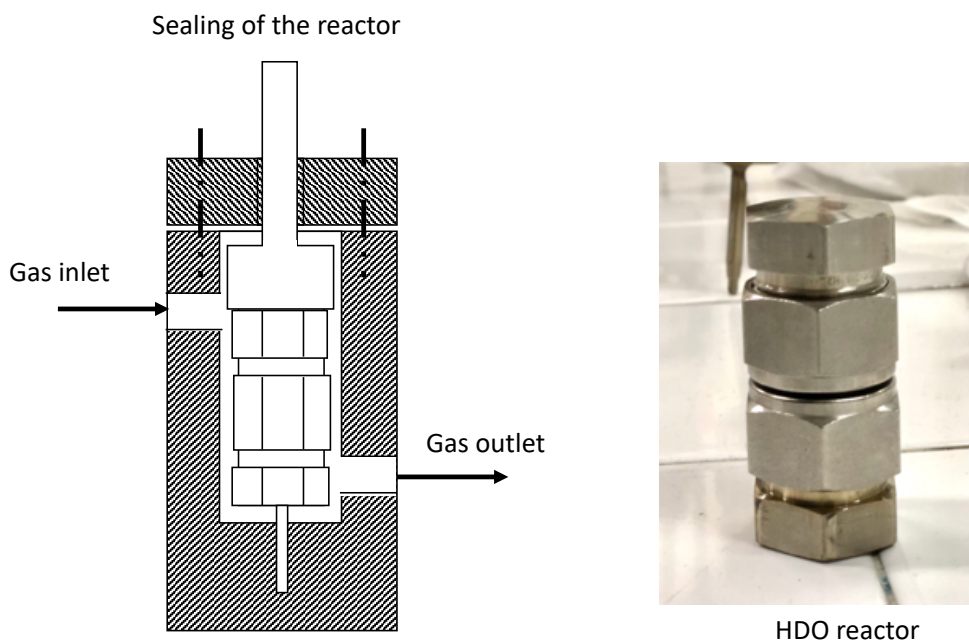


Figura 9. Apparato di reazione

Delle campagne sperimentali sono state progettate a 350°C, per 3h e 5 bar di idrogeno al fine di studiare il processo di HDO di acido oleico utilizzando nuovi catalizzatori a base di Co e Mo sintetizzati dal gruppo di ricerca del Prof. E. Monflier, dell'Università di Artois con il quale il Laboratorio di Tecnologie Chimiche ed Elettrochimiche di Palermo ha un consolidato rapporto di collaborazione. Questi catalizzatori sono stati preparati cercando di renderli più idonei all'uso in ambiente idrotermale a temperature prossime a quelle di HTL ed a basse pressioni di H₂. Le prestazioni di questi catalizzatori sono state paragonate a quelle di un catalizzatore commerciale (CoMo/Al₂O₃, KF 1022, Albemarle).

La fase gassosa prodotta è stata quantificata ed analizzata mediante analisi GC-TCD (Agilent Technologies 7890B) usando una colonna impaccata in acciaio Supelco 60/80 (15 ft.–1/8 in.) con rivelatore TCD impostato a 300°C ed utilizzando elio (Air Liquide, purezza 99,999%) come *carrier gas* ad una portata di 30 ml/min. La percentuale molare di ciascun componente prodotto durante la reazione è stata stimata dal rapporto tra le moli N_i di ciascun composto determinate al GC, (sulla base si opportune rette di calibrazione) e le moli totali di gas prodotto N_{tot}.

$$\text{Concentrazione di gas [mol\%]} = (N_i / N_{tot}) \times 100 \quad (4)$$

La fase organica liquida residua all'interno del reattore è stata invece analizzata mediante analisi GC-FID e GC-MS.

L'identificazione e la determinazione quantitative di idrocarburi C17 e C18, considerati come prodotti idrocarburici target della HDO di acido oleico è stata effettuata mediante identificazione diretta con gli standard analitici al GC-FID ed usando metil eptadecanoato come standard interno per la calibrazione.

Le analisi al GC-FID sono state effettuate utilizzando un gas cromatografo PerkinElmer Autosystem XL con colonna capillare DB-5 (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm). La temperatura del rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) è stata impostata a 250°C. L'elio è stato utilizzato come *carrier* gas con una pressione in testa alla colonna di 15 psi con il seguente programma di temperatura: T start a 40°C, rampa di 10°C/min fino a 260°C, stazionamento per 5 minuti a 260°C.

Le analisi GC-MS sono state effettuate con lo stesso metodo delle analisi GC-FID per identificare qualitativamente gli altri composti prodotti nel processo utilizzando un TRACE GC 2000 con un rivelatore di spettrometria TRACE MS plus dotato di una colonna capillare MEGA-5 (30 m*0,32 mm*0,25 mm).

La resa in idrocarburi è stata calcolata come segue:

$$Resa \text{ in idrocarburi } [w\%] = \frac{Massa \text{ totale di idrocarburi}[g]}{massa \text{ di acido oleico iniziale}[g]} * 100 \tag{5}$$

La verifica sperimentale di HDO di acido oleico a pressione di idrogeno ridotta ha evidenziato una resa in C17 e C18 ottenuta con i catalizzatori sintetizzati superiore rispetto a quella ottenuta con il catalizzatore commerciale (Figura 10). Il catalizzatore più attivo è risultato essere quello a base di silico-alluminati, probabilmente a causa dell'effetto combinato dell'aumento della quantità di fase attiva e della maggiore acidità del supporto.

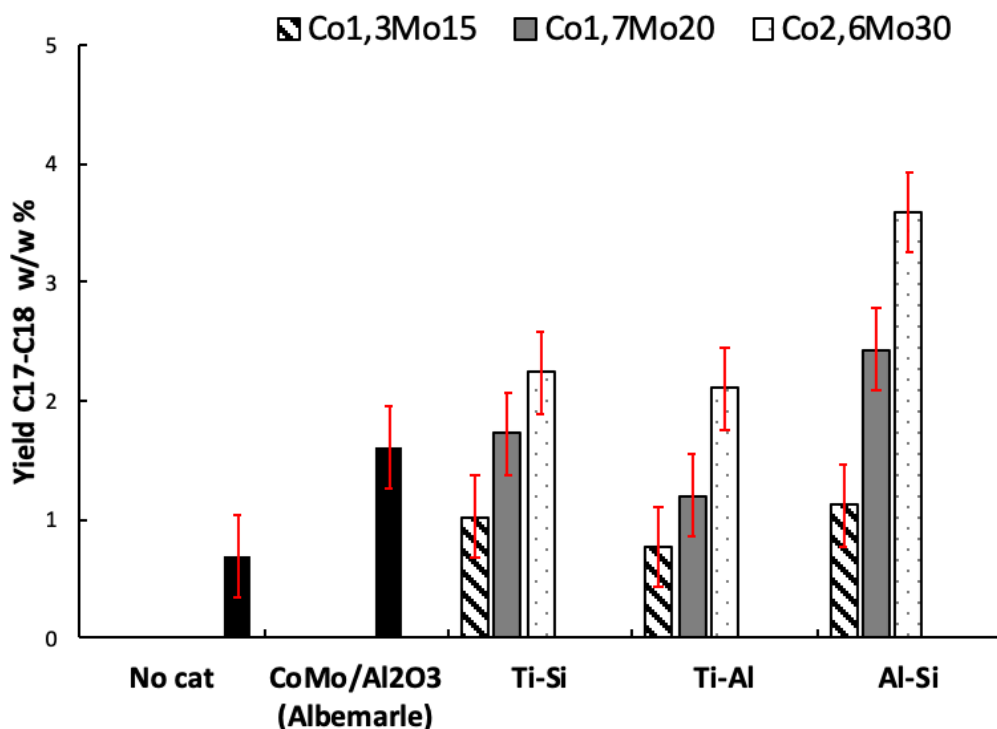
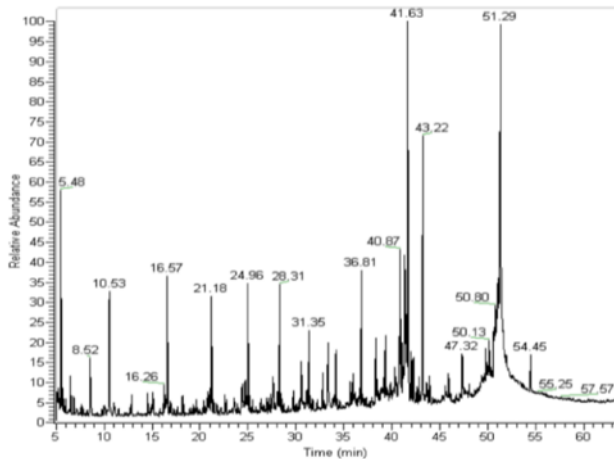


Figura 10: Risultati ottenuti dalle prove di HDO di acido oleico in termini di resa in C17 e C18. Le prove sono state condotte a 350 °C e 3h con differenti catalizzatori a base di CoMo.

Le analisi condotte tramite GC-MS hanno dimostrato che in seguito al HDO si producono anche molti altre specie chimiche deossigenate per effetto di reazioni in serie o parallele.

A titolo esemplificativo è possibile vedere in Figura 11 un tipico cromatogramma ottenuto alla GC-MS con la relativa identificazione dei picchi. Questi risultati preliminari suggeriscono che sia possibile mettere a punto

sistemi catalitici in grado di operare a temperature prossime a quelle di liquefazione e con ridotte pressioni di idrogeno che potrebbero rendere le temperature di processo di affinamento del biocrude pienamente compatibili con l'accoppiamento con calore solare.



Element	Retention time [min]	Element	Retention time [min]
Octane	10,5	Pentadecane	36,8
Nonane	16,5	Oleyl Alcohol	38,2
Decane	21,1	Hexadecane	39,2
Decanol	21,4	Octadecane	40,3
Undecane	24,9	Nonadecene	40,8
Nonanol	25,3	Heptadecanol	41,2
Undecene	25,7	Heptadecane	41,6
Octanoic Acid	27,5	1-pentadecanol	41,7
Dodecane	28,3	Tridecene	42
Nonanoic Acid	30,5	Cyclohexane,penthyl	43,2
Tetradecane	31,3	Eicosane	43,8
Tridecanol	32,7	Hexadecanoic Acid	47,3
Decanoic Acid	33,32	9-octadecenoic Acid	51,1
Undecanoic Acid	35,8	Octadecanoic Acid	51,2

Figura 11: Cromatogramma di un campione di fase organica ottenuta al termine di una prova catalizzata di HDO a 350°C e 3h.

3.3 Sintesi di stirene: deidrogenazione dell'etilbenzene

Il processo di produzione di stirene per deidrogenazione dell'etilbenzene ha i presupposti per essere accoppiato ad impianti CSP. In particolar modo il processo isotermico proposto da BASF, già pensato per l'utilizzo di sali fusi come vettore termico, è senza dubbio il miglior candidato per valutare la sostenibilità dell'alimentazione a calore solare.

Nell'ambito della precedente annualità è stato effettuato un accurato studio di letteratura per reperire le informazioni utili per determinare il carico termico del processo e confrontare gli stadi di reazione del processo adiabatico ed del processo isotermico. Nella Tabella 7 sono riportati i risultati principali di questo studio:

Tabella 7: caratteristiche tecniche degli stadi di reazione del processo di deidrogenazione

	Processo Adiabatico	Processo Isotermico
Temperatura di reazione	620°C – 640°C	530°C-610°C
Reattore	Reattore a letto fisso adiabatico	Reattore scambiatore a fascio tubiero e mantello
Utility	Vapore	Vapore e miscela di sali fusi
Area specifica	piccola	grande
Materia prima	Etilbenzene e vapore	Etilbenzene e vapore
Catalizzatore	<ul style="list-style-type: none"> • Shell 105 • La conversione dell'etilbenzene raggiunge generalmente il 65%. I reattori operano alla più bassa pressione possibile tecnicamente ed economicamente adottabile. 	<ul style="list-style-type: none"> • Shell 105 • Il reattore è costruito come uno scambiatore di calore a fascio tubiero. Etilbenzene e vapore scorrono attraverso i tubi, che sono riempiti con il catalizzatore. • Il calore di reazione è fornito dai fumi caldi che circolano lato mantello nel reattore – scambiatore.

	<ul style="list-style-type: none"> • Il processo industriale utilizza due reattori adiabatici intervallati da uno stadio di riscaldamento per ottenere la massima resa di stirene puro • Il calore di reazione necessario viene introdotto all'ingresso di ogni stadio mediante iniezione di vapore surriscaldato o per trasferimento di calore indiretto. 	<ul style="list-style-type: none"> • La temperatura del vapore è inferiore a quella del processo adiabatico. • La tecnologia è offerta in licenza ma finora non sono state costruite unità industriali
--	--	--

Nel corso della annualità corrente è stata effettuata la verifica concettuale della possibilità di realizzare il processo alimentandolo con calore solare ed utilizzando un reattore isoterma.

3.3.1 Sviluppo del Modello

Sono state fatte alcune ipotesi semplificative ritenute adeguate alla valutazione tecnico-economica oggetto dello studio.

Tali assunzioni sono:

- Il reattore è del tipo a letto fisso a fascio tubiero e mantello in modo da lavorare vicino alle condizioni di reattore isoterma;
- Ipotesi di flusso a pistone all'interno dei tubi del reattore riempiti di catalizzatore.
- Fluido caldo (miscela di sali fusi) e fluido freddo (miscela reagente) sono stati posti in equicorrente pura;
- La determinazione dei coefficienti globali di scambio all'interno dei tubi e lato mantello è stata effettuata usando le correlazioni adimensionali riportate in [8];
- Lungo tutta la lunghezza del letto catalitico sono state stimate le variazioni della pressione e della temperatura integrando le equazioni di bilancio di energia, di materia e di quantità di moto ipotizzando l'assenza di gradienti radiali;
- La scelta del modello cinetico è stata fatta sulla base dei parametri operativi di progetto del reattore (Tabella 8);
- La reazione di deidrogenazione dell'etilbenzene è stata considerata l'unica operante nel reattore ipotesi supportata dal fatto che la T di reazione è prossima a 550°C;

Il reattore catalitico a fascio tubiero e mantello è stato progettato utilizzando un sistema di calcolo realizzato su Excel risolvendo simultaneamente le equazioni differenziali dei bilanci di energia, materia e quantità di moto tramite uno dei metodi di Runge-Kutta che consentono di risolvere equazioni differenziali del tipo:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \tag{6}$$

Le equazioni da risolvere vengono linearizzate in un intervallo h definito come:

$$h = x_{i+1} - x_i \tag{7}$$

La forma generale attraverso la quale è possibile esprimere i metodi di Runge-Kutta è:

$$y_{i+1} = y_i + \phi h \quad (8)$$

Secondo questa correlazione matematica la pendenza è usata per estrapolare da un vecchio valore y_i un nuovo valore y_{i+1} e ϕ è la pendenza della funzione linearizzata.

Differenti metodi di Runge-Kutta stimano in modo differente la pendenza ϕ .

Il reattore catalitico a fascio tubiero per la deidrogenazione dell'etilbenzene a stirene è stato progettato utilizzando il metodo di Eulero:

$$y_{i+1} = y_i + f(x_i, y_i)h \quad (9)$$

dove $f(x_i, y_i)$ è l'equazione differenziale presa come riferimento valutata a x_i e y_i .

L'espressione (4) è la regola generale applicata nel metodo di Eulero e nel progetto del reattore di deidrogenazione dell'etilbenzene per predire i nuovi valori di y utilizzando la ϕ per estrapolare linearmente i valori della funzione nell'intervallo h .

Dall'analisi della letteratura condotta per reperire i dati necessari ad identificare le condizioni iniziali di progetto del reattore, si è visto che per la reazione di deidrogenazione dell'etilbenzene sono stati utilizzati due tipi principali di reattori isotermici. Il reattore Lurgi impiega da 20.000 a 30.000 tubi riempiti di catalizzatore, da 1 a 2.5 pollici di diametro e da 8 a 10 piedi di lunghezza e utilizza una miscela di sale fuso di carbonati di sodio, litio e potassio come vettore termico. Il sale fuso viene fatto circolare attraverso un forno esterno per mantenere la temperatura della miscela a circa 630°C. Questo sistema è fatto funzionare tipicamente a pressione ridotta e con un rapporto vapore/etilbenzene di 0.6-0.9 in peso.

L'altro processo è stato messo a punto da BASF. In questo caso il calore di reazione è fornito tramite un forno che riscalda la carica mescolata con vapore fino a 760°C. Il rapporto in peso tra vapore e etilbenzene può essere di circa 1 e le temperature del vapore sono inferiori rispetto al processo adiabatico [9]. I tubi sono in numero inferiore rispetto al reattore Lurgi e più grandi in volume avendo 4-8 pollici di diametro e 8-13 piedi di lunghezza. Entrambi i processi isotermici presentano vantaggi in termini di resa e risparmi sui costi del vapore. Tuttavia, a causa della dimensione massima ammissibile di un singolo reattore isoterma la produttività totale potrebbe essere limitata ed essere inferiore a quella ottenuta da un singolo reattore adiabatico. L'accoppiamento del reattore con tecnologie a concentrazione solare può essere promettente per fornire una valida alternativa al ricorso alle fonti fossili di energia per alimentare la reazione endotermica e generare il vapore di diluizione.

Lo schema di indagine proposto per il progetto del reattore a fascio tubiero e mantello è esposto in Figura 12. Si tratta del progetto di un reattore a fascio tubiero e mantello: i tubi all'interno dei quali viene fatta passare la miscela reagente vengono riempiti di catalizzatore ed in pura equicorrente vengono inviati i sali fusi caldi.

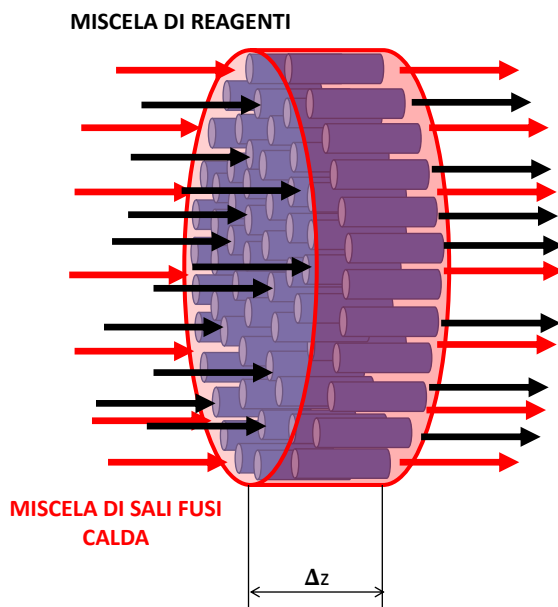


Figura 12: Schema proposto per il progetto del reattore a fascio tubiero e mantello.

Nell’ambito dello studio fatto durante la LA 1.34, è emerso che la taglia degli impianti industriali isotermi per la produzione di stirene da etilbenzene si aggira in media intorno alle 100,000 tonnellate di stirene prodotte per anno con una conversione di etilbenzene pari al 65 %. Sulla base di tale osservazione si è assunto di trattare una portata di etilbenzene pari a 180 kmol/h. Le temperature di ingresso al reattore dei sali fusi sono state selezionate valutando il limite massimo di operatività dell’impianto solare a concentrazione.

Tabella 8: Condizioni dell’alimentazione di ingresso al reattore a fascio tubiero e mantello per la deidrogenazione dell’etilbenzene (EB).

P [atm]	Portata EB in ingresso al reattore [kmol/h]	Rapporto H ₂ O/EB
1	180	3

Una ricognizione della letteratura ha consentito di identificare come modello cinetico più idoneo per descrivere la cinetica del processo quello di Carrà e Forni [10], da adottare per la progettazione del reattore a temperature di reazione che vanno da 495°C a 630°C.

Tale modello cinetico utilizza la equazione (10):

$$\frac{dX}{d(W/F)} = \frac{k_1(P_E - \frac{P_H P_S}{K})}{\alpha + P_E + z P_S} \tag{10}$$

Dove: X è la conversione, W/F è il tempo di contatto (g di catalizzatore/moli di etilbenzene/h), P_E, P_H e P_S sono rispettivamente le pressioni parziali di etilbenzene, idrogeno e stirene; k₁ è la costante cinetica, z è il coefficiente di adsorbimento relativo, α è il reciproco del coefficiente di adsorbimento dell’etilbenzene e K è la costante di equilibrio calcolata al variare della T del reattore come:

$$\ln K = -\frac{15350}{T} + 16.12 \tag{11}$$

Le caratteristiche del catalizzatore utilizzato sono riportate in Tabella 9.

Tabella 9: Proprietà e caratteristiche del catalizzatore utilizzato per lo studio concettuale.

Proprietà	Valore	Dimensione
Densità dei pellet (ρ_p)	2.68	g/mL
Diametro del pellet (d_p)	0.003	m
Lunghezza del pellet (l_p)	0.003	m
Volume pellet (V_p)	2.1E-08	m ³
Volume dei pori (V_{pori})	0.0102	mL
Massa del pellet (m_{pellet})	0.0568	g
aspect ratio (l_p/d_p)	1	
Diametro del pellet equivalente (d_{pe})	2.60	mm
ϵ	0.38	

Dove il grado di vuoto ϵ , utilizzato nella equazione di Ergun, è stato stimato utilizzando la correlazione riportata in Banyahia et al. [11].

$$\epsilon = a + \frac{b}{\left(\frac{d_t}{d_{pe}} + c\right)^2} \quad (12)$$

Nel caso di pellet cilindrici di catalizzatore Shell 105 $a = 0.373$; $b=1.703$; $c=0.611$.

Le proprietà chimico fisiche dei reagenti e prodotti (calore specifico, viscosità, conducibilità termiche ecc.) sono state prese dal Perry, R. H., & Green, D. W. (2008) [12]. Le proprietà della miscela di sali fusi invece sono state calcolate facendo riferimento ad un precedente studio di ENEA, riportato in [1].

I bilanci di energia (lato tubi e lato mantello) e di materia sono quindi:

- 1) Bilancio di energia lato tubi:

$$\frac{\Delta T_{tubi}}{\Delta z} = \frac{USN_t(T_{mantello|z} - T_{tubi|z}) + \frac{dX}{d(W/F)} F_{etilbenzene}^0 S_{PP} \Delta H_r}{C_{p_{mix}} \sum M_i} \quad (13)$$

- 2) Bilancio di energia lato mantello:

$$\frac{\Delta T_{mantello}}{\Delta z} = \frac{USN_t(T_{mantello|z} - T_{tubi|z})}{C_{p_{sf}} M_{sf}} \quad (14)$$

- 3) Bilancio di materia sull'etilbenzene:

$$\frac{\Delta F_{etilbenzene}}{\Delta z} = \frac{dX}{d(W/F)} F_{etilbenzene}^0 S_{PP} \quad (15)$$

- 4) Equazione di Ergun per determinare il profilo di pressione lungo il reattore:

$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = \frac{150\mu}{d_p^2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} u + \frac{1.75\rho(1-\varepsilon)}{d_p\varepsilon^3} u^2 \quad (16)$$

Dove Δz è la lunghezza caratteristica del volume di controllo preso come riferimento (Figura 12); ΔT_{tubi} è la variazione di temperatura della miscela all'interno dei tubi tra z ($T_{tubi}|_z$) e $z+\Delta z$ ($T_{tubi}|_{z+\Delta z}$), U è il coefficiente globale di scambio, $T_{mantello}|_z$ è la temperatura della miscela di sali fusi mandati lato mantello a z , $\frac{dx}{d(W/F)}$ è ricavato con la correlazione in eq. (10), ΔH_r è l'entalpia di reazione alla $T_{tubi}|_z$, S è la sezione di passaggio del fluido all'interno dei tubi, $F_{etilbenzene}^0$ è la portata molare iniziale di etilbenzene in ingresso Cp_{mix} è il calore specifico della miscela lato tubi a $T_{tubi}|_z$, M_i sono le portate in massa dei componenti in miscela lato tubi, $\Delta T_{mantello}$ è la variazione di temperatura dei sali fusi nel mantello tra z e $z+\Delta z$, U è il coefficiente globale di scambio, N_t è il numero di tubi di progetto, Cp_{sf} è il calore specifico dei sali fusi a $T_{mantello}|_z$, $\Delta F_{etilbenzene}$ è la differenza della portata molare di etilbenzene calcolata tra $z+\Delta z$ e z . ΔP è la differenza della pressione totale lato tubi calcolata tra $z+\Delta z$ e z , μ è la viscosità di miscela dei composti lato tubi calcolata a z , u è la velocità spaziale lato tubi.

La strategia di progettazione del processo accoppiato alla tecnologia solare a concentrazione è stata basata su una modifica dello schema del processo BASF già ritenuto economicamente sostenibile su scala industriale (Figura 13).

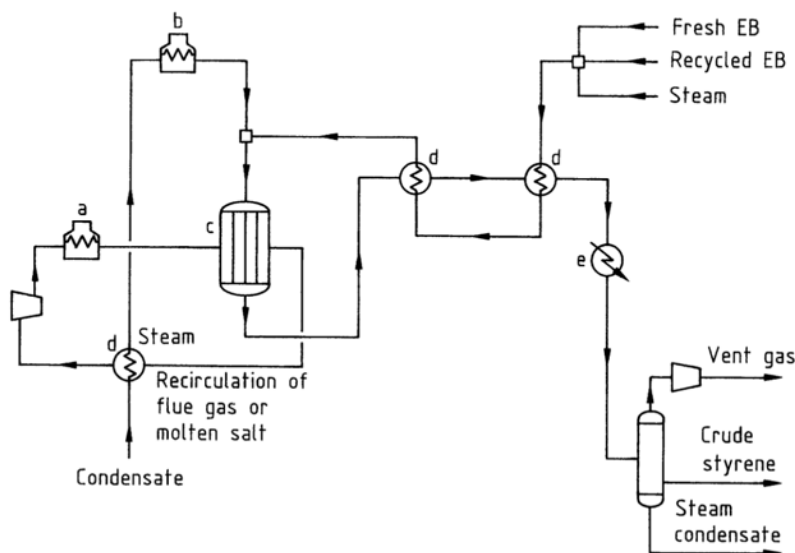


Figura 13: Schema di processo dell'impianto BASF di deidrogenazione dell'etilbenzene.

La logica di progettazione è stata iterativa. In prima analisi, l'attenzione è stata concentrata sulla progettazione del reattore, considerando una miscela vapore acqueo/etilbenzene in ingresso preriscaldato a 550°C ed una temperatura dei sali fusi in ingresso al reattore di 565°C. Dopo il dimensionamento del reattore è stata eseguita un'analisi di integrazione termica, per sfruttare l'entalpia delle correnti in uscita dal reattore per il preriscaldamento di parte della carica.

In Figura 14 è evidenziata l'architettura di processo ipotizzata per l'accoppiamento solare. La miscela calda di prodotti, reagente non convertito e vapore in uscita dal reattore si utilizzano per preriscaldare l'etilbenzene liquido fresco mescolato con il 20% dell'acqua di diluizione. I sali fusi in uscita dal reattore vengono utilizzati per generare la rimanente quota di vapore mediante vaporizzazione e riscaldamento dell'80% dell'acqua di processo. Da questa prima iterazione si ricava tuttavia che la temperatura dei reagenti in ingresso al reattore non riesce a raggiungere i 550 °C assunti inizialmente nella progettazione. Per superare questa limitazione si è deciso di aggiungere prima del reattore un ulteriore scambiatore a sali fusi a cui inviare la carica miscelata e che lato mantello è riscaldato dai sali fusi caldi a 565°C prima di essere mandati al reattore.

In seguito all'integrazione termica dunque è stata fatta una seconda iterazione di progetto del reattore per ottenere i dati definitivi di conversione raggiunta e quindi di produttività dell'impianto.

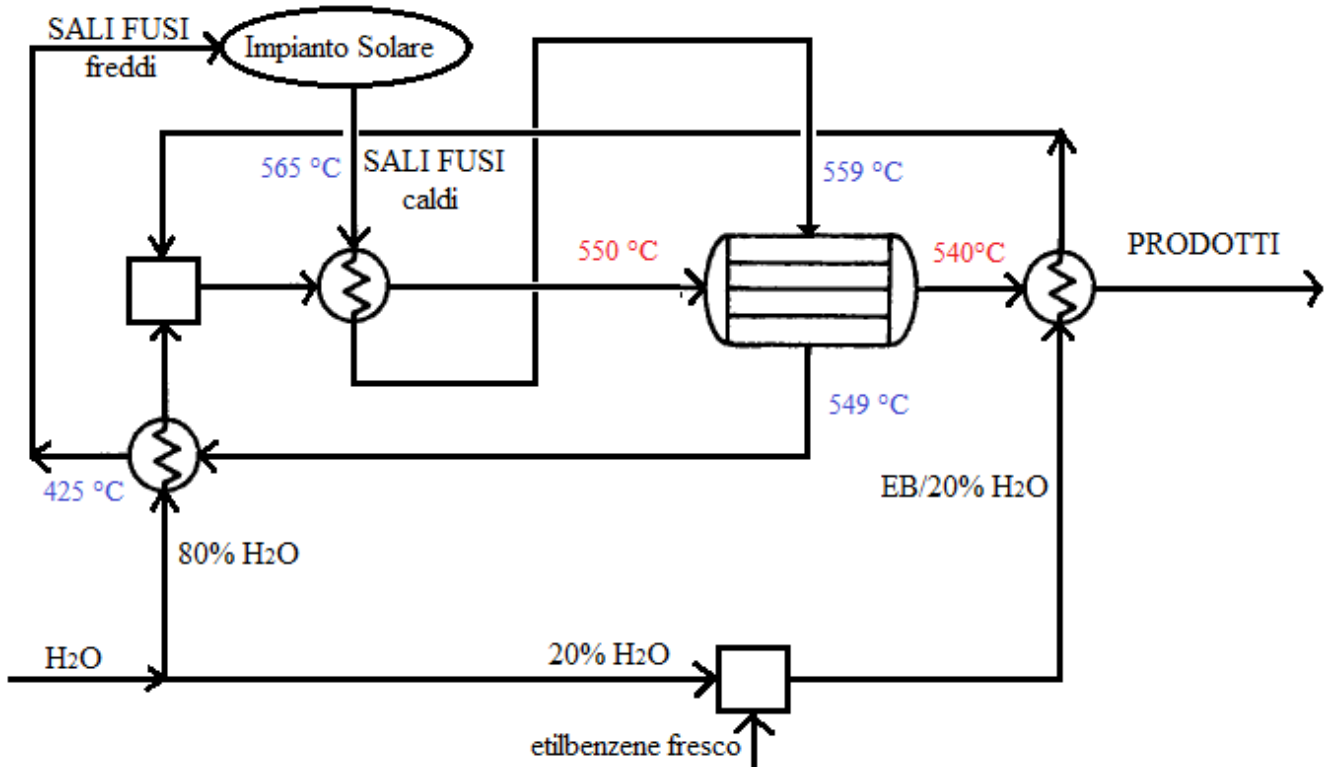


Figura 14: Schema del processo di deidrogenazione dell'etilbenzene alimentato con calore solare.

Tabella 10: estratto dei dati per il dimensionamento dei reattori per la deidrogenazione dell'etilbenzene a stirene.

	Reattore 1		Reattore 2	
Numero tubi	20000		30000	
ID tubi [m]	0.035		0.025	
V_{tot} [m ³]	462		353	
L_{tubi} [m]	6		6	
Catalizzatore [tonn]	773		590	
Sali Fusi [kg/s]	200		200	
X (conversione)	62.83		62.89	
	Ingresso	Uscita	Ingresso	Uscita
F_{EB} [kmol/h]	179.19	66.599	179.2	66.50
F_{ST} [kmol/h]	0.00	112.593	0.0	112.69
F_{H2} [kmol/h]	0.00	112.593	0.0	112.69

F_{TOT} [kmol/h]	3350.17	3462.764	3350.2	3462.86
M_{EB} [kg/h]	19025.88	7071.226	19025.9	7060.49
M_{ST} [kg/h]	0.00	11726.536	0.0	11737.06
M_{H2} [kg/h]	0.00	225.186	0.0	225.39
M_{vap} [kg/h]	57077.63	57077.626	57077.6	57077.63
r_i [kmol/(h*m ³)]	2.52	0.081	2.5	0.12
K_{eq}	0.08	0.060	0.1	0.06
P_{EB} [atm]	0.05	0.012	0.1	0.01
P_{ST} [atm]	0.00	0.020	0.0	0.01
P_{H2} [atm]	0.00	0.020	0.0	0.01
T_{itubi} [°C]	550.00	537.792	550.0	540.62
$T_{mantello}$ [°C]	560.32	549.742	560.3	549.31
Cp_{EB} [kJ/kgK]	2.70	2.676	2.7	2.68
Cp_{vap} [kJ/kgK]	2.17	2.159	2.2	2.16
Cp_{Sty} [kJ/kgK]	2.53	2.505	2.5	2.51
Cp_{H2} [kJ/kgK]	14.82	14.812	14.8	14.82
$Cp_{salifusi}$ [kJ/kg°C]	1.54	1.538	1.5	1.54
Cp_{mix} [j/kg°K]	2300.13	2297.723	2300.1	2300.48
$\Delta H^{\circ}r$ [kJ/kmol]	123030.64	122953.161	123030.6	122971.28
kf_{mix} [W/mK]	0.07	0.070	0.1	0.07
μ_{mix} (μP)	269.59	266.809	269.6	267.79
M_{WMedio}	22.72	21.977	22.7	21.98
Densità mix (Kg/m ³)	0.34	0.201	0.3	0.11
v (m/s)	0.82	1.368	1.1	3.39
P (Kpa)	101.33	61.565	101.3	32.56
P (atm)	1.00	0.608	1.0	0.32
Re_p	26.49	26.763	34.6	34.84
Pr	0.86	0.881	0.9	0.88
Nu	9.46	9.579	10.8	10.88
h_v [J/s*m ² *K]	23.45	22.759	38.7	37.64
Re_{sf}	309.30	301.000	313.4	304.65
ρ_{sf} [kg/m ³]	1733.64	1740.364	1733.6	1740.64

kf_{sf}	0.55	0.547	0.5	0.55
h_{sf} [W/m ² K]	7.22	7.148	8.3	8.24
U [kJ/m ² h°C]	19.87	19.582	24.7	24.33

Alla luce dei dati ottenuti dalle varie strategie di dimensionamento, è emerso che la massima conversione raggiungibile è pari a circa il 63%, consentendo di raggiungere una produttività per passaggio pari a 103,000 tonn/anno di stirene simile a quella raggiunta dall'impianto BASF di riferimento sviluppato su scala industriale. I dati mostrati in tabella 10 evidenziano che è possibile raggiungere tale risultato con due reattori di diverso volume. Il reattore 2, con volume minore e con un minore quantitativo catalizzatore da caricare all'interno dei tubi, è stato scelto per le valutazioni tecnico-economiche essendo più economico. Nelle Figure 15 e 16 sono riportati i profili di conversione e di temperatura all'interno dei tubi e lato mantello lungo tutto il Reattore 2 selezionato per lo studio.

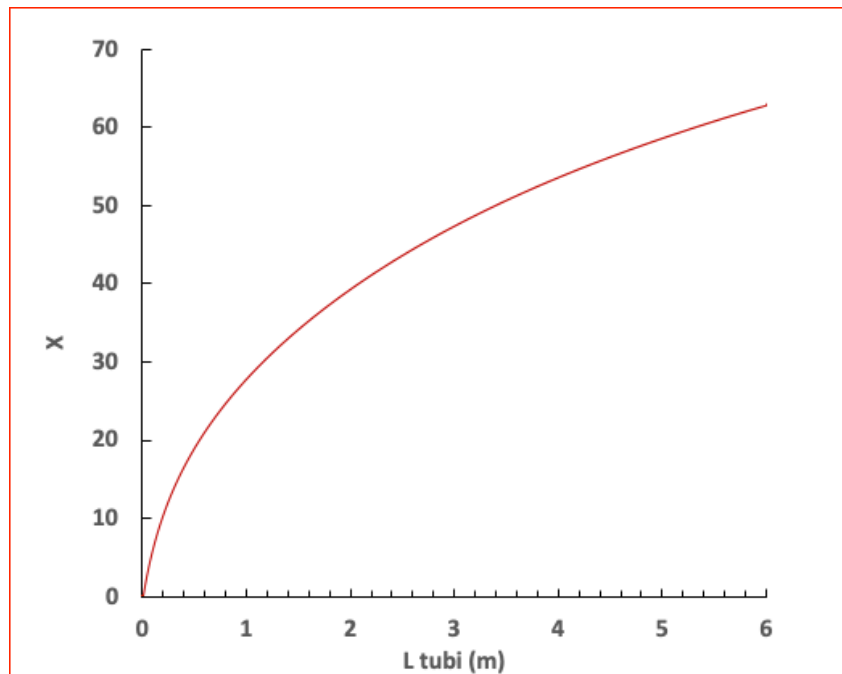


Figura 15: Profilo di conversione assiale nel reattore 2.

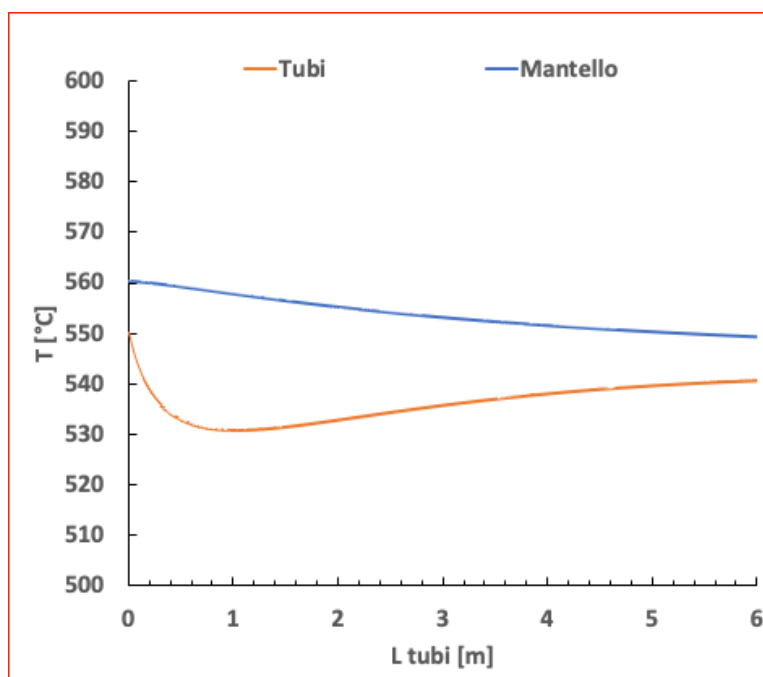


Figura 16: Profili di temperatura assiali nei tubi e nel mantello del reattore 2.

3.3.2 Valutazione della sostenibilità economica

Al fine di effettuare una prima valutazione tecnico-economica dell'accoppiamento del processo di deidrogenazione dell'etilbenzene a stirene con calore solare a concentrazione si è proceduto al dimensionamento dell'impianto solare considerando una portata termica di 45MW tale da poter alimentare sia il reattore, sia le fasi di vaporizzazione del vapore. Gli scenari considerati variano per differente superficie del campo solare (ovvero il numero di collettori considerati). I sali fusi vengono immagazzinati nel serbatoio caldo ad una temperatura di 565°C e mandati al serbatoio freddo a valle dell'accoppiamento a 425°C, temperatura scelta per garantire un dimensionamento dell'impianto solare efficiente e per prevenire lo svuotamento del serbatoio caldo. Anche in questo caso, come visto nello studio della distillazione solare del petrolio, la riduzione del consumo di gas naturale necessario per alimentare i forni degli impianti convenzionali si traduce in riduzione delle emissioni di CO₂. Per eseguire delle valutazioni economiche si è deciso di usare come riferimento la configurazione dell'impianto BASF già ritenuta di interesse industriale e valutare i costi di realizzazione del campo solare e degli scambiatori in relazione al costo del metano risparmiato e del biossido di carbonio non emesso.

Il forno presente nello schema BASF (Figura 13) è stato sostituito con una serie di scambiatori a sali fusi riscaldati dall'impianto solare. Il carico termico del forno BASF è stato assunto pari al calore necessario per vaporizzare l'80% della massa di acqua mandata al reattore. Di conseguenza il combustibile consumato per ogni singolo mese dell'anno (\dot{M}_{CH_4}) è stato determinato secondo l'eq. (17) considerando un potere calorifico inferiore medio del metano pari a 57 MJ/kg:

$$\dot{M}_{CH_4} = \frac{\dot{Q}}{PCI_{CH_4}} \quad (17)$$

Dove \dot{Q} rappresenta il carico termico richiesto (MJ) per mese.

Nelle Figure 17 e 18 sono riportati gli andamenti delle emissioni di CO₂ a seconda degli scenari ipotizzati e descritti in tabella 11. È possibile notare come anche in questo caso, all'aumentare del numero di collettori solari diminuiscono le tonnellate di CO₂ emesse soprattutto nei mesi estivi (Figura 17).

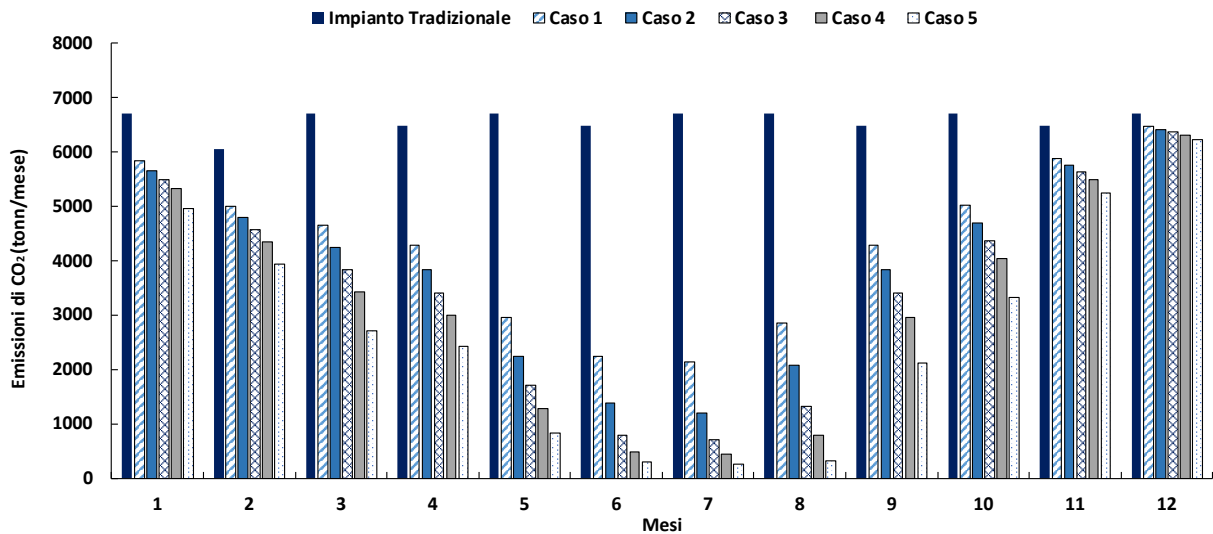


Figura 17: Emissioni mensili di CO₂ per la produzione di stirene in un impianto tradizionale e nel caso di impianti ibridizzati con calore solare secondo le strategie dei casi 1-5 in tabella 11.

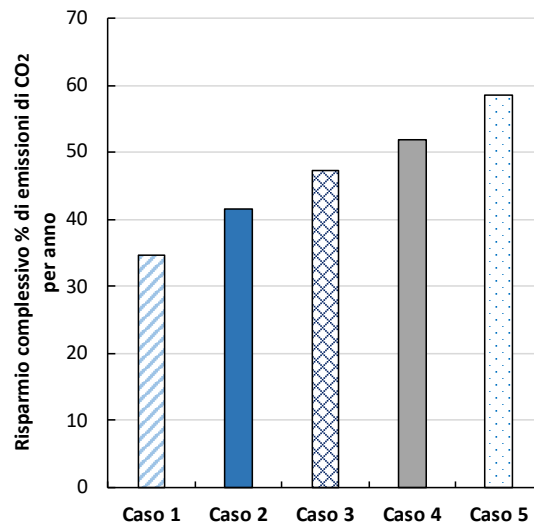


Figura 18: Riduzione delle emissioni di CO₂ con l'accoppiamento del processo di deidrogenazione di etilbenzene a stirene con l'impianto solare a concentrazione (Casi 1-5 descritti in tabella 11).

Come nel caso della distillazione del petrolio, viene considerata all'interno del CAPEX dell'impianto solare il costo degli scambiatori progettati per sostituire il forno dell'impianto BASF, il risultante CAPEX utilizzato poi per l'analisi del *Discounted Cash Flow*. In tabella 11 sono riportati i CAPEX relativi ai casi di accoppiamento ipotizzati nel caso del processo di deidrogenazione dell'etilbenzene a stirene, mentre nella tabella 12 gli indici ROROI per ciascuno degli scenari ipotizzati. Il costo capitale del forno sostituito e degli scambiatori sono stati stimati utilizzando gli indici di costo riportati in [2].

Tabella 11: Valutazione del CAPEX dovuto all'accoppiamento del reattore per la deidrogenazione dell'etilbenzene a stirene con l'impianto a concentrazione solare

	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5
N° di stringhe	50	60	70	80	100
Potenza termica nominale (MW)	45	45	45	45	45
Area dell'impianto solare a concentrazione (m ²)	163,699	196,439	229,179	261,919	327,398
Collettori solari e tubi ricevitori solari	35 M€	42 M€	50 M€	57 M€	71 M€
Pompe	2 M€	2 M€	3 M€	3 M€	3 M€
Valvole	1 M€	1 M€	1 M€	2 M€	2 M€
Sali	13 M€	13 M€	13 M€	13 M€	13 M€
Recipienti	1 M€	1 M€	1 M€	1 M€	1 M€
Altro (Forni, isolamento, etc.)	0.3 M€	0.3 M€	0.3 M€	0.3 M€	0.3 M€
Forno per energia di back-up	0.8 M€	0.8 M€	0.8 M€	0.8 M€	0.8 M€
scambiatori di calore	< 0.1 M€	< 0.1 M€	< 0.1 M€	< 0.1 M€	< 0.1 M€
Opere civili: Campo solare	3 M€	4 M€	4 M€	5 M€	6 M€
Forno tradizionale (Impianto BASF) sostituito dall'impianto solare	- 4 M€	- 4 M€	- 4 M€	- 4 M€	- 4 M€
CAPEX	53 M€	61 M€	70 M€	79 M€	94 M€
CO ₂ risparmiata (tonn/anno)	27,341	32,811	37,353	41,057	46,266
Combustibile risparmiato (tonn/anno)	9,373	11,248	12,805	14,074	15,860

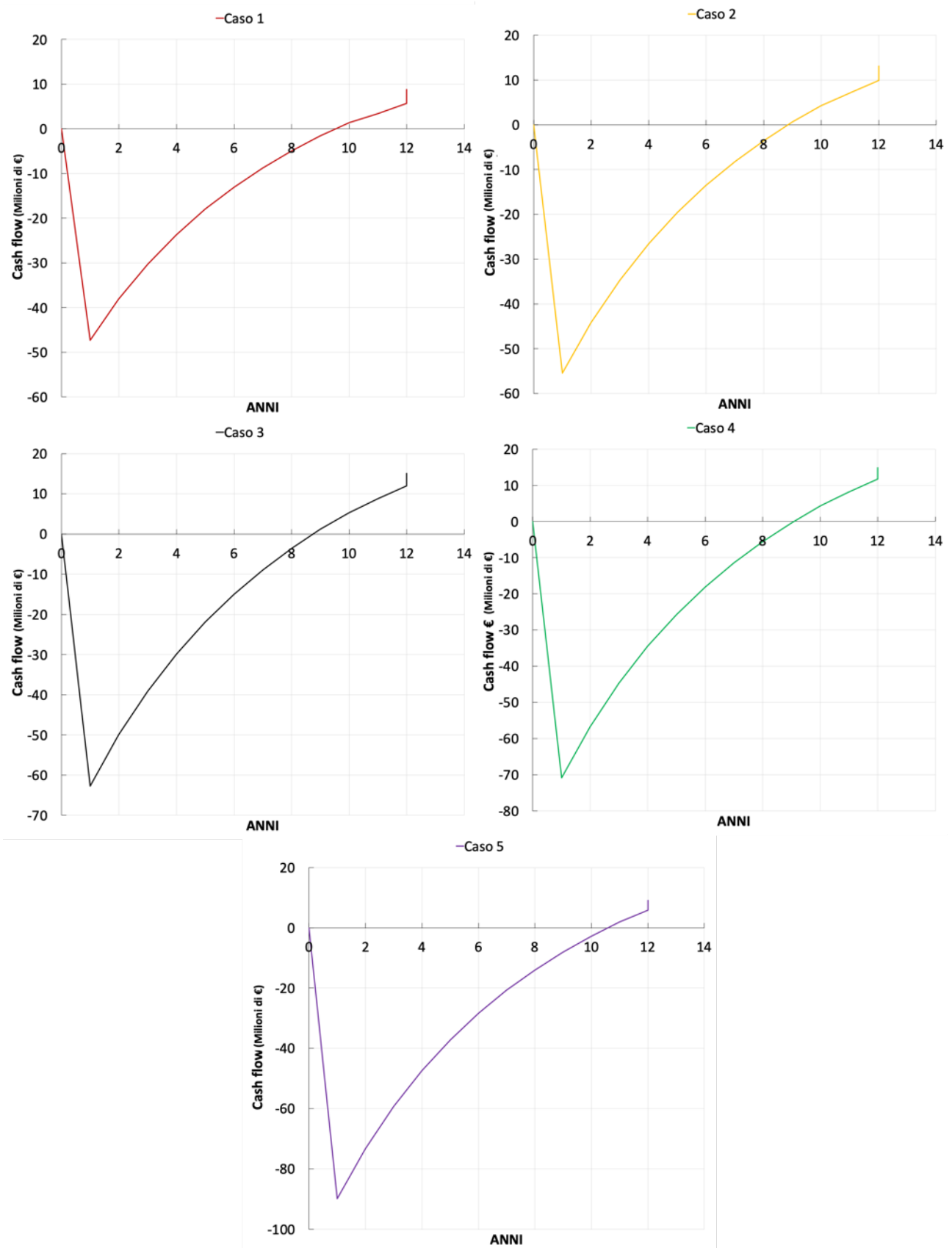


Figura 19: Discounted Cash flow diagram ottenuti a valle dell'analisi economica eseguita per i casi riportati in tabella 11

Tramite la finale valutazione del *discounted cash flow diagram* (Figura 19) e tasso di ritorno dell'investimento (ROROI) effettuata su questi casi e i cui valori sono riportati in tabella 12, si è potuto concludere che i casi 2 e 3 sembrano i più convenienti perché garantiscono un più alto tasso di ritorno dell'investimento.

Tabella 12: Valutazione del ROROI per gli scenari ipotizzati in tabella 11

	ROROI
Caso 1	0.119
Caso 2	0.124
Caso 3	0.122
Caso 4	0.115
Caso 5	0.093

3.4 Processo di termolisi del 1,2 dicloroetano

Il cloruro di vinile monomero (VCM) è uno dei composti vinilici con maggiore volume di produzione. Circa il 95% del VCM prodotto viene utilizzato per la produzione di poli(vinilcloruro), una commodity macromolecolare molto versatile utilizzata nella preparazione di materiali edili (tubazioni, tapparelle, infissi), nell'arredamento domestico, nell'imballaggio, in applicazioni medicali, e nel settore elettrico. Il processo di produzione di VCM, così come determinato per il processo di produzione di stirene, ha i presupposti per essere accoppiato ad impianti CSP. Nell'ambito della precedente annualità è stato effettuato un accurato studio di letteratura per reperire le informazioni utili per valutare l'interfaccia funzionale all'accoppiamento con le tecnologie solari a concentrazione. Il processo di termolisi dell'1,2-dicloroetano (1,2-DCE) ha luogo tramite una reazione endotermica condotta in forni a cabina orizzontale a temperature comprese tra 500 e 600°C ed una pressione operativa mantenuta a 20 -30 atm, al fine di aumentare la densità della fase gassosa per ridurre il volume del reattore. La reazione di termolisi del 1,2-DCE, infatti, avviene attraverso un meccanismo radicalico a catena [13] sotto controllo cinetico con tempi di residenza compresi tra 10 e 20 s che limitano la conversione per passaggio del 1,2-DCE al 50-60%.

Uno schema del forno di pirolisi è riportato in figura 20.

Nel corso della annualità corrente è stata effettuata la verifica concettuale della possibilità di realizzare il processo alimentandolo con calore solare ed utilizzando un reattore isoterma.

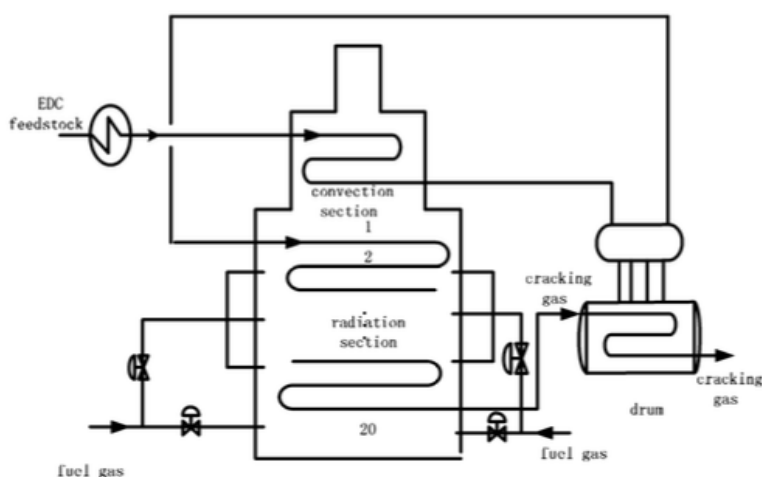


Figura 20. Schema semplificato del forno di cracking del processo di termolisi del 1,2-DCE [14].

3.4.1 Sviluppo del modello

Così come già visto nel caso della progettazione del reattore di produzione dello stirene le ipotesi semplificative ritenute adeguate alla valutazione tecnico-economica oggetto dello studio sono le seguenti:

- Il reattore è del tipo a fascio tubiero e mantello gestito per approssimare le condizioni di reattore isoterma;
- Ipotesi di flusso a pistone all'interno dei tubi del reattore.
- Fluido caldo (miscela di sali fusi) e fluido freddo (miscela reagente) sono stati posti in equicorrente pura;
- La determinazione dei coefficienti globali di scambio all'interno dei tubi e lato mantello è stata effettuata usando le correlazioni adimensionali riportate in [8];
- Lungo tutta la lunghezza dei tubi del reattore sono state stimate le variazioni della pressione e della temperatura integrando le equazioni di bilancio di energia, di materia e di quantità di moto ipotizzando l'assenza di gradienti radiali;
- Il processo di termolisi dell'1,2-dicloroetano a VCM è stato considerato l'unico operante nel reattore.

Le condizioni operative sono state selezionate in relazione alla possibilità di usare la tipologia di reattore isoterma a fascio tubiero e mantello che rende il processo compatibile con l'alimentazione energetica con calore solare usando una architettura di processo simile a quella descritta per il processo di produzione di stirene che usi come fluido termovettore sali fusi a 565°C.

Analogamente al caso del progetto del reattore per la produzione di stirene, il reattore a fascio tubiero e mantello è stato progettato utilizzando un sistema di calcolo realizzato su Excel risolvendo simultaneamente le equazioni differenziali dei bilanci di energia, materia e quantità di moto, assumendo lo schema di indagine proposto in Figura 12.

Nello studio fatto nel corso della LA 1.34, è emerso che gli impianti industriali isoterma per la produzione di VCM hanno produttività annua media di 300,000 tonn/anno con una conversione di 1,2 - DCE pari al 55-60 %. Sulla base di tale osservazione si è assunto di trattare una portata di 1,2 - DCE pari a 1487 kmol/h (Tabella 13). La temperatura di ingresso dei sali fusi nel mantello del reattore di termolisi è stata selezionata valutando il limite massimo di operatività dei collettori dell'impianto solare a concentrazione. In questo caso l'accoppiamento del processo con tecnologie a concentrazione solare è stato più problematico poiché per limitare i gradienti assiali di temperatura nel reattore sono richieste portate di sali fusi prossime o superiori a 200 kg/s.

Tabella 13: Condizioni dell'alimentazione di ingresso al reattore a fascio tubiero e mantello per la termolisi dell'1,2-dicloroetano (1,2-DCE).

P [atm]	Portata 1,2-DCE In ingresso al reattore [kmol/h]	Temperatura di ingresso reagente [°C]
30	1487	540

Ai fini del dimensionamento del reattore si è scelto di utilizzare il modello cinetico di Howlett [13], per descrivere il processo di termolisi di 1,2-DCE a temperature di reazione che vanno da 450 a 550 °C.

Tale modello è descritto dal seguente schema cinetico:





Sulla base di queste equazioni la cinetica di consumo del 1,2-DCE (r_{DCE}) alla lunghezza del reattore z può essere descritta da una equazione cinetica del primo ordine:

$$r_{DCE}|_z = k \times C_{DCE}|_z \quad (22)$$

In cui C_{DCM} rappresenta la concentrazione del 1,2-DCE al punto z e la costante cinetica k è una costante cinetica apparente che può essere espressa dalla seguente relazione di tipo Arrhenius:

$$k = \left(\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4} \right)^{1/2} = 10^{10.81} \exp\left(-\frac{47000}{RT}\right) \text{ sec}^{-1} \quad (23)$$

determinata dal fitting di più di 200 dati sperimentali ottenuti separatamente in cui R è la costante dei gas, T è la temperatura espressa in K ed il valore di energia di attivazione (47000) è espresso in cal/mol.

La concentrazione molare di 1,2-DCE può essere stimata sulla base dell'equazione di stato dei gas ideali:

$$C_{DCE}|_z = \frac{P_{DCE}|_z}{RT} \quad (24)$$

In cui $P_{DCE}|_z$ è la pressione parziale di 1,2-DCE calcolata come prodotto della frazione molare di 1,2-DCE per la pressione totale a z (P_z).

Le proprietà chimico fisiche dei reagenti e prodotti (calore specifico, viscosità, conducibilità termiche ecc.) sono state prese dal *Perry, R. H., & Green, D. W. (2008)* [12]. Le proprietà della miscela di sali fusi invece sono state calcolate facendo riferimento ad un precedente studio di ENEA, riportato in [1].

1) Bilancio di energia lato tubi:

$$\frac{\Delta T_{tubi}}{\Delta z} = \frac{USN_t(T_{mantello}|_z - T_{tubi}|_z) + r_{DCE}\Delta H_r\Delta V}{Cp_{mix}\sum M_i} \quad (25)$$

2) Bilancio di energia lato mantello è analogo a quello riportato nell'eq. (14):

$$\frac{\Delta T_{mantello}}{\Delta z} = \frac{USN_t(T_{mantello}|_z - T_{tubi}|_z)}{Cp_{sf}M_{sf}} \quad (26)$$

3) Bilancio di materia sul 1,2-DCE:

$$\frac{\Delta F_{DCE}}{\Delta z} = r_{DCE}\Delta V \quad (27)$$

4) Equazione di Bernoulli per determinare il profilo di pressione lungo il reattore:

$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = \frac{2f\rho_{mix}u^2}{D_t} \quad (28)$$

In queste equazioni f è il fattore di attrito che per regimi di moto turbolenti è dato dall'eq. $f=0.073/Re^{0.25}$ [12], Δz è la lunghezza caratteristica del volume di controllo preso come riferimento (Figura 12); ΔT_{tubi} è la variazione di temperatura della miscela all'interno dei tubi tra z ($T_{tubi}|_z$) e $z+\Delta z$ ($T_{tubi}|_{z+\Delta z}$), U è il coefficiente globale di scambio, $T_{mantello}|_z$ è la temperatura della miscela di sali fusi mandati lato mantello a z , ΔH_r è l'entalpia di reazione alla $T_{tubi}|_z$, S è la sezione di passaggio del fluido all'interno dei tubi, F_{DCE} è la portata molare iniziale di 1,2-dicloroetano (1,2-DCE) in ingresso al reattore, Cp_{mix} è il calore specifico della miscela lato tubi a $T_{tubi}|_z$, M_i sono le portate massiche dei componenti in miscela lato tubi, $\Delta T_{mantello}$ è la variazione di temperatura dei sali fusi nel mantello tra z e $z+\Delta z$, N_t è il numero di tubi del fascio, Cp_{sf} è il calore specifico dei sali fusi a $T_{mantello}|_z$, ΔF_{DCE} è la differenza della portata molare di 1,2-DCE calcolata tra

$z+\Delta z$ e z . ΔP è la differenza della pressione totale lato tubi calcolata tra $z+\Delta z$ e z , μ è la viscosità di miscela dei composti lato tubi calcolata a z , u è la velocità spaziale lato tubi.

La strategia di progettazione del processo accoppiato alla tecnologia solare a concentrazione è stata basata su una modifica dello schema del processo in figura 20 già ritenuto economicamente sostenibile su scala industriale.

Analogamente al caso del reattore per la produzione di stirene da etilbenzene, la logica di progettazione è stata iterativa. In prima analisi l'attenzione è stata concentrata sul reattore, al fine di progettarlo per riuscire a raggiungere la produttività di VCM pari al target industriale. Ai fini della progettazione, è stato valutato il caso in cui la miscela reagente entra nel reattore a 540°C e i sali fusi a 565°C . Dopo il dimensionamento del reattore è stata eseguita un'analisi di integrazione termica al fine di sfruttare l'entalpia residua delle correnti in uscita dal reattore per la vaporizzazione ed il preriscaldamento della carica (Figura 21).

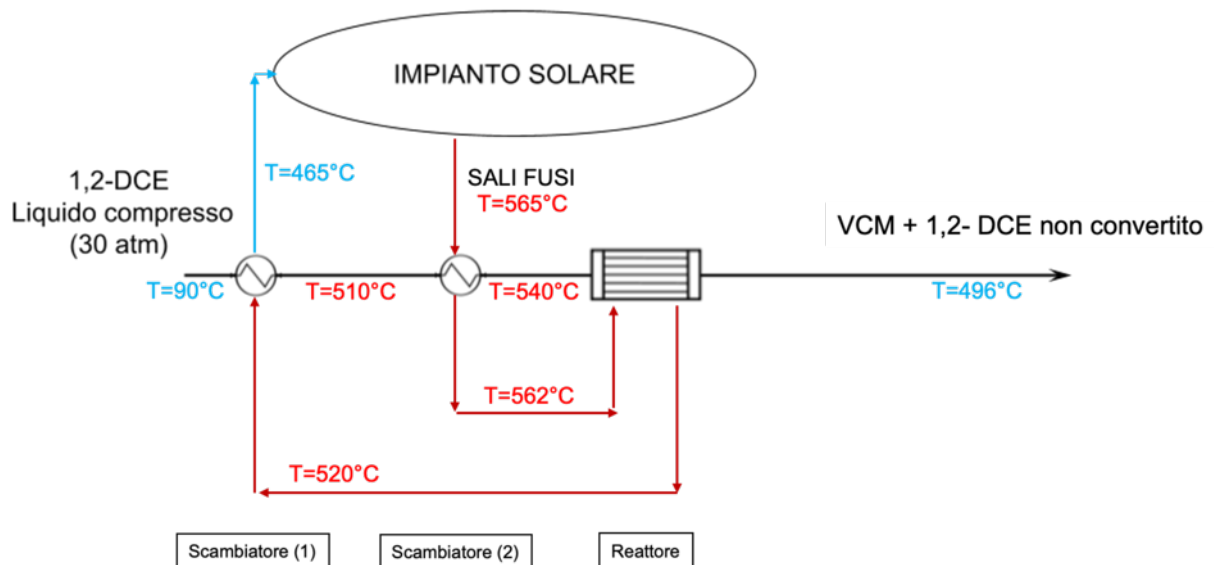


Figura 21: Schema di processo impianto di termolisi di 1,2-DCE accoppiato con calore solare a concentrazione

Tabella 14: estratto dati dimensionamento reattore di termolisi di 1,2-DCE a VCM

	Reattore 1	
	Ingresso	Uscita
Numero tubi	15000	
ID tubi [m]	0.03	
V_{tot} [m^3]	127	
L_{tubi} [m]	12	
Sali Fusi [kg/s]	192	
X (conversione %)	37	
F_{DCE} [kmol/h]	1486.53	934.97
F_{VCM} [kmol/h]	0.00	551.56
F_{HCl} [kmol/h]	0.00	551.56
F_{TOT} [kmol/h]	1486.53	2038.09
M_{DCE} [kg/h]	147107.28	92524.80
M_{VCM} [kg/h]	0.00	34467.00
M_{HCl} [kg/h]	0.00	20104.40

C_{DCE} [mol/m ³]	0.45	0.22
k_i	53.80	10.57
r_i [kmol/(hm ³)]	24.21	2.30
P_{DCE} [atm]	30.00	13.75
P_{VCM} [atm]	0.00	8.11
P_{HCl} [atm]	0.00	8.11
T_{tubi} [°C]	540.00	497.04
$T_{mantello}$ [°C]	565.00	520.78
C_{pDCE} [J/kgK]	932.93	902.55
C_{pVCM} [J/kgK]	1107.32	1056.80
C_{pHCl} [J/kgK]	805.33	804.84
$C_{psalifusi}$ [kJ/kg°C]	1.54	1.53
C_{pMix} [j/kg°K]	932.93	925.30
$\Delta H^{\circ}r$ [kJ/kmol]	69054.04	68789.81
$k_{f_{mix}}$ [W/mK]	0.13	0.09
μ_{mix} [μP]	235.49	233.28
M_{WMedio} [kg/kmol]	98.96	72.17
ρ_{mix} [Kg/m ³]	44.53	34.25
v [m/s]	0.09	0.11
f	0.01	0.01
P [atm]	30.00	29.97
Re_t	4909.69	4955.93
Pr	0.17	0.23
Nu	10.46	11.61
h_v [J/(sm ² K)]	44.77	36.48
Re_{sf}	922.52	834.74
Pr	0.00320	0.00358
μ_{sf} [μP]	1143.85	1264.13
ρ_{sf} [kg/m ³]	1730.66	1758.61
$k_{f_{sf}}$ [W/mK]	0.55	0.54
h_{sf} [W/m ² K]	19.46	18.72
U [kJ/(m ² h°C)]	48.83	44.53

Alla luce dei risultati ottenuti nelle varie strategie di dimensionamento, è emerso che la massima conversione per passaggio raggiungibile è di circa il 40%, che con la portata di 1,2-DCE alimentata consente di raggiungere una produttività per passaggio pari a 300,980 tonn/anno di VCM (reattore 1 in tabella 14).

Nelle Figura 22 sono riportati i profili di conversione e di temperatura all'interno dei tubi e lato mantello nel reattore 1.

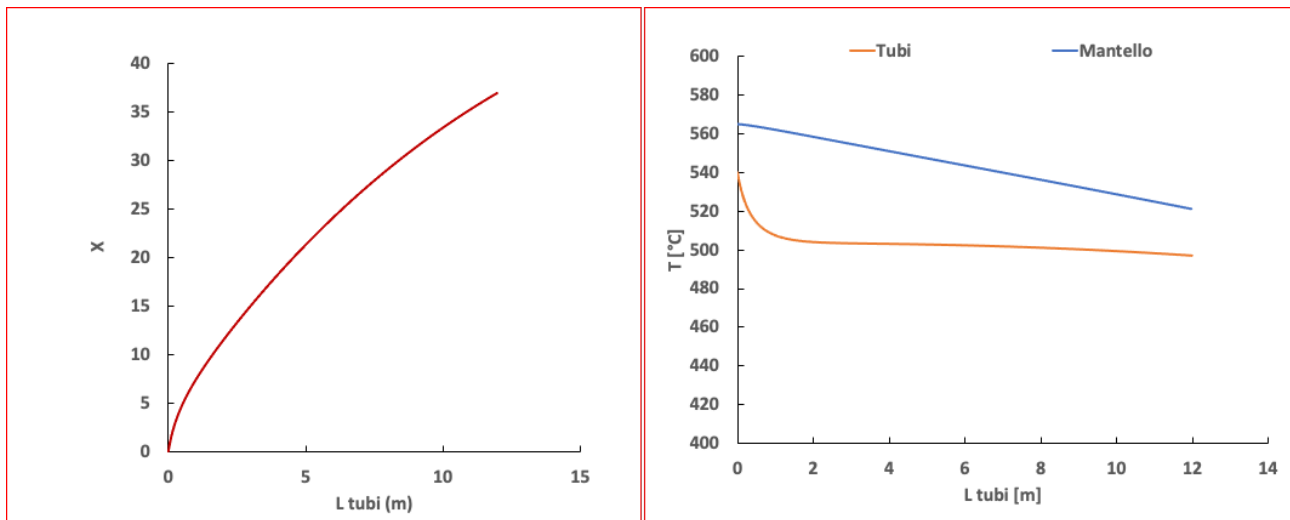


Figura 22: Profili assiali di conversione % (a sinistra) e di temperatura (a destra) lato tubi e lato mantello nel reattore di termolisi.

3.4.2 Valutazione della sostenibilità economica

La sostenibilità della strategia di accoppiamento, come nel caso del dimensionamento del reattore di deidrogenazione dell'etilbenzene, dipende dall'individuazione di un compromesso tra i parametri operativi da adottare nel reattore al fine di massimizzare la produttività e la progettazione dell'impianto solare a concentrazione economicamente sostenibile. Un parametro chiave per realizzare un efficiente accoppiamento campo solare/impianto chimico è la portata di sali fusi da introdurre nel reattore chimico lato mantello, che deve essere alta a sufficienza per limitare il gradiente assiale di temperatura e massimizzare la conversione per passaggio. Le valutazioni del carico termico necessario per alimentare globalmente il processo, hanno permesso di stimare una potenza di circa 30 MW. Così come riportato nello schema di processo in figura 21, i sali fusi in uscita dal serbatoio di stoccaggio a 565°C verrebbero prima usati per completare il preriscaldamento della carica da 510 a 540°C per poi essere mandati al reattore dal quale uscirebbero ad una temperatura di 520 °C. Successivamente tale corrente calda verrebbe mandata ad uno scambiatore per vaporizzare la corrente di alimentazione di 1,2-DCE e riscaldarla fino ad una temperatura di 510°C. Secondo questa strategia di accoppiamento, i sali fusi tornerebbero al serbatoio di stoccaggio freddo a 465 °C.

Tramite il bilancio di energia istantaneo sul serbatoio caldo (eq. 29) è stato possibile determinare la portata massima di sali fusi che si riuscirebbe ad alimentare al processo senza arrivare allo svuotamento del serbatoio caldo, la quale sarebbe prossima a 192 kg/s (Reattore 1):

$$Q_{collected\&used}|_t = M_{SF(load)}Cp_{SF}\Delta T_{SF} + \Delta Q_{TES}|_t^{t-1} \quad (29)$$

In cui $Q_{collected\&used}|_t$ rappresenta la portata entalpica trasportata dai sali fusi in ingresso al serbatoio caldo all'istante di tempo t , $M_{SF(load)}$ è la portata di sali fusi mandata all'unità operativa da accoppiare al processo e $\Delta Q_{TES}|_t^{t-1}$ rappresenta la velocità di variazione dell'entalpia immagazzinata nei sali fusi contenuti nel serbatoio caldo.

La strategia di accoppiamento studiata consente ancora una volta una riduzione delle emissioni di CO₂ dal momento che l'impianto solare a concentrazione consente di sostituire con calore solare il calore di processo generato in un impianto tradizionale dal forno orizzontale a cabina.

Nella messa a punto di opportune strategie di accoppiamento si è pensato di proporre 5 diversi scenari con una logica analoga a quella vista nella sezione 3.3.2. nei quali, a parità di carico termico erogato al processo chimico, l'impianto solare a concentrazione include un differente numero di collettori solari. Tali scenari sono riportati sinteticamente in tabella 15.

Tabella 15: Valutazione del CAPEX dovuto all'accoppiamento del reattore per la produzione di VCM con l'impianto a concentrazione solare

	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5
N° di stringhe	50	60	70	80	100
Potenza termica nominale (MW)	30	30	30	30	30
Area dell'impianto solare a concentrazione (m ²)	163,699	196,439	229,179	261,919	327,398
Collettori solari e tubi ricevitori solari	35 M€	42 M€	50 M€	57 M€	71 M€
Pompe	2 M€	2 M€	3 M€	3 M€	3 M€
Valvole	1 M€	1 M€	1 M€	2 M€	2 M€
Sali	12 M€	12 M€	12 M€	12 M€	12 M€
Recipienti	1 M€	1 M€	1 M€	1 M€	1 M€
Altro (Forni, isolamento, etc.)	0.3 M€	0.3 M€	0.3 M€	0.3 M€	0.3 M€
Forno per energia di back-up	0.6 M€	0.6 M€	0.6 M€	0.6 M€	0.6 M€
scambiatori di calore	< 0.1 M€	< 0.1 M€	< 0.1 M€	< 0.1 M€	< 0.1 M€
Opere civili: Campo solare	3 M€	4 M€	4 M€	5 M€	6 M€
Forno tradizionale sostituito dall'impianto solare	-4 M€	-4 M€	-4 M€	-4 M€	-4 M€
CAPEX	51 M€	59 M€	68 M€	77 M€	93 M€
CO ₂ risparmiata (tonn/anno)	26,438	29,829	32,143	34,214	37,524
Combustibile risparmiato (tonn/anno)	9,994	11,275	12,150	12,933	14,184

Nelle Figure 23 e 24 sono riportati gli andamenti delle emissioni di CO₂ a seconda degli scenari ipotizzati e descritti in tabella 15. È possibile notare come anche in questo caso, all'aumentare del numero di collettori solari diminuiscono le tonnellate di CO₂ emesse soprattutto nei mesi estivi (Figura 23).

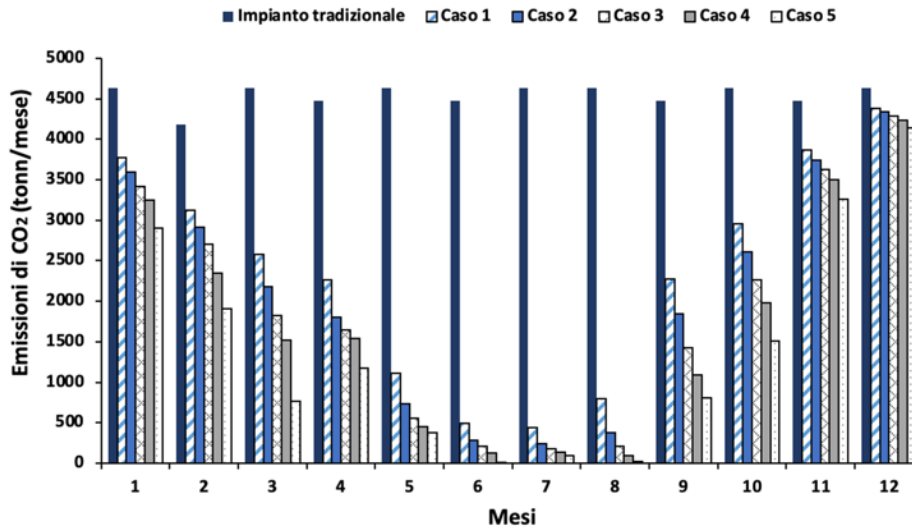


Figura 23: Emissioni di CO₂ per mese nel caso dell'unità di produzione di VCM dal processo di termolisi di 1,2-DCE (impianto tradizionale); nel caso dell'impianto accoppiato secondo le strategie dei casi 1, 2, 3, 4 e 5 descritti in tabella 15.

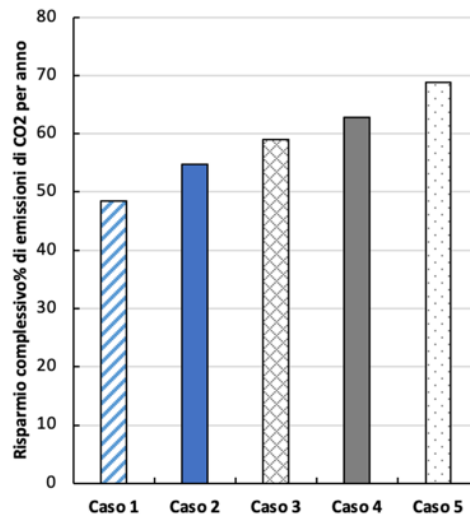


Figura 24: Percentuale di tonnellate di CO₂ risparmiate grazie all'accoppiamento del processo di termolisi del 1,2-DCE con l'impianto solare a concentrazione (Caso 1, 2, 3, 4 e 5 descritti in tabella 15)

In tabella 15 sono riportati i CAPEX relativi ai casi di accoppiamento ipotizzati per il processo di termolisi del 1,2-DCE. Il costo capitale del forno sostituito e degli scambiatori sono stati stimati utilizzando gli indici di costo riportati in [2].

Tramite la finale valutazione del *discounted cash flow diagram* (Figura 25) e tasso di ritorno dell'investimento (ROROI) effettuata su questi casi e i cui valori sono riportati in tabella 16, si è potuto concludere che tra tutti è il caso 1 a sembrare il più conveniente perché garantisce un più alto tasso di ritorno dell'investimento (ROROI in tabella 16).

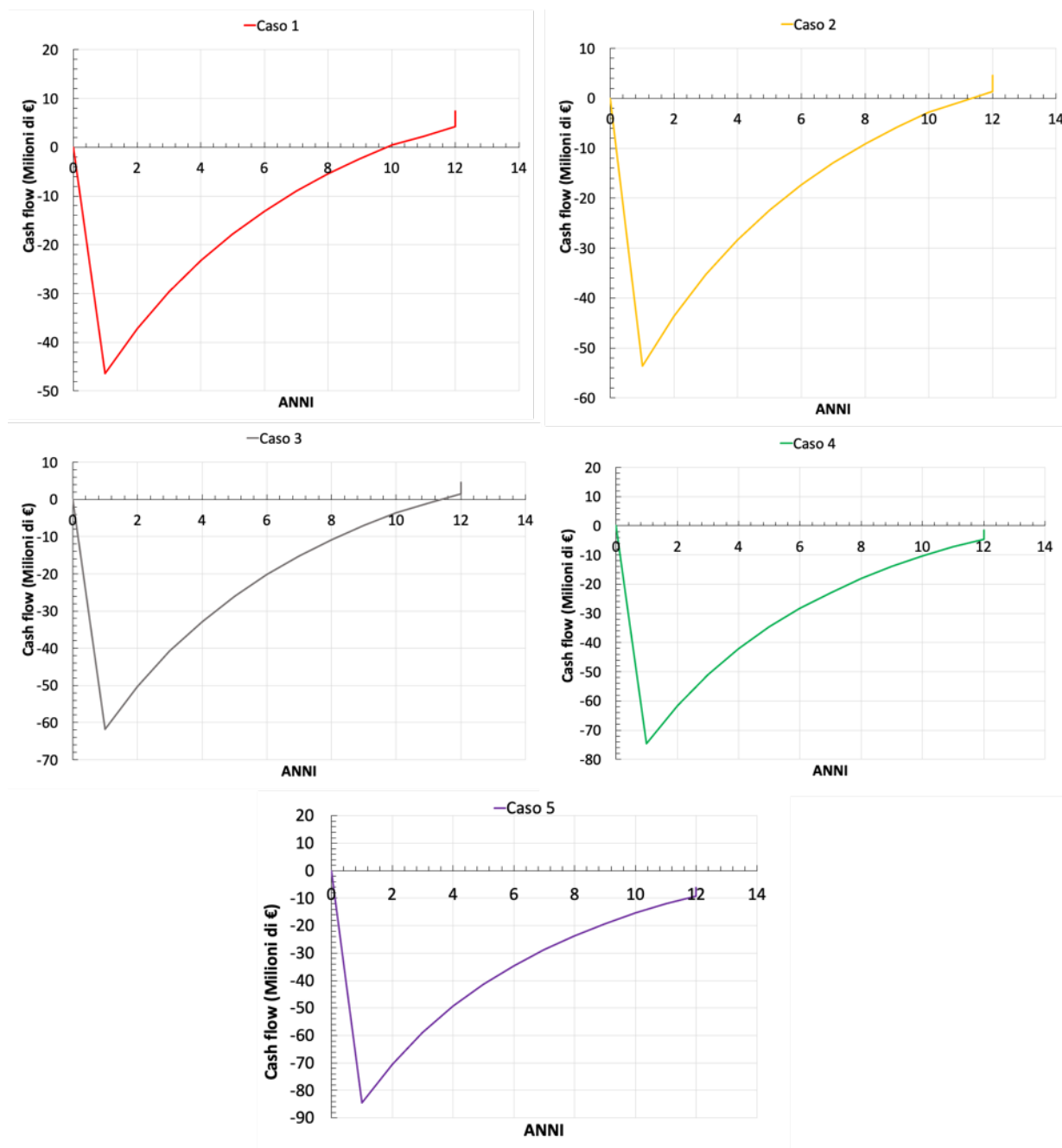


Figura 25: Discounted Cash flow diagram ottenuti a valle dell’analisi economica eseguita per i casi riportati in tabella 15.

Tabella 16: Valutazione del ROROI per gli scenari ipotizzati in tabella 15

	ROROI
Caso 1	0.114
Caso 2	0.098
Caso 3	0.094
Caso 4	0.074
Caso 5	0.064

4 Assemblaggio sistema integrato

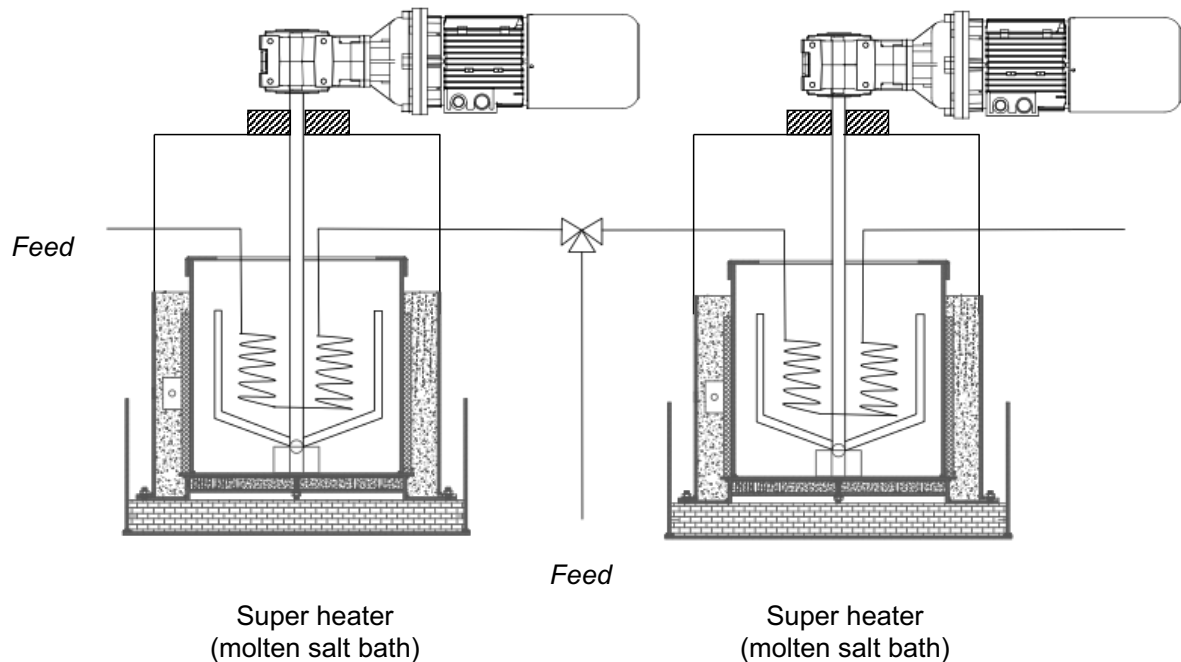


Figura 26: Schema di impianto a scala di laboratorio per studiare il comportamento di reazioni chimiche endotermiche

Una parte delle attività condotte durante l'annualità 1.35 è stata dedicata alla progettazione e realizzazione di un impianto a scala di laboratorio che permetta di ottenere dati sperimentali sul comportamento di reazioni chimiche endotermiche realizzate in reattori tubolari riscaldati a sali fusi.

Una parte non trascurabile del tempo devoluto a questa attività è stato incentrato alla ricerca di fornitori in grado di eseguire il lavoro garantendo le specifiche tecniche e costruttive richieste.

Il sistema, riportato in figura 26, è costituito da:

- due recipienti cilindrici di acciaio inox 316 + coperchi para schizzi, fondo piatto, spessore fondo 5 mm, spessore pareti 6.35 mm, diametro esterno 400 mm, altezza di 400 mm, per contenere sali fusi caldi con una temperatura fino a 600°C. La capacità di ciascun recipiente è di 30L.
- Vasche di contenimento in lamiera di acciaio inox 316 fondo quadrato di lato 640 mm, altezza 250 mm + materiale laterizio isolante per pavimentare il fondo della vasca (spessore 50 mm).
- Cilindri cavi esterni in acciaio inox 316 diametro 450mm x altezza 300mm per contenere la lana di roccia da porre esternamente alle resistenze ceramiche riscaldanti.

È stata inoltre determinata la posizione delle resistenze riscaldanti che permetta di riscaldare la miscela di sali anche in fase di fusione evitando punti caldi localizzati che porterebbero alla degradazione dei sali.

Per raggiungere questo risultato si è stimato necessario acquistare due resistenze ceramiche a fascia dello stesso diametro dei recipienti di potenza pari a 8.5 KW ciascuna ed inoltre una resistenza piana circolare di 1.5 KW da posizionare sul fondo.

Inoltre, ulteriori studi sono stati condotti al fine di poter scegliere adeguatamente il motore trifase da accoppiare alla girante per mescolare adeguatamente il bagno di sali fusi. Calcolando viscosità e densità dei sali fusi a temperature comprese tra 400 e 600°C, è stato possibile stimare la potenza media necessaria per consentire un'adeguata agitazione del bagno riscaldato.

Per questo proposito, sono stati acquistati dei motoriduttori da 2.2 KW ciascuno in grado di consentire una velocità di rotazione massima del motore di 500 rpm.

Il sistema costituito dai due bagni a sali fusi, è stato realizzato per ospitare un microreattore tubolare continuo costituito da spirali di tubo in acciaio 316 dal diametro di 0.168 mm di lunghezza che può essere modulata collegando in serie varie spire. L'impianto continuo potrebbe consentire di studiare la cinetica di reazioni selezionate, fornendo la possibilità di effettuare esperimenti con un tempo di residenza inferiore ad un secondo ed un volume di reazione inferiore ad 1 mL.

Una pompa per HPLC preparativa è stata interamente dedicata al sistema per consentire di ottenere una portata massima di trattamento di 100 mL/min.

5 Conclusioni

Dallo studio effettuato emerge che l'introduzione di calore solare nell'alimentazione energetica di processi chimici industriali endotermici permette di decarbonizzare le produzioni chimiche e risparmiare rilevanti quantità di combustibili fossili a condizione che si possano fare adeguate modifiche alla strategia di gestione dell'impianto tradizionale.

Sulla base delle valutazioni tecnico-economiche preliminari eseguite tale risultato sembra conseguibile mantenendo la sostenibilità economica del processo a dispetto dei costi di realizzazione, gestione ed accoppiamento dell'impianto solare. Questa tecnologia si candida quindi come valida opzione per attenuare la produzione di CO₂ dai processi chimici durante la fase di transizione energetica dalle fonti fossili a quelle rinnovabili.

I risultati degli studi suggeriscono inoltre che avrebbe senso provare a realizzare impianti dimostrativi per studiare sperimentalmente le modalità di gestione del calore solare e la sua modulabilità in relazione alla natura transitoria della radiazione solare.

6 Riferimenti bibliografici

1. A. Miliozzi, G.M. Giannuzzi, P. Tarquini, A. La Barbera, ENEA Progetto solare ad alta temperatura: Fluido termovettore: dati di base della miscela di nitrati di sodio e potassio, ENEA/SOL/RD/2001/07, Rev. 0.0.
2. Richard Turton [et al.], Analysis, synthesis, and design of chemical processes, 3rd ed.
3. IRENA, The power to change: solar and wind cost reduction potential to 2025, 2016.
4. IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, 2006 (<https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/index.html>).
5. C. Prestigiacomio, F. Proietto, V.A. Laudicina, A. Siragusa, O. Scialdone, A. Galia, Catalytic hydrothermal liquefaction of municipal sludge assisted by formic acid for the production of next-generation fuels, *Energy* 232 (2021) 121086.
6. E. Furimsky, F.E. Massoth, Deactivation of hydroprocessing catalysts, *Catal Today*, 52 (1999) 381–495.
7. H. Pourzolfaghar, F. Abnisa, W.M.A. Wan Daud, M.K. Aroua, Atmospheric hydrodeoxygenation of bio-oil oxygenated model compounds: A review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 133 (2018) 117–127.
8. A. Stankiewicz, Advances in Modelling and Design of Multitubular Fixed- Bed Reactors, *Chem. Eng. Technol.* 12 (1989) 113- 130.
9. K. Kochloefl, Dehydrogenation of Ethylbenzene In Handbook of Heterogeneous Catalysis; Ertl, G., Knozinger, H., Weitkamp, J., Eds.; VCH: Weinheim, 5 (1997) 2151.
10. S. Carrà, L. Forni, Kinetics of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, I&EC process design and development, 4 (1965).

11. F. Benyahia, K. E. O'Neill, Enhanced Voidage Correlations for Packed Beds of Various Particle Shapes and Sizes, *Particulate Science and Technology*, 23 (2005) 169–177.
12. Perry's chemical engineers' handbook. New York: McGraw-Hill.
13. K. E. Howlett, The pyrolysis of 1:2-Dichloroethane, *Trans. Faraday Soc.* 48 (1952), 25-34.
14. C. Li, G. Hu, W. Zhong, W. Du, and F. Qian. Coke Deposition Influence Based on a Run Length Simulation of a 1,2-Dichloroethane Cracker. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013),17501–17516.

7 Appendice A

Dati estratti dal dimensionamento del caso 1:

1. Dati estratti dal dimensionamento dell'impianto solare caso 1

Mese	Ore di back up	Ore di dumping	Ore erogazione Impianto solare	% di funzionamento forno alla potenza nominale	Energia Solare Utilizzata (MJ)	% integrazione solare
1	619	0	125	83	31500000	17
2	511	0	161	76	40572000	24
3	437	0	307	59	77364000	41
4	390	0	330	54	83160000	46
5	208	20	536	28	135072000	72
6	105	30	615	15	154980000	85
7	92	48	652	12	164304000	88
8	159	3	585	21	147420000	79
9	387	0	333	54	83916000	46
10	491	0	253	66	63756000	34
11	634	0	86	88	21672000	12
12	706	0	38	95	9576000	5
Dumping/anno		5%		MJ totali	1013292000	

2. Dati estratti dal calcolo delle emissioni di CO₂ per il Topping 3:

Mese	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto non accoppiato	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto accoppiato	ΔMJ	Massa di combustibile (kg) per impianto non accoppiato	Massa di combustibile (kg) per impianto accoppiato	Δkg	CO ₂ emessa per impianto non accoppiato (Tonn)	CO ₂ emessa per impianto accoppiato (Tonn)	ΔCO ₂	Diminuzione % delle emissioni di CO ₂
1	351486432	335736432	15750000	7413918	7081702	332215	19718	18835	884	4
2	317471616	297185616	20286000	6696442	6268549	427893	17810	16672	1138	6
3	351486432	312804432	38682000	7413918	6597997	815921	19718	17548	2170	11
4	340148160	298568160	41580000	7174759	6297711	877049	19082	16750	2333	12
5	351486432	283950432	67536000	7413918	5989378	1424540	19718	15930	3789	19
6	340148160	262658160	77490000	7174759	5540259	1634500	19082	14735	4347	23
7	351486432	269334432	82152000	7413918	5681082	1732836	19718	15110	4609	23
8	351486432	277776432	73710000	7413918	5859150	1554768	19718	15583	4135	21
9	340148160	298190160	41958000	7174759	6289737	885022	19082	16728	2354	12
10	351486432	319608432	31878000	7413918	6741514	672404	19718	17930	1788	9
11	340148160	329312160	10836000	7174759	6946195	228564	19082	18474	608	3
12	351486432	346698432	4788000	7413918	7312924	100993	19718	19450	269	1
	4138469280	3631823280	506646000	87292904	76606199	10686705	232168	203745	28423	12

3. Dati estratti dal calcolo delle emissioni di CO₂ per il Topping 4:

Mese	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto non accoppiato	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto accoppiato	ΔMJ	Massa di combustibile (kg) per impianto non accoppiato	Massa di combustibile (kg) per impianto accoppiato	Δkg	CO ₂ emessa per impianto non accoppiato (Tonn)	CO ₂ emessa impianto accoppiato (Tonn)	ΔCO ₂	Diminuzione % delle emissioni di CO ₂
1	292213440	276463440	15750000	6362457	6019527	342930	20414	19314	1100	5
2	263934720	243648720	20286000	5746735	5305042	441694	18438	17021	1417	8
3	292213440	253531440	38682000	6362457	5520221	842236	20414	17712	2702	13
4	282787200	241207200	41580000	6157216	5251882	905335	19756	16851	2905	15
5	292213440	224677440	67536000	6362457	4891974	1470483	20414	15696	4718	23
6	282787200	205297200	77490000	6157216	4470002	1687215	19756	14342	5413	27
7	292213440	210061440	82152000	6362457	4573735	1788722	20414	14675	5739	28
8	292213440	218503440	73710000	6362457	4757545	1604911	20414	15265	5149	25
9	282787200	240829200	41958000	6157216	5243651	913565	19756	16824	2931	15
10	292213440	260335440	31878000	6362457	5668367	694090	20414	18187	2227	11
11	282787200	271951200	10836000	6157216	5921281	235936	19756	18999	757	4
12	292213440	287425440	4788000	6362457	6258206	104251	20414	20080	334	2
	3440577600	2933931600	506646000	74912798	63881432	11031366	240359	204964	35394	15

4. Risultati estratti dal calcolo delle tonnellate di CO₂ annualmente emesse dall'unità di distillazione del greggio secondo la strategia del caso 1:

Mese	Emissioni cumulative senza solar (tonn)	Emissioni cumulative solar (tonn)	risparmio %
1	40132	38149	5
2	36249	33693	7
3	40132	35260	12
4	38838	33600	13
5	40132	31626	21
6	38838	29077	25
7	40132	29785	26
8	40132	30848	23
9	38838	33553	14
10	40132	36117	10
11	38838	37473	4
12	40132	39529	2
Anno	472527	408710	14
tonn risparmiato/anno		63817.1	

Dati estratti dal dimensionamento del caso 2:

1. Dati estratti dal dimensionamento dell'impianto solare caso 2

Mese	Ore di back up	Ore di dumping	Ore erogazione Impianto solare	% di funzionamento forno alla potenza nominale	Energia Solare Utilizzata (MJ)	% integrazione solare
1	619	0	125	83	31500000	17
2	511	0	161	76	40572000	24
3	437	0	307	59	77364000	41
4	390	0	330	54	83160000	46
5	208	20	536	28	135072000	72
6	105	30	615	15	154980000	85
7	92	48	652	12	164304000	88
8	159	3	585	21	147420000	79
9	387	0	333	54	83916000	46
10	491	0	253	66	63756000	34
11	634	0	86	88	21672000	12
12	706	0	38	95	9576000	5
Dumping/anno		5%		MJ totali	1013292000	

2. Dati estratti dal calcolo delle emissioni di CO₂ per il Topping 3:

Mese	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto non accoppiato	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto accoppiato	ΔMJ	Massa di combustibile (kg) per impianto non accoppiato	Massa di combustibile (kg) per impianto accoppiato	Δkg	CO ₂ emessa per impianto non accoppiato (Tonn)	CO ₂ emessa impianto accoppiato (Tonn)	ΔCO ₂	Diminuzione % delle emissioni di CO ₂
1	351486432	319986432	31500000	7413918	6749487	664431	19718	17951	1767	9
2	317471616	276899616	40572000	6696442	5840655	855787	17810	15534	2276	13
3	351486432	274122432	77364000	7413918	5782076	1631842	19718	15378	4340	22
4	340148160	256988160	83160000	7174759	5420662	1754097	19082	14417	4665	24
5	351486432	216414432	135072000	7413918	4564839	2849079	19718	12141	7578	38
6	340148160	185168160	154980000	7174759	3905760	3269000	19082	10388	8694	46
7	351486432	187182432	164304000	7413918	3948247	3465671	19718	10501	9217	47
8	351486432	204066432	147420000	7413918	4304382	3109536	19718	11448	8270	42
9	340148160	256232160	83916000	7174759	5404716	1770044	19082	14375	4708	25
10	351486432	287730432	63756000	7413918	6069110	1344808	19718	16142	3577	18
11	340148160	318476160	21672000	7174759	6717631	457128	19082	17867	1216	6
12	351486432	341910432	9576000	7413918	7211931	201987	19718	19181	537	3

Anno	4138469280	3125177280	1013292000	87292904	65919494	21373410.11	232168	175322	56846	24
------	------------	------------	------------	----------	----------	-------------	--------	--------	-------	----

3. Dati estratti dal calcolo delle emissioni di CO₂ per il Topping 4:

Mese	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto non accoppiato	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto accoppiato	ΔMJ	Massa di combustibile (kg) per impianto non accoppiato	Massa di combustibile (kg) per impianto accoppiato	Δkg	CO ₂ emessa per impianto non accoppiato (Tonn)	CO ₂ emessa impianto accoppiato (Tonn)	ΔCO ₂	Diminuzione % delle emissioni di CO ₂
1	292213440	292213440	0	6362457	6362457	0	20414	20414	0	0
2	263934720	263934720	0	5746735	5746735	0	18438	18438	0	0
3	292213440	292213440	0	6362457	6362457	0	20414	20414	0	0
4	282787200	282787200	0	6157216	6157216	0	19756	19756	0	0
5	292213440	292213440	0	6362457	6362457	0	20414	20414	0	0
6	282787200	282787200	0	6157216	6157216	0	19756	19756	0	0
7	292213440	292213440	0	6362457	6362457	0	20414	20414	0	0
8	292213440	292213440	0	6362457	6362457	0	20414	20414	0	0
9	282787200	282787200	0	6157216	6157216	0	19756	19756	0	0
10	292213440	292213440	0	6362457	6362457	0	20414	20414	0	0
11	282787200	282787200	0	6157216	6157216	0	19756	19756	0	0
12	292213440	292213440	0	6362457	6362457	0	20414	20414	0	0

Anno	3440577600	3440577600	0	74912798	74912798	0	240359	240359	0	0
------	------------	------------	---	----------	----------	---	--------	--------	---	---

4. Risultati estratti dal calcolo delle tonnellate di CO₂ annualmente emesse dall'unità di distillazione del greggio secondo la strategia del caso 2:

Mese	Emissioni cumulative senza solar (tonn)	Emissioni cumulative solar (tonn)	risparmio %
1	40132	38365	4
2	36249	33973	6
3	40132	35792	11
4	38838	34173	12
5	40132	32555	19
6	38838	30143	22
7	40132	30915	23
8	40132	31862	21
9	38838	34130	12
10	40132	36556	9
11	38838	37622	3
12	40132	39595	1
Anno	472527	415681	12
	tonn risparmiare/anno	56845.7	

Dati estratti dal dimensionamento del caso 3:

1. Dati estratti dal dimensionamento dell'impianto solare caso 3

Mese	Ore di back up	Ore di dumping	Ore erogazione Impianto solare	% di funzionamento forno alla potenza nominale	Energia Solare Utilizzata (MJ)	% integrazione solare
1	603	0	141	81	25380000	19
2	493	0	179	73	32220000	27
3	400	0	344	54	61920000	46
4	351	4	369	49	66420000	51
5	163	34	581	22	104580000	78
6	66	54	654	9	117720000	91
7	62	78	682	8	122760000	92
8	102	17	642	14	115560000	86
9	347	0	373	48	67140000	52
10	460	0	284	62	51120000	38
11	624	0	96	87	17280000	13
12	701	0	43	94	7740000	6
Dumping/anno		10%		MJ totali	789840000	

2. Dati estratti dal calcolo delle emissioni di CO₂ per il Topping 3:

Mese	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto non accoppiato	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto accoppiato	Δ MJ	Massa di combustibile (kg) per impianto non accoppiato	Massa di combustibile (kg) per impianto accoppiato	Δ kg	CO ₂ emessa per impianto non accoppiato (Tonn)	CO ₂ emessa impianto accoppiato (Tonn)	Δ CO ₂	Diminuzione % delle emissioni di CO ₂
1	351486432	351486432	0	7413918	7413918	0	19718	19718	0	0
2	317471616	317471616	0	6696442	6696442	0	17810	17810	0	0
3	351486432	351486432	0	7413918	7413918	0	19718	19718	0	0
4	340148160	340148160	0	7174759	7174759	0	19082	19082	0	0
5	351486432	351486432	0	7413918	7413918	0	19718	19718	0	0
6	340148160	340148160	0	7174759	7174759	0	19082	19082	0	0
7	351486432	351486432	0	7413918	7413918	0	19718	19718	0	0
8	351486432	351486432	0	7413918	7413918	0	19718	19718	0	0
9	340148160	340148160	0	7174759	7174759	0	19082	19082	0	0
10	351486432	351486432	0	7413918	7413918	0	19718	19718	0	0
11	340148160	340148160	0	7174759	7174759	0	19082	19082	0	0
12	351486432	351486432	0	7413918	7413918	0	19718	19718	0	0
Anno	4138469280	4138469280	0	87292904	87292904	0	232168	232168	0	0

3. Dati estratti dal calcolo delle emissioni di CO₂ per il Topping 4:

Mese	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto non accoppiato	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto accoppiato	ΔMJ	Massa di combustibile (kg) per impianto non accoppiato	Massa di combustibile (kg) per impianto accoppiato	Δkg	CO ₂ emessa per impianto non accoppiato (Tonn)	CO ₂ emessa impianto accoppiato (Tonn)	ΔCO ₂	Diminuzione % delle emissioni di CO ₂
1	292213440	266833440	25380000	6362457	5809850	552607	20414	18641	1773	9
2	263934720	231714720	32220000	5746735	5045199	701536	18438	16188	2251	12
3	292213440	230293440	61920000	6362457	5014253	1348204	20414	16088	4326	21
4	282787200	216367200	66420000	6157216	4711032	1446184	19756	15115	4640	23
5	292213440	187633440	104580000	6362457	4085403	2277054	20414	13108	7306	36
6	282787200	165067200	117720000	6157216	3594061	2563155	19756	11532	8224	42
7	292213440	169453440	122760000	6362457	3689564	2672893	20414	11838	8576	42
8	292213440	176653440	115560000	6362457	3846332	2516125	20414	12341	8073	40
9	282787200	215647200	67140000	6157216	4695356	1461861	19756	15065	4690	24
10	292213440	241093440	51120000	6362457	5249405	1113052	20414	16843	3571	17
11	282787200	265507200	17280000	6157216	5780973	376243	19756	18548	1207	6
12	292213440	284473440	7740000	6362457	6193931	168525	20414	19873	541	3
Anno	3440577600	2650737600	789840000	74912798	57715359	17197439	240359	185181	55178	23

4. Risultati estratti dal calcolo delle tonnellate di CO₂ annualmente emesse dall'unità di distillazione del greggio secondo la strategia del caso 3:

Mese	Emissioni cumulative senza solar (tonn)	Emissioni cumulative solar (tonn)	Risparmio %
1	40132	38359	4
2	36249	33998	6
3	40132	35807	11
4	38838	34198	12
5	40132	32826	18
6	38838	30614	21
7	40132	31556	21
8	40132	32059	20
9	38838	34147	12
10	40132	36561	9
11	38838	37631	3
12	40132	39592	1
Anno	472527	417349	12
	tonn risparmiato/anno	55178.2	

Dati estratti dal dimensionamento del caso 4:

1. Dati estratti dal dimensionamento dell'impianto solare caso 4

Mese	Ore di back up	Ore di dumping	Ore erogazione Impianto solare	% di funzionamento forno alla potenza nominale	Energia Solare Utilizzata (MJ)	% integrazione solare
1	566	0	178	76	44856000	24
2	475	0	197	71	49644000	29
3	374	0	370	50	93240000	50
4	336	4	384	47	96768000	53
5	155	32	589	21	148428000	79
6	69	58	651	10	164052000	90
7	57	76	687	8	173124000	92
8	100	15	644	13	162288000	87
9	328	0	392	46	98784000	54
10	432	0	312	58	78624000	42
11	588	0	132	82	33264000	18
12	684	0	60	92	15120000	8
Dumping/anno		8%		MJ totali	1158192000	

2. Dati estratti dal calcolo delle emissioni di CO₂ per il Topping 3:

Mese	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto non accoppiato	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto accoppiato	ΔMJ	Massa di combustibile (kg) per impianto non accoppiato	Massa di combustibile (kg) per impianto accoppiato	Δkg	CO ₂ emessa per impianto non accoppiato (Tonn)	CO ₂ emessa impianto accoppiato (Tonn)	ΔCO ₂	Diminuzione % delle emissioni di CO ₂
1	351486432	329058432	22428000	7413917.86	6940843.13	473074.733	19718.3888	18460.178	1258.2108	6.4
2	317471616	292649616	24822000	6696441.94	6172870.47	523571.474	17810.1577	16417.6435	1392.5142	7.8
3	351486432	304866432	46620000	7413917.86	6430560.27	983357.59	19718.3888	17103.0068	2615.382	13.3
4	340148160	291764160	48384000	7174759.22	6154193.51	1020565.72	19082.3118	16367.9694	2714.3424	14.2
5	351486432	277272432	74214000	7413917.86	5848518.89	1565398.97	19718.3888	15554.9834	4163.4054	21.1
6	340148160	258122160	82026000	7174759.22	5444581.41	1730177.81	19082.3118	14480.6532	4601.6586	24.1
7	351486432	264924432	86562000	7413917.86	5588062.01	1825855.85	19718.3888	14862.2606	4856.1282	24.6
8	351486432	270342432	81144000	7413917.86	5702344.11	1711573.75	19718.3888	15166.2104	4552.1784	23.1
9	340148160	290756160	49392000	7174759.22	6132931.72	1041827.5	19082.3118	16311.4206	2770.8912	14.5
10	351486432	312174432	39312000	7413917.86	6584708.22	829209.644	19718.3888	17512.9856	2205.4032	11.2
11	340148160	323516160	16632000	7174759.22	6823939.76	350819.465	19082.3118	18149.2566	933.0552	4.9
12	351486432	343926432	7560000	7413917.86	7254454.47	159463.393	19718.3888	19294.2728	424.116	2.2
Anno	4138469280	3559373280	579096000	87292904	75078008	12214895.9	232168	199681	32487	14

3. Dati estratti dal calcolo delle emissioni di CO₂ per il Topping 4:

Mese	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto non accoppiato	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto accoppiato	ΔMJ	Massa di combustibile (kg) per impianto non accoppiato	Massa di combustibile (kg) per impianto accoppiato	Δkg	CO ₂ emessa per impianto non accoppiato (Tonn)	CO ₂ emessa impianto accoppiato (Tonn)	ΔCO ₂	Diminuzione % delle emissioni di CO ₂
1	292213440	269785440	22428000	6362457	5874125	488332	20414	18847	1567	8
2	263934720	239112720	24822000	5746735	5206278	540457	18438	16704	1734	9
3	292213440	245593440	46620000	6362457	5347385	1015072	20414	17157	3257	16
4	282787200	234403200	48384000	6157216	5103736	1053480	19756	16375	3380	17
5	292213440	217999440	74214000	6362457	4746572	1615885	20414	15229	5185	25
6	282787200	200761200	82026000	6157216	4371238	1785978	19756	14025	5730	29
7	292213440	205651440	86562000	6362457	4477715	1884742	20414	14367	6047	30
8	292213440	211069440	81144000	6362457	4595683	1766774	20414	14745	5669	28
9	282787200	233395200	49392000	6157216	5081788	1075428	19756	16305	3451	17
10	292213440	252901440	39312000	6362457	5506504	855953	20414	17668	2746	13
11	282787200	266155200	16632000	6157216	5795082	362134	19756	18594	1162	6
12	292213440	284653440	7560000	6362457	6197851	164606	20414	19886	528	3
Anno	3440577600	2861481600	579096000	74912798	62303955	12608843	240359	199903	40456	17

4. Risultati estratti dal calcolo delle tonnellate di CO₂ annualmente emesse dall'unità di distillazione del greggio secondo la strategia del caso 4:

Mese	Emissioni cumulative senza solar (tonn)	Emissioni cumulative solar (tonn)	risparmio %
1	40132	37307	7
2	36249	33122	9
3	40132	34260	15
4	38838	32743	16
5	40132	30784	23
6	38838	28506	27
7	40132	29229	27
8	40132	29912	25
9	38838	32616	16
10	40132	35181	12
11	38838	36743	5
12	40132	39180	2
Anno	472527	399584	15
	tonn		
	risparmiare/anno	72942.9	

Dati estratti dal dimensionamento del caso 5:

1. Dati estratti dal dimensionamento dell'impianto solare caso 5

Mese	Ore di back up	Ore di dumping	Ore erogazione Impianto solare	% di funzionamento forno alla potenza nominale	Energia Solare Utilizzata (MJ)	% integrazione solare
1	566	0	178	76	44856000	24
2	475	0	197	71	49644000	29
3	374	0	370	50	93240000	50
4	336	4	384	47	96768000	53
5	155	32	589	21	148428000	79
6	69	58	651	10	164052000	90
7	57	76	687	8	173124000	92
8	100	15	644	13	162288000	87
9	328	0	392	46	98784000	54
10	432	0	312	58	78624000	42
11	588	0	132	82	33264000	18
12	684	0	60	92	15120000	8
Dumping/anno		8%	MJ totali		1158192000	

2. Dati estratti dal calcolo delle emissioni di CO₂ per il Topping 3:

Mese	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto non accoppiato	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto accoppiato	ΔMJ	Massa di combustibile (kg) per impianto non accoppiato	Massa di combustibile (kg) per impianto accoppiato	Δkg	CO ₂ emessa per impianto non accoppiato (Tonn)	CO ₂ emessa impianto accoppiato (Tonn)	ΔCO ₂	Diminuzione % delle emissioni di CO ₂
1	351486432	306630432	44856000	7413918	6467768	946149	19718	17202	2516	13
2	317471616	267827616	49644000	6696442	5649299	1047143	17810	15025	2785	16
3	351486432	258246432	93240000	7413918	5447203	1966715	19718	14488	5231	27
4	340148160	243380160	96768000	7174759	5133628	2041131	19082	13654	5429	28
5	351486432	203058432	148428000	7413918	4283120	3130798	19718	11392	8327	42
6	340148160	176096160	164052000	7174759	3714404	3460356	19082	9879	9203	48
7	351486432	178362432	173124000	7413918	3762206	3651712	19718	10006	9712	49
8	351486432	189198432	162288000	7413918	3990770	3423148	19718	10614	9104	46
9	340148160	241364160	98784000	7174759	5091104	2083655	19082	13541	5542	29
10	351486432	272862432	78624000	7413918	5755499	1658419	19718	15308	4411	22
11	340148160	306884160	33264000	7174759	6473120	701639	19082	17216	1866	10
12	351486432	336366432	15120000	7413918	7094991	318927	19718	18870	848	4
Anno	4138469280	2980277280	1158192000	87292904	62863112	24429792	232168	167194	64975	28

3. Dati estratti dal calcolo delle emissioni di CO₂ per il Topping 4:

Mese	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto non accoppiato	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto accoppiato	ΔMJ	Massa di combustibile (kg) per impianto non accoppiato	Massa di combustibile (kg) per impianto accoppiato	Δkg	CO ₂ emessa per impianto non accoppiato (Tonn)	CO ₂ emessa impianto accoppiato (Tonn)	ΔCO ₂	Diminuzione % delle emissioni di CO ₂
1	292213440	292213440	0	6362457	6362457	0	20414	20414	0	0
2	263934720	263934720	0	5746735	5746735	0	18438	18438	0	0
3	292213440	292213440	0	6362457	6362457	0	20414	20414	0	0
4	282787200	282787200	0	6157216	6157216	0	19756	19756	0	0
5	292213440	292213440	0	6362457	6362457	0	20414	20414	0	0
6	282787200	282787200	0	6157216	6157216	0	19756	19756	0	0
7	292213440	292213440	0	6362457	6362457	0	20414	20414	0	0
8	292213440	292213440	0	6362457	6362457	0	20414	20414	0	0
9	282787200	282787200	0	6157216	6157216	0	19756	19756	0	0
10	292213440	292213440	0	6362457	6362457	0	20414	20414	0	0
11	282787200	282787200	0	6157216	6157216	0	19756	19756	0	0
12	292213440	292213440	0	6362457	6362457	0	20414	20414	0	0
Anno	3440577600	3440577600	0	74912798	74912798	0	240359	240359	0	0

4. Risultati estratti dal calcolo delle tonnellate di CO₂ annualmente emesse dall'unità di distillazione del greggio secondo la strategia del caso 5:

Mese	Emissioni cumulative senza solar (tonn)	Emissioni cumulative solar (tonn)	risparmio %
1	40132	37616	6
2	36249	33464	8
3	40132	34902	13
4	38838	33409	14
5	40132	31806	21
6	38838	29635	24
7	40132	30420	24
8	40132	31028	23
9	38838	33296	14
10	40132	35722	11
11	38838	36972	5
12	40132	39284	2
Anno	472527	407552	14
	tonn risparmiato/anno	64974.6	

Dati estratti dal dimensionamento del caso 6:

1. Dati estratti dal dimensionamento dell'impianto solare caso 6

Mese	Ore di back up	Ore di dumping	Ore erogazione Impianto solare	% di funzionamento forno alla potenza nominale	Energia Solare Utilizzata (MJ)	% integrazione solare
1	544	0	200	73	36000000	27
2	452	0	220	67	39600000	33
3	332	2	412	45	74160000	55
4	278	15	442	39	79560000	61
5	120	50	624	16	112320000	84
6	48	96	672	7	120960000	93
7	39	111	705	5	126900000	95
8	58	44	686	8	123480000	92
9	283	0	437	39	78660000	61
10	393	0	351	53	63180000	47
11	572	0	148	79	26640000	21
12	676	0	68	91	12240000	9
Dumping/anno		14%	MJ totali		893700000	

2. Dati estratti dal calcolo delle emissioni di CO₂ per il Topping 3:

Mese	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto non accoppiato	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto accoppiato	Δ MJ	Massa di combustibile (kg) per impianto non accoppiato	Massa di combustibile (kg) per impianto accoppiato	Δ kg	CO ₂ emessa per impianto non accoppiato (Tonn)	CO ₂ emessa impianto accoppiato (Tonn)	Δ CO ₂	Diminuzione % delle emissioni di CO ₂
1	351486432	351486432	0	7413918	7413918	0	19718	19718	0	0
2	317471616	317471616	0	6696442	6696442	0	17810	17810	0	0
3	351486432	351486432	0	7413918	7413918	0	19718	19718	0	0
4	340148160	340148160	0	7174759	7174759	0	19082	19082	0	0
5	351486432	351486432	0	7413918	7413918	0	19718	19718	0	0
6	340148160	340148160	0	7174759	7174759	0	19082	19082	0	0
7	351486432	351486432	0	7413918	7413918	0	19718	19718	0	0
8	351486432	351486432	0	7413918	7413918	0	19718	19718	0	0
9	340148160	340148160	0	7174759	7174759	0	19082	19082	0	0
10	351486432	351486432	0	7413918	7413918	0	19718	19718	0	0
11	340148160	340148160	0	7174759	7174759	0	19082	19082	0	0
12	351486432	351486432	0	7413918	7413918	0	19718	19718	0	0
Anno	4138469280	4138469280	0	87292904	87292904	0	232168	232168	0	0

3. Dati estratti dal calcolo delle emissioni di CO₂ per il Topping 4:

Mese	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto non accoppiato	Energia fornita dal forno tradizionale (Topping 3) Impianto accoppiato	ΔMJ	Massa di combustibile (kg) per impianto non accoppiato	Massa di combustibile (kg) per impianto accoppiato	Δkg	CO ₂ emessa per impianto non accoppiato (Tonn)	CO ₂ emessa impianto accoppiato (Tonn)	ΔCO ₂	Diminuzione % delle emissioni di CO ₂
1	292213440	256213440	36000000	6362457	5578617	783840	20414	17899	2515	12
2	263934720	224334720	39600000	5746735	4884512	862223	18438	15672	2766	15
3	292213440	218053440	74160000	6362457	4747747	1614709	20414	15233	5181	25
4	282787200	203227200	79560000	6157216	4424931	1732285	19756	14197	5558	28
5	292213440	179893440	112320000	6362457	3916877	2445579	20414	12567	7847	38
6	282787200	161827200	120960000	6157216	3523515	2633701	19756	11305	8450	43
7	292213440	165313440	126900000	6362457	3599422	2763034	20414	11549	8865	43
8	292213440	168733440	123480000	6362457	3673887	2688570	20414	11788	8626	42
9	282787200	204127200	78660000	6157216	4444527	1712689	19756	14260	5495	28
10	292213440	229033440	63180000	6362457	4986818	1375638	20414	16000	4414	22
11	282787200	256147200	26640000	6157216	5577175	580041	19756	17894	1861	9
12	292213440	279973440	12240000	6362457	6095951	266505	20414	19559	855	4
Anno	3440577600	2546877600	893700000	74912798	55453982	19458816	240359	177925	62434	26

4. Risultati estratti dal calcolo delle tonnellate di CO₂ annualmente emesse dall'unità di distillazione del greggio secondo la strategia del caso 6:

Mese	Emissioni cumulative senza solar (tonn)	Emissioni cumulative solar (tonn)	risparmio %
1	40132	37617	6
2	36249	33482	8
3	40132	34952	13
4	38838	33280	14
5	40132	32286	20
6	38838	30388	22
7	40132	31267	22
8	40132	31506	21
9	38838	33343	14
10	40132	35719	11
11	38838	36977	5
12	40132	39277	2
Anno	472527	410093	13
	tonn risparmiato/anno	62434	

8 Abbreviazioni ed acronimi

Se nel rapporto si fa uso di molte abbreviazioni e acronimi si suggerisce di inserire un elenco alla fine del documento, i termini devono comunque essere definiti anche all'interno del testo la prima volta che vengono utilizzati.

α : reciproco del coefficiente di adsorbimento

$\Delta H^{\circ}r$: Entalpia di reazione

ε : grado di vuoto del letto catalitico

μ_{mix} : Viscosità della miscela lato tubi

ρ_{mix} : densità della miscela lato tubi

1,2-DCE: 1,2- Dicloroetano

ANI: *Aperture normal irradiance*

CAPEX: Capital Expenditure

COM: Cost of manufacturing

C_{p_i} : Calore specifico composto i

$C_{p_{mix}}$: Calore specifico della miscela lato tubi

DDB: *Double Declining Balance Depreciation Method*

d_k^{DDB} : deprezzamento all'anno k-esimo

DNI: irradiazione normale diretta

d_p : Diametro del pellet

EB: etilbenzene

f: fattore di attrito

F_i : portata molare composto i

GHG: *greenhouse gas*

h_v : Coefficiente di scambio lato tubi

h_{sf} : Coefficiente di scambio lato mantello

HDO: *Hydrodeoxygenation*

k_f : Conducibilità termica composto i

$k_{f_{mix}}$: Conducibilità termica di miscela lato tubi

LHV: *Low heating value*

l_p : Lunghezza del pellet

m_{pellet} : Massa del pellet

\dot{M}_{CH_4} : combustibile consumato per ogni singolo mese dell'anno

M_{WMedio} : peso molecolare medio della miscela lato tubi

Mi: portata massica composto i

Nu: numero di Nusselt

OPEX: Operating Expense

P: pressione totale

P_i: pressione parziale composto i

Pr: numero di Prandtl

\dot{Q} : Carico termico

r_i: velocità di reazione

RAM: Raffineria di Milazzo

Re_p: Numero di Reynolds lato tubi nel caso di tubi riempiti di pellet di catalizzatore cilindrici

Re_t: Numero di Reynolds lato tubi

Re_{sf}: Numero di Reynold sali fusi lato mantello

ROROI: Rate Of Return Of Investment

T_{tubi} : Temperatura della miscela lato tubi

T_{mantello} : Temperatura sali fusi lato mantello

U : coefficiente di scambio globale

v: velocità spaziale

VCM: Cloruro di vinile monomero

V_p : Volume pellet

V_{pori} :Volume dei pori

X: *conversione* %

W/F: tempo di contatto (g di catalizzatore/moli di etilbenzene/h)

z: coefficiente di adsorbimento relativo