



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Sperimentazione di sistemi di trattamento e conversione del syngas

A. Assettati, C. Bassano, V. Barbarossa, G. Battipaglia, G. Manzi, G. Vanga

Report RdS/2010/2

SPERIMENTAZIONE DI SISTEMI DI TRATTAMENTO E CONVERSIONE DEL SYNGAS

A. Assettati, C. Bassano, V. Barbarossa, G. Battipaglia, G. Manzi, G. Vanga

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Tecnologie di massificazione del carbone con cattura della CO₂

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA



ACCORDO DI PROGRAMMA
MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO - ENEA
ATTIVITÀ DI RICERCA E SVILUPPO DI INTERESSE GENERALE
PER IL SISTEMA ELETTRICO NAZIONALE

PIANO ANNUALE DI REALIZZAZIONE SECONDA ANNUALITÀ

TEMA DI RICERCA 5.2.5.2

**TECNOLOGIE INNOVATIVE CHE CONSENTANO UNA RIDUZIONE
DEI COSTI DI INVESTIMENTO DELLE CENTRALI A POLVERINO DI CARBONE
TECNOLOGIE DI GASSIFICAZIONE DEL CARBONE CON CATTURA E SEQUESTRO
DELLA CO₂**

**SPERIMENTAZIONE DI SISTEMI DI TRATTAMENTO E
CONVERSIONE DEL SYNGAS**

Unità emittente: **Unità Tecnica Tecnologie per l'Energia e l'Industria**

Classificazione:

Distribuzione: **USO PUBBLICO**

Data: **30 Settembre 2010**

Elaborato: **A. Assettati, C. Bassano, V. Barbarossa, G. Battipaglia, G. Manzi, G. Vanga**

Verificato:

Approvato:

INDICE

1. Introduzione	3
2. Attività svolta.....	5
La metanazione e la reazione di Sabatier	10
Allestimento dell'apparato sperimentale.....	10
Risultati sperimentali	12

1. INTRODUZIONE

Il presente Rapporto descrive parte delle attività di Ricerca di Sistema, dal titolo “Tecnologie di gassificazione del carbone con cattura e sequestro della CO₂”, svolte nell’ambito dell’Area PRODUZIONE E FONTI ENERGETICHE, gruppo tematico CARBONE PULITO, relativamente alla seconda annualità del tema: “5252 - Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”.

Le attività descritte sono relative alle attività sperimentali condotte presso il Centro Ricerche ENEA Casaccia a nord di Roma, presso la Piattaforma Pilota del Centro Ricerche Sotacarbo relativamente a sistemi di pulizia e sistemi di conversione del syngas da carbone. Le tempistiche del progetto hanno visto la conclusione delle attività alla fine del mese di settembre dell’anno in corso.

Le tecnologie per l’utilizzo del carbone in sistemi energetici che in particolare prevedono la cattura e lo stoccaggio della CO₂ sono attualmente oggetto di un rilevante numero di iniziative, a livello internazionale, volte alla realizzazione di impianti dimostrativi. I programmi di ricerca e sviluppo iniziano a dare buoni risultati e molte delle tecnologie necessarie per la cattura ed il sequestro risultano essere disponibili per le attività di ottimizzazione e scale-up. L’integrazione di tali tecnologie con quelle applicate per ridurre le emissioni di inquinanti e incrementare l’efficienza energetica avvierà la fase di dimostrazione industriale di produzione di elettricità da carbone con costi ridotti ed emissioni di CO₂ prossime allo zero.

Le attività in oggetto riguardano in particolare lo sviluppo e l’ottimizzazione di tecnologie CCS di tipo pre-combustione più promettenti in una prospettiva di medio periodo. Nell’ottica di prosecuzione del ruolo di Advisor che ENEA sta svolgendo per il MSE, esse vengono svolte in coordinamento con CESI Ricerca e CNR in una comune azione di formazione/informazione rivolta agli stakeholders ed a tutti gli utenti.

Le attività sugli impianti di gassificazione equipaggiati con cattura della CO₂ vengono condotte in stretta sinergia con SOTACARBO, concentrando le attività di ricerca presso ENEA e quelle di applicazione e ottimizzazione su scala industriale presso la Piattaforma Pilota SOTACARBO. Inoltre le attività sullo storage, riguardano uno studio di approfondimento locale dell’area del Sulcis, vengono svolte in coordinamento con quelle di survey geologico di CESI Ricerca che avvalendosi dei risultati dell’attività potrà poi meglio dettagliare la zona del Sulcis nel progetto di “mappatura” dei siti idonei allo stoccaggio della CO₂ sull’intero territorio nazionale.

Le tecnologie per l’utilizzo del carbone in sistemi di generazione elettrica che prevedono la cattura ed lo stoccaggio della CO₂, sono attualmente entrate in una prima fase dimostrativa, con un rilevante numero di iniziative per la realizzazione di impianti dimostrativi a livello europeo e internazionale. Su queste tematiche i programmi di Ricerca e Sviluppo hanno già dato buoni risultati e molte delle tecnologie necessarie per la cattura ed il sequestro sono già disponibili. Tali

tecnologie possono quindi già oggi essere integrate con le moderne tecnologie applicate per ridurre drasticamente le emissioni di inquinanti ed incrementare l'efficienza energetica, al fine di iniziare la fase di dimostrazione industriale per produrre elettricità da carbone con ridotti costi ed emissioni di CO₂ prossime allo zero.

2. ATTIVITÀ SVOLTA

Sono state svolte attività sperimentali di trattamento a freddo e a caldo del syngas prodotto sugli impianti di gassificazione con prove e test volti ad acquisire dati e competenze sul processo di pulizia e separazione di polveri e tar. In quest’ambito sono stati eseguiti test di cleanup del syngas in torri di lavaggio e colonne a riempimento con diversi solventi liquidi quali soluzioni acide, alcaline e ammine di vario tipo.

In quest’ambito sono state effettuate presso gli impianti della piattaforma pilota Enea/Sotacarbo delle misure qualitative di sporcamento a monte e a valle di componenti quali scrubber, colonne a riempimento ed elettrofiltro.

Presso i laboratori ENEA sono state invece svolte attività sperimentali volte al trattamento del syngas con prove e test su processi e sistemi. Avvalendosi della disponibilità di impianti, sezioni di prova e laboratori dotati di strumentazione e diagnostica avanzata e dell’esperienza del personale addetto si sono svolte sperimentazioni su reattoristica in piccola e media scala, eseguendo prove in sezioni a media e alta temperatura volte ad individuare la possibilità di arricchire il contenuto in metano grazie all’utilizzo della reazione di Sabatier.

Ulteriori investimenti in attrezzature e personale sono andati ad incrementare il know how tecnologico e la capacità di supportare le attività sugli impianti di taglia industriale.

Il cleanup del syngas da carbone

In generale gli impianti di produzione di gas di sintesi da carbone sono dotati di diversi sistemi di pulizia del gas e di un abbattimento delle emissioni. Infatti nel gas grezzo proveniente dal gassificatore vengono trascinate particelle sia solide che liquide costituite da acqua, tar, ceneri e carbone non reagito. Risultano altresì presenti in concentrazione non trascurabile tutta una serie di composti dello zolfo tra cui H₂S e COS oltre ad altri inquinanti.

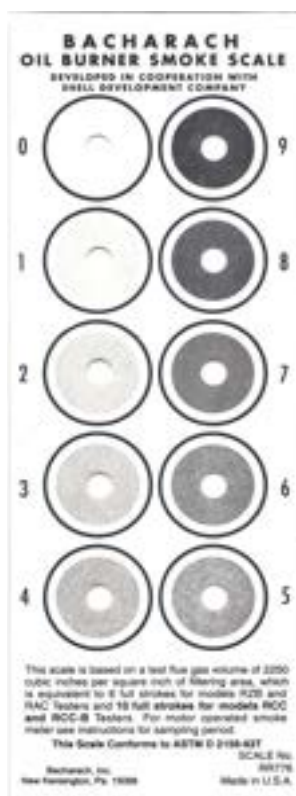


Figura 1 - Operazione di misura dell'indice di sporco tramite opacimetri e tabella di riferimento

Per questo motivo gli impianti sono dotati di componenti e sistemi di clean up. Diventa infatti essenziale per il corretto funzionamento degli impianti stessi e per salvaguardare l'ambiente l'utilizzo di sistemi di pulizia ed abbattimento delle emissioni.

Le attività svolte hanno riguardato la sperimentazione di alcuni sistemi di trattamento del syngas da carbone. In particolare presso gli impianti della piattaforma sperimentale Enea/Sotacarbo sono state svolte delle analisi qualitative volte a caratterizzare l'efficacia dei sistemi di cleanup con misure dello sporco effettuate a monte e a valle dei componenti che adempiono alla funzione di pulire il gas.

Nel sistema analizzato il gas attraversa la sezione di cleanup costituito da tre diversi stadi. A valle del gassificatore il syngas grezzo viene fatto gorgogliare all'interno di un tank pieno d'acqua dove

ha luogo il raffreddamento e la saturazione. A valle il gas viene inviato ad una torre di lavaggio che completa un primo abbattimento di ammoniaca, acido cloridico e delle varie condense, per poi essere inviato ad una colonna a riempimento ove viene effettuata una prima desolforazione con il lavaggio in acqua e soda e infine un filtro elettrostatico a umido che completa il trattamento con l'abbattimento delle polveri fini relative a residui carboniosi e ceneri volanti.



Figura 2 - Opacimetro elettronico e manuale

Dovendo valutare a livello qualitativo il grado di sporco del gas e per stimare l'efficienza dei componenti si è operato tramite opacimetri. Uno dei metodi qualitativi per valutare la presenza di polveri e particelle sospese è quella di misurare l'opacità del gas. Lo strumento standard utilizzato per i rilievi dell'opacità dei fumi di combustione (UNI10389) è appunto l'opacimetro che fa una misura di “sporco” espressa tramite l'indice di Bacharach.



Figura 3 - Utilizzo dell'opacimetro manuale

L'opacimetro fa passare un volume noto e costante dei prodotti gassosi della combustione o della gassificazione, attraverso un filtro di carta bianca aspirando il gas campione mediante una pompa manuale o automatica. Il confronto del colore della carta con quelli di una scala di gradazione del grigio che va da 0 a 9 (scala di Bacharach: 0 colore bianco, 9 nero, da 1 a 8 gradazione di grigio), permette di quantificare l'indice di fumosità. Per esempio nel caso di corretto funzionamento di un generatore di calore alimentato a gasolio, l'indice di Bacharach è 2, mentre nel caso di alimentazione a olio combustibile è 6.

Il rilevatore dell'indice di fumosità automatico utilizzato è del tipo con batteria ricaricabile e protocollo di collaudo. Nella pratica registra digitalmente l'indice di fumosità a uno spazio decimale con campionamento costante. La potente retroilluminazione a LED garantisce una buona leggibilità anche in presenza di scarsa illuminazione. Lo strumento si distingue per il menù intuitivo e l'impugnatura ergonomica a pistola con un'elevata precisione grazie al punto di misura riscaldato, escludendo quindi errori di misura dovuti alla condensa. L'interfaccia a infrarossi consente la comunicazione wireless con stampante IrDa, analizzatore di combustione e PC tascabile.



Figura 4 - Utilizzo dell'opacimetro automatico

Nel nostro caso sono state effettuate delle analisi preliminari campionando il gas in 5 prese opportunamente predisposte a valle del gassificatore, a monte del gorgogliatore, a valle dello scrubber, a valle della colonna di riempimento, a valle dell'elettrofiltro.



Figura 5 - Sezione di clean up, sono visibili da sx verso dx le tre colonne del WESP, del DeSox e dello Scrubber

Durante le prove del del 23.09.10 con il gassificatore esercito in fase di combustione, le misure effettuate hanno mostrato indici di fumosità pari a 8 nelle prese 1 e 2 immediatamente a valle del gassificatore, mentre nelle prese a valle dello scrubber si sono riscontrati valori pari a 5.

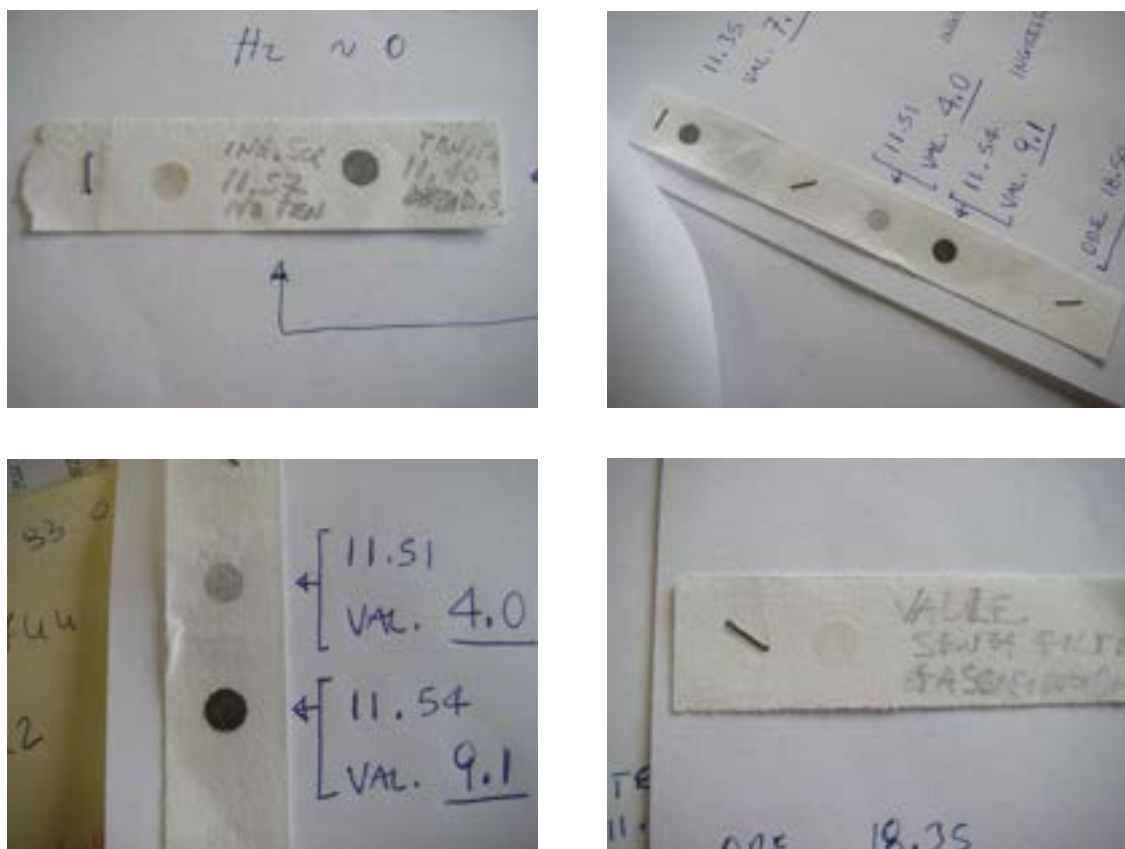


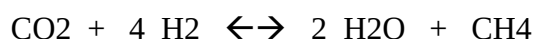
Figura 6 - Esempi di campioni derivati dalle misure con gli opacimetri

Valori decisamente più bassi sono stati rilevati nella serie di prove effettuate in gassificazione che hanno però dato problemi di ripetibilità dovuti al bagnamento del nastro degli opacimetri. A titolo di esempio qualitativo si riportano le immagini dei campioni rilevati.

La metanazione e la reazione di Sabatier

Le tecnologie per la cattura della CO₂ sono oramai ben sviluppate, e la loro introduzione nei cicli per la produzione di energia elettrica è ostacolata solo da considerazioni di carattere prevalentemente economico. E' infatti noto che, indipendentemente dalla tecnologia considerata, cattura post-combustione, cattura pre-combustione o oxy-combustione, il costo della elettricità prodotta cresce considerevolmente rispetto agli impianti senza cattura. Nonostante i maggiori costi, l'adozione di efficienti tecniche per la cattura della CO₂ è indispensabile per la salvaguardia dell'equilibrio ambientale. Parallelamente alla cattura della CO₂, si sono sviluppate le tecnologie per il suo sequestro definitivo in siti geologicamente stabili. Il sequestro geologico della CO₂ è attualmente l'unico rimedio allo stoccaggio delle enormi quantità di gas in gioco. Da qualche tempo, ed in varie parti del mondo, sta crescendo l'interesse attorno alla possibilità di trattare la CO₂ in ambiente riducente per convertirla in metanolo o in metano.

Nonostante la grande stabilità termodinamica della CO₂, che perciò risulta una molecola particolarmente non reattiva, la reazione di idrogenazione porta ad una serie di prodotti: acido formico, formaldeide, CO, metanolo, metano, alcoli ed idrocarburi superiori, in funzione delle diverse condizioni di reazione. Fra tutti i possibili prodotti, la trasformazione in metano, risulta particolarmente conveniente per la possibilità che questo offre di essere utilizzato localmente o facilmente immagazzinato o trasportato; discuteremo quindi la reazione di metanazione che è nota come reazione di Sabatier:



L'applicazione di questa reazione al syngas prodotto dalla gassificazione del carbone, ha il duplice effetto di arricchire il syngas in metano, e di abbattere il contenuto di CO₂ evitando o limitando notevolmente l'impiego sia di sorbenti solidi che di solventi liquidi.

La prima fase dell'attività ha riguardato lo studio della reazione di Sabatier impiegando miscele di solo H₂ e CO₂, sia puri che diluiti con un gas inerte, come l'azoto.

Allestimento dell'apparato sperimentale

L'apparato sperimentale utilizzato nel presente studio è riportato schematicamente nella Figura 1.

I gas di reazione H₂ e CO₂ e l'azoto vengono inviati alla camera di reazione (R) tramite dei flussimetri di massa (MFC). Il reattore è costituito da un tubo di quarzo avente diametro interno di 36 mm e lunghezza di 800 mm. All'interno del reattore è posizionato il catalizzatore, necessario per

la reazione di metanazione, consistente in un “impasto” di nichel e lana di roccia. La quantità di Ni è di 6 g e la lunghezza della zona catalitica è stata variata da 5.5 cm a 17 cm.

All’uscita del reattore, i gas, prodotti di reazione (CH_4 e H_2O), vengono fatti passare in una trappola fredda (T) per condensare l’acqua, mentre il metano con la CO_2 non reagita e l’azoto sono analizzati con un gascromatografo. Il riscaldamento del reattore è assicurato da un forno alimentato elettricamente in grado di raggiungere $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Tutti gli esperimenti sono condotti a pressione atmosferica. I valori dei parametri sperimentali utilizzati nel presente studio sono riassunti nella tabella successiva.

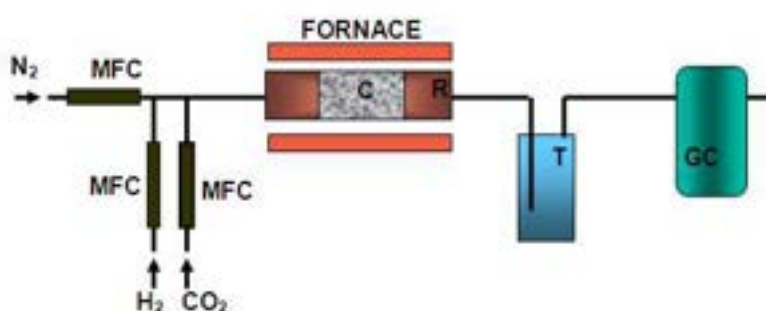


Figura 1 - Schema di massima dell'apparato sperimentale

In un tipico run sperimentale, si porta in temperatura il reattore sotto flusso di N_2 , poi si inviano i gas di reazione nei rapporti desiderati e si lasciano fluire i gas per un tempo sufficiente a raccogliere una apprezzabile quantità di acqua.

Flusso totale (sccm)	28 - 1200
Flusso CO_2 (sccm)	7 - 300
Flusso H_2 (sccm)	21 - 1000
Rapporto CO_2/H_2	1:1 – 1:6
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	25 - 500
Tempo di residenza in zona catalitica (s)	< 1

Tabella 1 - Principali parametri operativi

Contemporaneamente vengono acquisiti ad intervalli regolari i cromatogrammi per la misura del CH_4 e della CO_2 . La misura della quantità di acqua è confrontata con la misura della quantità di

metano e tenendo conto dell'anidride carbonica inviata e della stechiometria della reazione si calcola la resa di conversione CO₂/CH₄ utilizzando la seguente formula:

$$R = n_{CH_4} / n^{CO_2} = \chi_{CH_4} \Phi^{\circ} / n^{CO_2} (1 + 4 \chi_{CH_4})$$

in cui:

R è la resa molare di conversione della CO₂ in CH₄;

n_{CH_4} è il numero di moli di metano prodotte;

χ_{CH_4} è la frazione molare di CH₄ nel gas in ingresso al gascromatografo;

Φ° è il flusso totale di H₂ e CO₂ in ingresso, espresso in moli/min;

n^{CO_2} è il flusso iniziale di CO₂, espresso in moli/min.

Quando non è stato possibile misurare χ_{CH_4} direttamente per gascromatografia, si è misurata l'acqua prodotta nella reazione e si è calcolato $n_{CH_4} = n_{H_2O} / 2$.

Risultati sperimentali

L'equilibrio di Sabatier, nel verso della metanazione è, a temperatura ambiente, una reazione esotermica e spontanea: $\Delta H = -165$ KJ/mole e $\Delta G = -113.5$ KJ/mole. Le variazioni di ΔH e ΔG con la temperatura sono riportate nella figura 2 seguente.

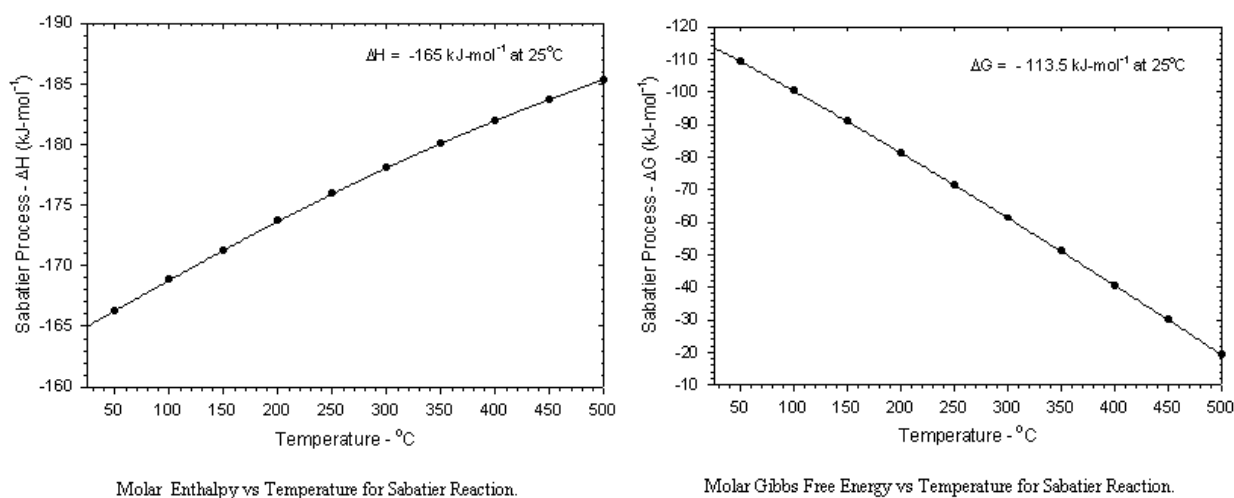


Figura 2 - Andamento dell'entalpia e dell'energia libera al variare della temperatura

L'energia libera di Gibbs diminuisce velocemente con la temperatura, ed oltre i 500 °C diventa positiva rendendo spontanea la reazione opposta a quella di metanazione, cioè il reforming del metano. Nella figura 3 è riportata una semplice simulazione numerica per la pressione totale di 1 bar. Come si vede, partendo da 2 moli di acqua ed 1 mole di metano, già oltre i 300 °C, sono prevalenti i prodotti del reforming su quelli della metanazione.

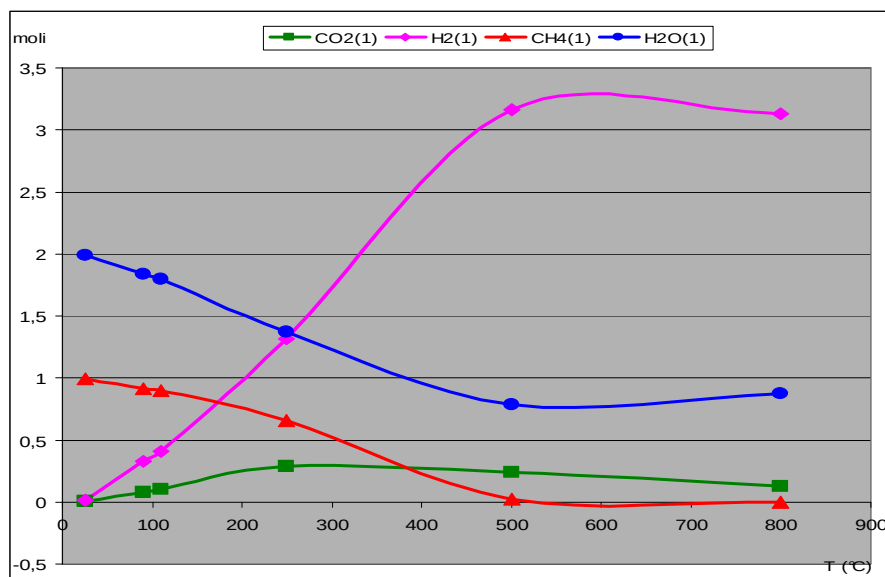


Figura 3 - Variazione della concentrazione dei prodotti attesi al variare della temperatura

Il principale parametro sperimentale è dunque la temperatura. La nostra attività sperimentale è consistita pertanto nel misurare la resa di conversione della CO₂ in CH₄ in funzione della temperatura per miscele di alimentazione a composizione variabile. A causa della notevole barriera cinetica presente nella reazione, è necessario introdurre un catalizzatore che aumenti la velocità della reazione. I catalizzatori comunemente impiegati sono metalli quali Pt e Ni: nel nostro studio è stato usato Ni finemente suddiviso (dimensione media delle particelle 43 nm).

Nella Figura 4, è riportata la resa di metanazione per temperature variabili da 25 °C a 500 °C quando il gas di alimentazione è costituito solo da anidride carbonica ed idrogeno nei rapporti 1:3, 1:4 e 1:5. Come si vede dalla figura, in tutti e tre i casi è presente una sorta di soglia intorno a 200 °C; poi la resa cresce velocemente oltre questo valore di soglia, e raggiunge un valore massimo poco prima dei 300 °C.

Quando il rapporto CO₂/H₂ è 1/4 e 1/5 la resa massima è prossima al 100 %, mentre quando il rapporto CO₂/H₂ è inferiore al valore stechiometrico, la resa massima è di circa il 75 %. In tutti i casi ad un ulteriore aumento della temperatura corrisponde una diminuzione della resa che è tanto più marcata quanto più si è lontani dal rapporto stechiometrico.

Il comportamento osservato è congruo con quanto atteso: all'aumentare della temperatura la metanazione regredisce a favore del reforming. Rispetto all'andamento termodinamico (fig. 3) si

nota la presenza della barriera cinetica che sposta di circa 250 °C la temperatura del massimo di conversione.

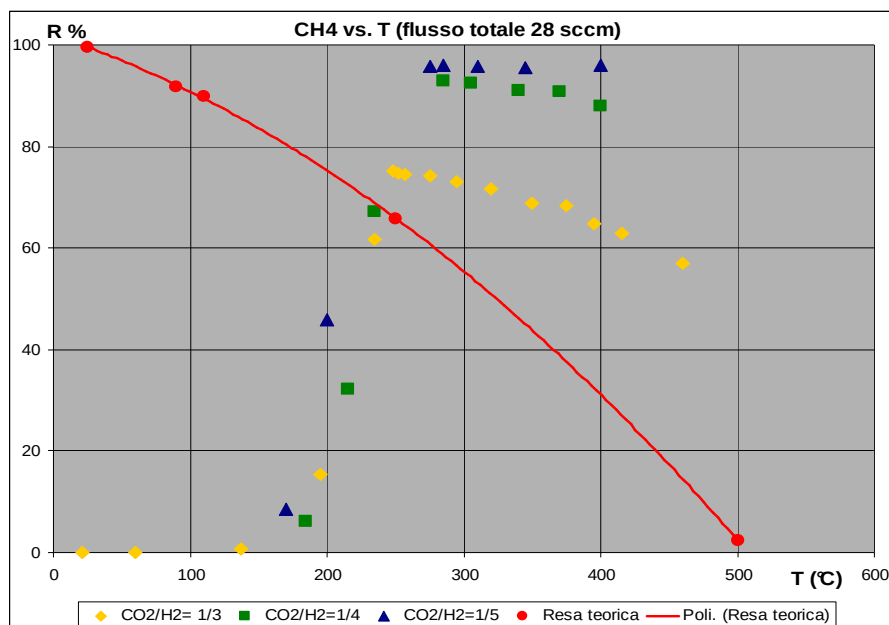


Figura 4 - Resa di metanazione per temperature variabili da 25 °C a 500 °C

I primi risultati sperimentali, ora descritti, dimostrano la semplicità della reazione di metanazione e la possibilità di applicarla al trattamento del syngas. Gli ulteriori sviluppi dell'attività prevedono uno studio più approfondito, con la determinazione dei principali parametri cinetici della reazione; lo studio in condizioni di diluizione dei gas e lo studio dell'effetto dei composti solforati presenti nella miscela gassosa sul catalizzatore.

