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

Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Idrogassificazione del carbone Sulcis per la produzione di metano. Studi preliminari

S. Scaccia, A. Calabrò

Report RdS/2010/43

IDROGASSIFICAZIONE DEL CARBONE SULCIS PER LA PRODUZIONE DI METANO. STUDI PRELIMINARI

S. Scaccia, A. Calabrò

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico
Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA
Area: Produzione e Fonti Energetiche
Tema: Centrali elettriche per la coproduzione di energia elettrica e idrogeno

Responsabile Tema: Antonio Calabrò, ENEA

I. INTRODUZIONE

Gli impianti IGCC (acronimo di ciclo combinato di gassificazione integrata) sono sistemi avanzati per la produzione di idrogeno ed energia elettrica che presentano particolari vantaggi rispetto agli impianti tradizionali basati sulla combustione, quali bassi emissioni di inquinanti (particolato e fumi) nell'atmosfera, flessibilità nella produzione di un combustibile puro (gas di sintesi) e capacità di sequestrare il gas serra CO_2.

L'ENEA (Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile) in collaborazione con diverse università e industrie italiane ha progettato un impianto sperimentale pilota IGCC con gassificazione del carbone, denominato ZECOMIX (acronimo di Zero Emission COal, ZECO), e combinato con cicli avanzati alimentati da un gas di sintesi arricchito in idrogeno (MIXed technology) [1,2]. Tale impianto è in costruzione e in fase di collaudo presso il centro ricerche ENEA della Casaccia (Roma).

L'impianto ZECOMIX comprende principalmente quattro processi: gassificazione, carbonatazione, calcinazione e combustione in una turbina a gas. In particolare, il processo di gassificazione prevede la metanizzazione del combustibile carbone mediante un processo di idrogassificazione.

La reazione di idrogassificazione trasforma il carbone in idrocarburi leggeri (CH_4, C_2H_4) quando viene esposto ad una atmosfera di idrogeno in determinate condizioni di temperatura e pressione. Questa reazione fu osservata per la prima volta nel 1937 [3] e da allora diversi tipi di carboni sono stati studiati [4-6].

La reazione tra idrogeno e carbone:

$$C+2H_2 \rightarrow CH_4 \quad \Delta H_{298K} = -75\ kJ \cdot mol^{-1}$$

è esotermica e alla temperatura richiesta è necessaria una elevata pressione per una adeguata produzione di metano [7]. In generale oltre alla pressione, il tipo di carbone, la sua storia durante il primo trattamento termico e la presenza di impurezze influenzano la velocità della reazione di idrogassificazione.

La reazione di idrogassificazione su scala di laboratorio è stata studiata in condizioni di temperatura e velocità di riscaldamento costanti mediante l'uso di differenti apparecchiature quali analizzatore termogravimetrico, reattori a letto fisso e reattori a caduta libera. Nelle condizioni reali del gassificatore il combustibile grezzo viene portato alle alte temperature mediante riscaldamento rapido: tuttavia la concomitanza di reazioni esotermiche ed endotermiche fa avvenire la conversione in idrocarburi sotto un gradiente di temperatura.

Nel presente lavoro è stata studiata la reazione di idrogassificazione del carbone pirolizzato Sulcis in funzione della pressione di H_2. Un microreattore commerciale della Micromeritics permetteva di operare alla temperatura di 800°C e a pressione di idrogeno fino a 5.0 MPa. Il microreattore è stato accoppiato ad uno spettrometro FTIR per seguire in tempo reale l'evoluzione delle varie specie gassose prodotte durante la reazione di idrogassificazione.

II. PARTE SPERIMENTALE

II.1. CAMPIONI

Il carbone *Sulcis*, proveniente dalla zona del Sulcis, Sardegna, ed un carbone commerciale *Russo*, sono stati macinati in mortaio di agata. Una polvere a granulometria <500 micron è stata ottenuta mediante vagliatura del carbone macinato con setacci di acciaio da 300 mesh. I campioni di polvere sono stati conservati in un essiccatore prima di essere analizzati. I risultati dell'analisi immediata ed elementare per entrambi i carboni sono riportati in Tabella 1(A,B).

Table 1. Analisi immediata ed elementare del carbone Sulcis (A) e del carbone Russo (B).

	Analisi immediata		Umidità	Volatile	Carbone fisso	Ceneri
A		%	1.8	40.1	44.2	13.9
	Analisi elementare		C	H	N	S
		%	58.0	4.4	1.5	6.3
			Umidità	Volatile	Carbone fisso	Ceneri
B		%	1.4	9.0	91.0	6.6
			C	H	N	S
		%	80.9	1.1	1.0	0.6

II.2. APPARECCHIATURE E STRUMENTAZIONE

Forno Tubolare per la produzione di carbone pirolizzato (char) in atmosfera inerte.

Un forno orizzontale riscaldato elettricamente è stato impiegato per preparare campioni di carboni pirolizzati (char). Una quantità nota di campione è stata trasferita in navicella di allumina e introdotta in un tubo di quarzo (250 mm di lunghezza e 30 mm di diametro esterno) con tappo contente tubi in allumina per l'entrata e l'uscita del gas e una termocoppia di tipo K rivestita di un tubo di allumina allocato in vicinanza del campione. Il campione è stato riscaldato alla velocità di 5°C·min^{-1} sotto flusso di N_2 (100 mL min^{-1}) fino alla temperatura prescelta di carbonizzazione (900°C) e tenuto in isoterma per 1 ora. I campioni ottenuti sono stati conservati in essiccatore prima di essere analizzati.

Analizzatore di chemiassorbimento AutoChem 2950 HP

Le prove di idrogassificazione sono state eseguite in un analizzatore di chemiassorbimento AutoChem 2950 HP della Micromeritics.

Analizzatore FTIR

L'uscita del gas dell'AutoChem 2950 HP è stata accoppiato mediante una 'transfer line' in acciaio ad uno spettrometro all'infrarosso con trasformata di Fourier (FTIR) della Varian 640 equipaggiato con cella per gas. Gli spettri sono stati acquisiti in tempo reale nell'intervallo di lunghezza d'onda 4000-400 cm^{-1}. La risoluzione è stata di 0.5 cm^{-1} e la sensibilità 1.5. Le curve di evoluzione dinamica del gas metano è stata costruita come assorbanza alla banda caratteristica di 3015 cm^{-1} in funzione del tempo.

II.3. PROCEDURA SPERIMENTALE

Circa 80 mg di carbone pirolizzato sono stati pesati accuratamente e precisamente in bilancia analitica e trasferiti in un microreattore in acciaio dell'AUTOCHEM 2950 HP. Il microreattore è stato alimentato con idrogeno alla velocità di flusso di 100 $mL \cdot min^{-1}$ e alla pressione di esercizio tra 1.5 e 5.0 MPa. Il microreattore è stato poi inserito in una fornace e riscaldato secondo il seguente programma termico: degassaggio per 5 min in flusso di Ar (100 $mL \cdot min^{-1}$) a temperatura ambiente; riscaldamento a 500°C a 50°C·min^{-1} in flusso di idrogeno (100 $mL \cdot min^{-1}$); riscaldamento a 700°C a 30°C·min^{-1} in flusso di idrogeno (100 $mL \cdot min^{-1}$); riscaldamento a 800°C a 10°C·min^{-1} in flusso di idrogeno (100 $mL \cdot min^{-1}$); isoterma a 800°C in flusso di idrogeno (100 $mL \cdot min^{-1}$) per 1 ora; raffreddamento a temperatura ambiente in flusso di argon (100 $mL \cdot min^{-1}$). Il residuo della reazione di idrogassificazione è stato pesato accuratamente e precisamente in bilancia analitica per il calcolo della conversione del carbone pirolizzato.

III. RISULTATI E DISCUSSIONE

In figura Fig. 1 è mostrato lo spettro IR del gas prodotto durante la reazione di idrogassificazione dei carboni pirolizzati Sulcis e Russo alla temperatura di 800°C e a pressioni di H_2 di 1.5 e 5.0 MPa. Come si può vedere le tracce all'infrarosso presentano le bande caratteristiche del metano a 3016 and 1305 cm^{-1}, accompagnate dalle bande caratteristiche dell'ammoniaca (due bande a 966 e 931 cm^{-1}). L'evoluzione gassosa del metano sembra essere simile alle due pressioni di idrogeno e non è influenzato dal tipo di carbone. La presenza di ammoniaca è dovuta alla reazione di composti a base di azoto contenuti nel carbone pirolizzato con l'idrogeno.

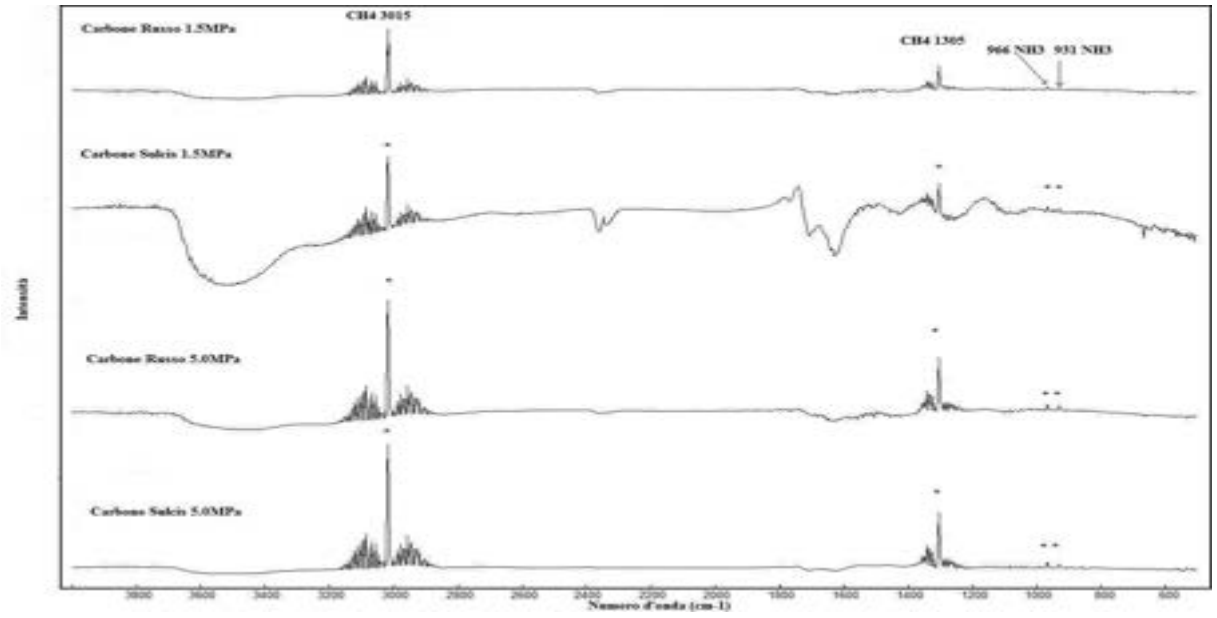

Figura 1. Spettro FTIR del gas prodotto dal carbone pirolizzato Sulcis e Russo durante la reazione di idrogassificazione. Temperatura di reazione 800°C.

In fig. 2 è mostrato l'andamento dell'evoluzione del metano dal carbone pirolizzato Sulcis in funzione del tempo nell'intervallo di temperatura 500-800°C e a pressione di idrogeno di 1.5 e 5.0 MPa. Come si può vedere l'evoluzione di metano inizia a temperatura di 600°C e cresce all'aumentare della temperatura fino a 800°C. Durante l'isoterma a 800°C l'emissione di metano diminuisce rapidamente nel tempo. E' bene notare che un picco nella velocità di evoluzione del metano può essere identificato intorno a 750°C.

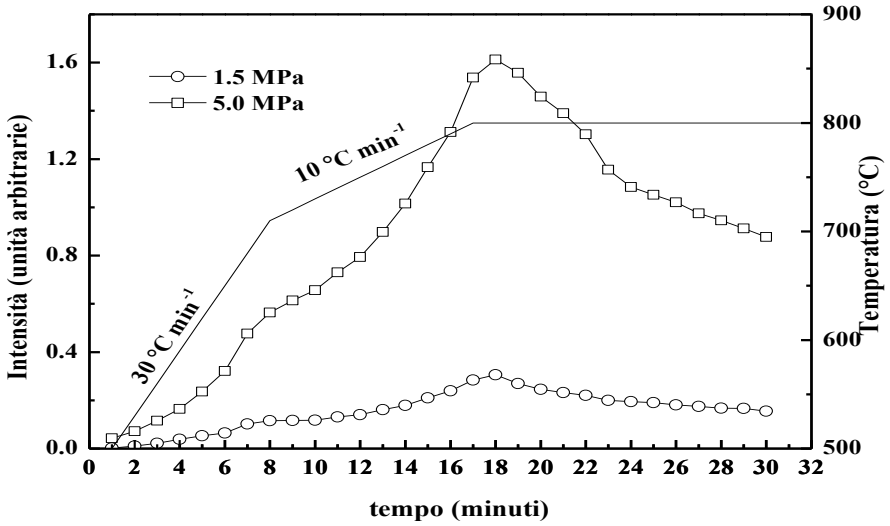

Figura 2.Evoluzione del metano prodotto durante la reazione dell'idrogassificazione del carbone pirolizzato Sulcis a pressione di 1.5 e 5.0 MPa.

In Fig. 3 è riportato la conversione del carbone pirolizzato Sulcis durante la reazione di idrogassificazione in funzione della pressione di idrogeno. Come si può vedere la conversione cresce all'aumentare della pressione di idrogeno per valori alti di pressione. A basse pressioni di idrogeno la conversione è maggiore probabilmente perché il metano si può formare anche a temperature più basse da altre reazioni concomitanti.

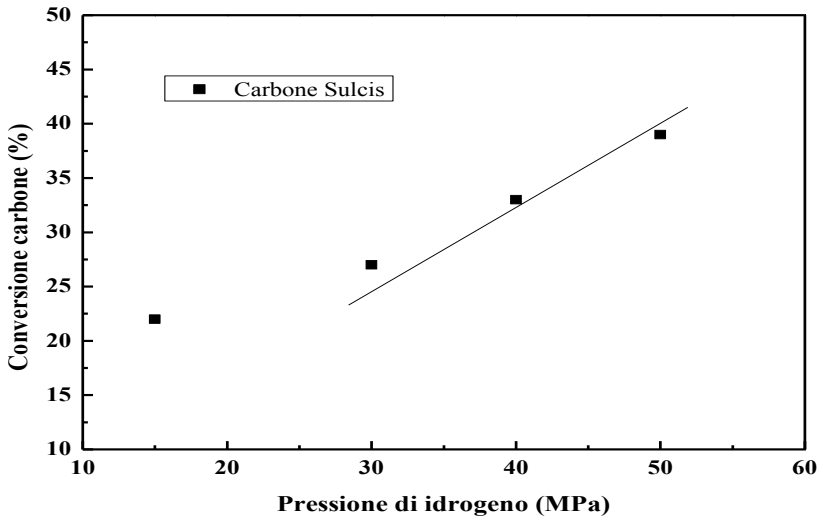

Figura 3. Conversione del carbone pirolizzato Sulcis in funzione della pressione di H_2.

IV. CONCLUSIONI

La reazione di idrogassificazione del carbone pirolizzato Sulcis è stato investigata a T=800°C e a diverse condizioni di pressione di idrogeno. E' stato effettuato un confronto con un carbone commerciale, il carbone Russo. Per entrambi i carboni il principale prodotto della reazione di idrogassificazione è il metano, accompagnato dalla presenza di ammoniaca. La conversione del carbone Sulcis cresce linearmente con l'aumentare della pressione di idrogeno, ad alti valori di pressione di idrogeno. A bassi valori di pressione di idrogeno la conversione è maggiore, probabilmente perché la produzione di metano può provenire da altre reazioni concomitanti.

V. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

[1] Calabrò A., Deiana P., Fiorini P., Girardi G., Stendardo S. (**2008**) '*Possible optimal configurations for the ZECOMIX high efficiency hydrogen and power plant',* Energy, **33**, 952.

[2] Romano M., Lozza G. (**2009**) *'Zecomix: a zero-emissions cola powerplant, based on hydro-gasification, CO_2 capture by calcium looping and semi-closed high temperature steam cycle'*, Energy Procedia, **1**, 1473.

[3] Dent F.J., Blackburn W.M., Millett H.C.(**1937**) *' Investigation of the use of oxygen and high pressure in gasification. Part 2—Synthesis of gaseous hydrocarbons at high pressure'* 41st Report of the Joint Research Committee to the Institution of Gas Engineers, Comm. 167. Trans Instn Gas Engrs, **87**, 231.

[4] Tomita A., Mahajan O.P., Walker J.R. (**1977**)*' Reactivity of heat-treated coals in hydrogen'*, Fuel, **56**, 137.

[5] Anthony D.B., Howard J.B., Hottel H.C., Meissner H.P. (**1976**) *'Rapid devolatilization and hydrogasification of bituminous coal,* Fuel, **55**, 121.

[6] Karcz A., Porada S. (**1996**)*'The influence of coal rank on formation of gaesous hydrocarbons in hydrogasification of coal'* Fuel,**75**, 641.

[7] Moseley F., Paterson D. (**1965**) *'The rapid high temperature hydrogenation of coal chars. Part 1: hydrogen pressures up to 100 atmospheres'* J Inst Fuel, **288**,13.