



Ricerca di Sistema elettrico

Modellazione di tecnologie innovative per la cattura della CO₂ in pre- combustione

Giorgio Cau, Daniele Cocco, Vittorio Tola

MODELLAZIONE DI TECNOLOGIE INNOVATIVE PER LA CATTURA DELLA CO₂ IN PRE- COMBUSTIONE

Giorgio Cau, Daniele Cocco, Vittorio Tola

(Università degli Studi di Cagliari, Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali, DIMCM)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta da combustibili fossili

Obiettivo: Studi sull'utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂

Responsabile del Progetto: ing. Stefano Giammartini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Studi sull'utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*"

Responsabile scientifico ENEA: ing. Paolo Deiana

Responsabile scientifico Sotacarbo: ing. Enrico Maggio

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 MODELLAZIONE E SIMULAZIONE DI IMPIANTI DI GASSIFICAZIONE A LETTO FISSO	7
2.1 PRINCIPALI ASSUNZIONI DEL MODELLO.....	11
2.2 RISULTATI	14
2.3 CONFRONTO CON I DATI SPERIMENTALI.....	28
3 MODELLAZIONE DI SISTEMI DI PURIFICAZIONE DEL SYNGAS E CATTURA DELLA CO ₂	30
3.1 DESCRIZIONE DEL SISTEMA DI PURIFICAZIONE DEL SYNGAS E CATTURA DELLA CO ₂ INTEGRATO CON L'IMPIANTO SOTACARBO.....	30
3.2 PRESTAZIONI DEL SISTEMA DI PURIFICAZIONE DEL SYNGAS E CATTURA DELLA CO ₂	33
3.3 EMISSIONI DI CO ₂ DEL SISTEMA.....	41
3.4 INTEGRAZIONE ENERGETICA DEL SISTEMA	44
4 CONCLUSIONI.....	50
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	52
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	54
BREVE CURRICULUM SCIENTIFICO DELL'UNITÀ DI RICERCA.....	55

Sommario

L'attività di ricerca svolta dal Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali (DIMCM) dell'Università di Cagliari nell'ambito della linea di ricerca dal titolo "Modellazione e simulazione dei processi di gassificazione a letto fisso e dei successivi sistemi di trattamento del syngas" si è articolata su due differenti filoni:

- Modellazione e simulazione dei processi di gassificazione a letto fisso;
- Modellazione dei sistemi di purificazione del syngas e di cattura della CO₂.

Con riferimento alla modellazione e simulazione dei processi di gassificazione a letto fisso, è stato sviluppato un modello zero-dimensionale stazionario utilizzando il codice di calcolo Aspen Plus. Il modello si basa su un precedente modello dedicato alla valutazione delle prestazioni dei gassificatori a letto fisso, che è stato opportunamente perfezionato e finalizzato sia alla valutazione delle prestazioni di piccoli gassificatori a letto fisso up-draft alimentati a carbone, in diverse condizioni operative, che al supporto alla progettazione di attività sperimentali in unità pilota di gassificazione. Il modello è stato specificamente adattato alla valutazione delle prestazioni di entrambi i gassificatori presenti in Sotacarbo (pilota e dimostrativo) al fine anche di supportare la progettazione e l'esecuzione delle campagne sperimentali.

Il modello permette di determinare le prestazioni generali (caratteristiche chimico-fisiche del syngas e bilancio energetico) degli impianti di gassificazione a letto fisso alimentati a carbone o anche a biomasse. Più specificamente è in grado di valutare i bilanci di massa ed energia in ogni zona (o sottoprocesso) del gassificatore e le principali caratteristiche del syngas prodotto dal processo di gassificazione (composizione, portata massica, temperatura, potere calorifico, ecc), noti i principali parametri operativi, quali temperature di gassificazione, rapporti acqua/carbone, rapporti ossidante/carbone, grado di conversione del carbonio, composizione dei gas volatili, composizione del combustibile primario e dell'ossidante, ecc..

Il modello sviluppato è stato utilizzato per valutare le prestazioni del gassificatore pilota Sotacarbo e potrà essere utilizzato in futuro per la previsione delle prestazioni del gassificatore dimostrativo presente presso il Centro Ricerche Sotacarbo. Dal confronto dei risultati ottenuti attraverso il modello con i dati sperimentali si evince come il modello replichi in maniera puntuale le prestazioni del gassificatore, quando alimentato con carboni altamente reattivi, come, ad esempio ligniti o carboni sub-bituminosi. Al momento, tuttavia, non sono ancora disponibili sufficienti dati sperimentali per la validazione del modello con riferimento al gassificatore dimostrativo.

La seconda attività ha riguardato la modellazione dei sistemi di purificazione del syngas e di cattura della CO₂ presenti a valle del gassificatore pilota di piccola taglia, con l'obiettivo di ottimizzarne l'integrazione con l'impianto di gassificazione nel suo complesso. Il sistema di purificazione del syngas e di cattura della CO₂ include: un compressore, un riscaldatore elettrico, un processo di desolforazione a caldo, un sistema di shift conversion, un sistema di rimozione della CO₂ e una sezione di produzione dell'idrogeno. Nel corso della ricerca sono stati analizzati con maggior dettaglio il processo di shift conversion dell'ossido di carbonio e il processo di rimozione della CO₂ con solventi amminici. La trasformazione di shift del CO avviene in due stadi in reattori distinti, operanti uno ad alta temperatura e uno a bassa temperatura, separati da uno scambiatore di calore per il raffreddamento intermedio del gas. Il processo di cattura post-combustione della CO₂ è basato su una miscela di acqua e monoetanolamina (MEA), che, in una colonna di assorbimento, separa la CO₂ dal syngas. All'uscita dalla sezione di rimozione della CO₂ si ottiene un syngas ricco di idrogeno da inviare alla sezione di produzione dell'idrogeno.

Obiettivo primario di questa attività di ricerca è l'ottimizzazione delle interazioni di energia e di materia tra le varie sezioni della linea di purificazione, al fine di incrementare le prestazioni dell'impianto nel suo complesso. L'analisi della sezione di shift-conversion ha permesso di valutare, in particolare, l'influenza dei principali parametri operativi (temperatura, pressione, rapporto molare vapore/CO) sulle prestazioni dei reattori, con riferimento alle differenti caratteristiche del syngas prodotto nel gassificatore in funzione del tipo di carbone e dei principali parametri operativi del gassificatore. Con riferimento al processo di cattura della CO₂, l'attività di ricerca, oltre all'ottimizzazione delle interazioni energetiche tra la sezione di cattura della CO₂ e il resto dell'impianto, ha riguardato anche la valutazione della fattibilità dell'introduzione di un sistema di rigenerazione delle ammine, attualmente non presente nell'impianto di gassificazione.

1 Introduzione

La gassificazione del carbone è un'opzione sempre più attraente sia per la produzione di energia che per la produzione di idrogeno, metanolo, dimetiletere e altre sostanze chimiche di interesse per il settore industriale ed energetico in particolare. In futuro, i processi di gassificazione del carbone integrati con sistemi di conversione dell'energia ad alta efficienza, quali cicli combinati basati su turbine a gas di ultima generazione e celle a combustibile ad alta temperatura, permetteranno di ottenere rendimenti del 50-55% [1]. Altre tecnologie pulite del carbone (Clean Coal Technologies, CCT), quali, ad esempio, impianti di combustione a letto fluido (FBC) sono oggi disponibili, ma la gassificazione del carbone, soprattutto se integrata con centrali a ciclo combinato (IGCC) e sistemi di cattura e stoccaggio del carbonio (CCS) è, per diverse applicazioni specifiche, la più attraente [2]. Per ragioni tecniche ed economiche, gli impianti IGCC sono attualmente utilizzati soprattutto per la produzione di energia su larga scala (400-600 MW), e permettono già di raggiungere un rendimento del 43-46%, con bassissime emissioni inquinanti. Negli ultimi anni le attività di ricerca e sviluppo nel campo della gassificazione si sono concentrate, tra l'altro, sulle applicazioni di piccole e medie dimensioni, basate, principalmente, su impianti di gassificazione a letto fisso alimentati con aria, o con aria arricchita in ossigeno, in luogo di ossigeno puro [3-5]. I gassificatori a letto fisso rappresentano infatti un'opzione molto interessante per la produzione distribuita di energia elettrica e termica.

Tra processi di gassificazione a letto fisso, i gassificatori up-draft presentano i vantaggi di alta affidabilità, alta efficienza, basse emissioni specifiche e flessibilità sul combustibile in ingresso, ma in genere producono un gas di sintesi con un elevato contenuto di tar [6]. Inoltre, i gassificatori alimentati ad aria sono più semplici ed affidabili dei gassificatori alimentati ad ossigeno, specialmente nelle applicazioni di piccola scala [7].

Al fine di poter valutare accuratamente le prestazioni dei processi di gassificazione a letto fisso, negli anni, è stato necessario sviluppare una accurata modellistica. Dagli anni '70 del secolo scorso, diversi modelli sono stati sviluppati per lo studio dei gassificatori a letto fisso. I primi modelli erano zero-dimensionali [8-10] o mono-dimensionali [11-12], e consideravano lo stato stazionario [13-14] o transitorio [15-16]. Alcuni di questi modelli sono omogenei [9, 17], altri eterogenei [11-12], ovvero presentano una temperatura diversa tra la fase solida e quella gassosa. Una descrizione dettagliata e completa di questi modelli è riassunta da Hobbs e altri [18]. Durante gli anni '90, sono stati sviluppati modelli di gassificatore a letto fisso più complessi. A partire dal modello MBED-1 sviluppato da Hobbs [19], Radulovic ha sviluppato il modello FBED-1 [20-21] che comprende un sotto-modello di devolatilizzazione avanzato. Questo modello è stato successivamente modificato e migliorato da Monazam e Shadle [22]. Modelli più recenti sono stati sviluppati da Morea-Taha [23], Brundu [24-25], Grana [26], De Souza-Santos [27] e Kulkarni e Ganguli [28]. Negli ultimi anni sono stati sviluppati modelli CFD più complessi per la valutazione delle prestazioni di gassificatori a letto fisso, per esempio, da Murgia e altri [29], Rogel e Aguilon [30], e Yang ed altri [31].

In questo contesto, il Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali (DIMCM) dell'Università di Cagliari ha sviluppato un modello di simulazione zero-dimensionale allo stato stazionario (implementato utilizzando il codice di calcolo Aspen Plus, finalizzato alla valutazione delle prestazioni generali (caratteristiche chimico-fisiche del syngas e bilancio energetico) degli impianti di gassificazione a letto fisso alimentati a carbone o anche a biomasse. In particolare il modello può essere utilizzato anche per valutare le prestazioni di piccoli gassificatori a letto fisso up-draft alimentati a carbone in diverse condizioni operative e al supporto alla progettazione di attività sperimentali in unità pilota di gassificazione. Più specificamente il modello è in grado di valutare i bilanci di massa ed energia in ogni zona (o sottoprocesso) del gassificatore e le principali caratteristiche del syngas prodotto dal processo di gassificazione (composizione, portata massica, temperatura, potere calorifico, ecc), allorché siano noti i principali parametri operativi, quali temperature di gassificazione, rapporti acqua/carbone, rapporti ossidante/carbone, grado di conversione del carbonio, composizione dei gas volatili, la composizione del combustibile primario e dell'ossidante, ecc.

Il modello sviluppato prevede il calcolo delle prestazioni del gassificatore in condizioni di equilibrio termodinamico. I modelli di equilibrio sono in grado di prevedere con buona precisione le prestazioni di gassificatori a letto fluido e a letto trascinato, poiché la temperatura è uniforme all'interno del reattore [32-34]. Al contrario, se applicati a gassificatori a letto fisso, i modelli di equilibrio termodinamico presentano delle difficoltà a prevedere accuratamente le prestazioni dei processi di gassificazione e la composizione del syngas. Infatti la temperatura all'interno del gassificatore non è uniforme e il processo globale di gassificazione è assai complesso [35-37]. L'ipotesi di equilibrio termodinamico è accettabile solo se il processo di gassificazione avviene ad una prefissata temperatura e se il tempo di residenza dei reagenti all'interno del gassificatore è superiore al tempo di reazione. Nei gassificatori a letto fisso le temperature a cui avvengono i processi di essiccazione, devolatilizzazione e pirolisi, nella parte alta del gassificatore sono inferiori alla temperatura di equilibrio nella zona di gassificazione ed inoltre l'umidità e i volatili vengono rilasciati prima di raggiungere la suddetta zona di gassificazione. Pertanto il processo deve essere suddiviso in diversi sottoprocessi che si sviluppano in zone contigue: l'essiccazione del carbone, la devolatilizzazione, la pirolisi, la gassificazione in senso stretto e la combustione. Ognuno di questi sottoprocessi coinvolge reazioni eterogenee (fase solida – fase gassosa) e omogenee (fase gassosa), con un gran numero di prodotti intermedi e finali ed è caratterizzata da una sua temperatura caratteristica. Inoltre, i processi di gassificazione sono influenzati anche dalla cinetica di reazione e dagli effetti fluidodinamici come, ad esempio, i gradienti di temperatura e concentrazione, i quali, a loro volta, sono legati alle caratteristiche del reattore e alla tecnologia di riferimento del gassificatore utilizzato. Il modello di calcolo pertanto schematizza il gassificatore, in termini generali, come un insieme di sezioni contigue, secondo una semplice struttura modulare. In particolare saranno presenti le sezioni di: preparazione del combustibile, preriscaldamento ed essiccazione, devolatilizzazione, gassificazione e combustione, preriscaldamento del vapore e dell'ossidante.

Nell'ottica dell'utilizzo degli impianti di gassificazione del carbone sia per la produzione di energia pulita che per la produzione di idrogeno e altre sostanze chimiche, risulta necessario integrare i processi di gassificazione con sistemi di purificazione del syngas e, eventualmente, anche con sistemi di cattura e stoccaggio del carbonio (CCS). In questo contesto, il Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali (DIMCM) dell'Università di Cagliari ha sviluppato dei modelli di simulazione in grado di valutare le prestazioni dei sistemi di purificazione del syngas e di cattura della CO₂ presenti a valle del gassificatore pilota di piccola taglia, con l'obiettivo di ottimizzarne l'integrazione con l'impianto di gassificazione nel suo complesso.

I sistemi di purificazione del syngas e di cattura della CO₂ si basano, principalmente, sul processo di shift conversion dell'ossido di carbonio e sul processo di rimozione della CO₂ con solventi amminici. La trasformazione di shift del CO avviene, tipicamente, in due stadi in reattori distinti, operanti uno ad alta temperatura ed uno a bassa temperatura, separati da uno scambiatore di calore per il raffreddamento intermedio del gas [38]. All'interno dei reattori il CO reagisce con vapore acqueo formando un gas ricco di CO₂ e H₂ che viene successivamente inviato alla sezione di rimozione della CO₂. Il processo di cattura post-combustione della CO₂ è basato su una miscela di acqua e monoetanolamina (MEA), che, in una colonna di assorbimento, separa la CO₂ dal syngas [39]. All'uscita dalla sezione di rimozione della CO₂ si ottiene un syngas ricco di idrogeno.

In questo contesto risulta obiettivo prioritario dei sistemi integrati gassificatore – sezioni di purificazione e cattura l'ottimizzazione delle interazioni sia di energia che di materia tra le sezioni componenti l'impianto, al fine di incrementare le prestazioni dell'impianto di gassificazione nel suo complesso.

2 Modellazione e simulazione di impianti di gassificazione a letto fisso

Un modello di simulazione zero-dimensionale allo stato stazionario che permetta di rappresentare con efficacia i processi di gassificazione a letto fisso e che sia in grado di prevedere le prestazioni degli stessi processi è stato sviluppato nel corso degli ultimi anni presso il Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali (DIMCM) dell'Università di Cagliari attraverso il software commerciale Aspen Plus®. In questa ricerca il modello precedentemente sviluppato è stato ulteriormente perfezionato ed è stato finalizzato alla valutazione delle prestazioni di piccoli gassificatori a letto fisso up-draft alimentati a carbone e/o a biomasse, in diverse condizioni operative e al supporto alla progettazione di attività sperimentali in unità pilota di gassificazione. In particolare, il modello è stato adattato alla valutazione delle prestazioni di entrambi i gassificatori presenti in Sotacarbo (pilota e dimostrativo) al fine anche di supportare la progettazione e l'esecuzione delle campagne sperimentali. La sua utilità si evidenzia, infatti, in modo particolare nelle applicazioni alla previsione delle prestazioni del gassificatore. Attraverso il perfezionamento del modello si permette di rappresentare con maggiore efficacia l'impianto di gassificazione a letto fisso, superando alcune ipotesi semplificative sui bilanci di massa e di energia all'interno del gassificatore e determinando, in maniera maggiormente accurata, ancorché approssimata, la temperatura media nella zona di gassificazione. Il modello permette una valutazione più accurata delle proprietà chimiche e fisiche sia del carbone che del gas di sintesi all'interno del gassificatore e delle interazioni tra il carbone e il gas di sintesi che fluisce controcorrente. Esso determina la composizione del syngas così come i bilanci di massa ed energia del gassificatore, imponendo i principali flussi in ingresso e i parametri di funzionamento. Il modello calcola la temperatura media della zona di gassificazione e di combustione in funzione sia del rapporto massico vapore/carbone che del rapporto ossidante/carbone, della composizione del carbone e della temperatura dei flussi principali in ingresso (carbone, vapore e ossidanti). Il modello fornisce anche una valutazione accurata delle caratteristiche termodinamiche del syngas e delle ceneri in uscita dal gassificatore. In particolare la temperatura di uscita del syngas è calcolata considerando i processi di trasferimento di calore in controcorrente tra syngas e il carbone all'interno delle diverse sezioni del gassificatore. La temperatura del syngas è calcolata dal modello lungo le diverse sezioni (fittizie) del gassificatore imponendo una differenza di temperatura minima adeguata tra le fasi gassosa e solida. In particolare in questa ricerca una differenza minima pari almeno a 100 °C è stata convenzionalmente assunta. Per valutare correttamente le prestazioni del processo di gassificazione il modello richiede di caratterizzare accuratamente anche la composizione della frazione volatile del carbone. Infatti, tipicamente, il 30-50% della massa di carbone può essere perso per devolatilizzazione. Nei gassificatori a letto fisso i prodotti della devolatilizzazione una volta rilasciati dal carbone nella zona superiore del gassificatore non prendono parte alle reazioni di gassificazione e combustione che avvengono nella zona inferiore del gassificatore, ma fuoriescono dalla sommità del reattore, miscelati al syngas fluente in controcorrente rispetto al carbone. Di conseguenza, la composizione del syngas in uscita è fortemente dipendente dalla composizione della materia volatile. Nel modello sviluppato, si impone che il processo di devolatilizzazione si verifichi istantaneamente e che, pertanto, la composizione del gas devolatilizzato sia pari alla composizione dei volatili, senza tenere in conto ulteriori reazioni che possano avvenire all'interno del gassificatore. Per i gassificatori a letto fisso questa ipotesi è giustificata poiché il tempo di residenza del carbone risulta essere piuttosto grande rispetto al tempo necessario per il processo di devolatilizzazione. Il modello calcola la composizione dei gas volatili, in termini di CO, CO₂, H₂ e CH₄, attraverso un bilancio di massa, imponendo una composizione della materia volatile in termini di tar, acqua e gas volatili. Il carbonio fisso (fixed carbon, FC), che rappresenta il residuo organico che rimane dopo la sottrazione di umidità, sostanze volatili e ceneri, determinato mediante una analisi approssimata, può contenere, oltre al carbonio, piccole quantità (parti per migliaia) di idrogeno, ossigeno e azoto, e circa la metà dello zolfo totale contenuto nel carbone. Convenzionalmente, il modello assume che il carbonio fisso non contenga ossigeno e idrogeno (che si presume sia completamente contenuto nella materia volatile), mentre l'azoto e zolfo si assumono completamente compresi nel carbonio fisso. Partendo da queste ipotesi e imponendo un appropriato rapporto molare CO/CO₂ nei gas da volatili, il bilancio di massa permette di definire una composizione dei gas da volatili affidabile.

Relativamente al tar, una porzione di esso lascia il reattore insieme con il syngas prodotto, mentre la restante partecipa al processo di combustione e gassificazione. Per simulare questo fenomeno, il modello considera il ricircolo di una porzione di tar prodotto nella zona di gassificazione.

Il modello sviluppato in ambiente ASPEN considera il carbone come solido non convenzionale (NCPSD, non convenzionale con distribuzione granulometrica) in quanto composto da un numero di elementi chimici mescolati in un solido che non è presente nel database del software Aspen Plus. Il carbone è caratterizzato dall'analisi elementare e dall'analisi approssimata e dalla distribuzione delle dimensioni delle particelle. Il modello richiede anche di specificare i metodi di calcolo dell'entalpia e della densità per determinare il potere calorifico inferiore del carbone (PCI), l'energia di formazione e la capacità termica. Per queste ragioni le composizioni della materia volatile (acqua, anidride carbonica, idrogeno, monossido di carbonio, metano, tar, ecc), char (carbonio, zolfo, azoto, ecc) e ceneri (SiO_2 , Fe_2O_3 , SO_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , K_2O , Na_2O , P_2O_5 , etc.) devono essere conosciute.

Il modello sviluppato prevede il calcolo delle prestazioni del gassificatore in condizioni di equilibrio termodinamico, ipotesi che è accettabile solo se il processo di gassificazione avviene ad una prefissata temperatura e se il tempo di reazione è minore del tempo di stazionamento del carbone nel gassificatore. Poiché nei gassificatori a letto fisso le temperature a cui avvengono i processi di essiccazione, devolatilizzazione e pirolisi, nella parte alta del gassificatore sono inferiori alla temperatura di equilibrio nella zona di gassificazione ed inoltre l'umidità e i volatili vengono rilasciati prima di raggiungere la suddetta zona di gassificazione, risulta necessario suddividere il gassificatore in differenti zone, ognuna delle quali caratterizzata da una sua temperatura caratteristica. Il modello di calcolo pertanto schematizza il gassificatore, in termini generali, come un insieme di sezioni contigue, secondo una semplice struttura modulare. In particolare saranno presenti le sezioni di: preparazione del combustibile, preriscaldamento ed essiccazione, devolatilizzazione, gassificazione e combustione, preriscaldamento del vapore e dell'ossidante. Nella figura 2.1 il processo di gassificazione a letto fisso è schematizzato nei blocchi sopra descritti: essiccazione del carbone, devolatilizzazione del carbone, gassificazione e combustione del char, preriscaldamento del vapore e dell'ossidante. Il modello ipotizza che i blocchi operino alla stessa pressione, trascurando così le perdite di carico all'interno del reattore di gassificazione.

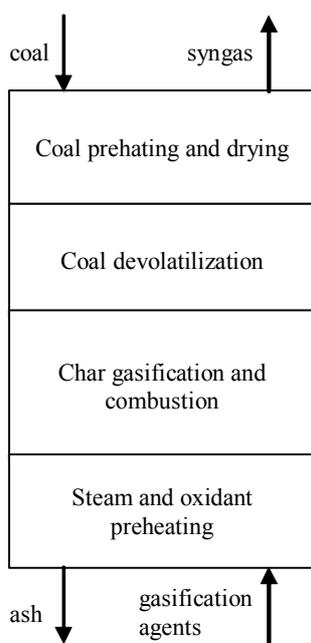


Figura 2.1 Schema esemplificativo a blocchi di un processo di gassificazione a letto fisso

Una rappresentazione estremamente semplificata del processo di gassificazione basato sul gassificatore a letto fisso realizzato con il software ASPEN Plus è riportato nella figura 2.2, che mostra i principali moduli di processo (reali o fittizi) e gli inerenti flussi di materia. Gli ingressi del gassificatore sono rappresentati dai flussi di carbone, vapore e aria, mentre le uscite sono costituite dai flussi di syngas, di ceneri e di carbone non gassificato. Il gassificatore presenta inoltre in uscita un flusso di energia relativo all'energia termica asportata dall'acqua di raffreddamento della camicia, comprensiva anche delle eventuali altre perdite di calore verso l'esterno. Va precisato che il modello Aspen Plus sviluppato è molto più complesso di quanto mostrato nella figura 2.2.

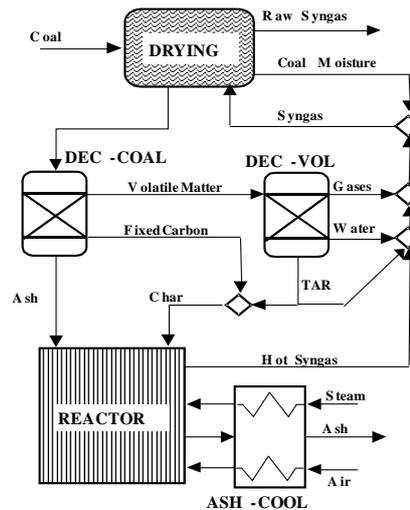


Figura 2.2 Schema semplificato del modello di gassificazione Aspen-Plus

La Figura 2.3 mostra l'effettivo sviluppo del processo di gassificazione realizzato con il codice ASPEN, e fornisce un'idea della sua complessità.

In una prima sezione, zona di preparazione del combustibile (non mostrata negli schemi semplificati riportati nelle figure 2.1 e 2.2) il carbone viene macinato, quando necessario, e, se richiesto, pressurizzato da un flusso di azoto prima di essere introdotto all'interno del gassificatore. La sezione di preparazione e introduzione del carbone si trova nella parte superiore del gassificatore. In seguito alla sua introduzione il carbone viene preriscaldato tramite uno scambiatore in controcorrente con il syngas caldo proveniente dalla sezione di gassificazione nella zona inferiore del gassificatore e subisce il processo di essiccazione con conseguente perdita dell'umidità contenuta al suo interno. Nel modello l'energia termica richiesta per il processo di essiccazione del carbone è fornita attraverso uno scambiatore di calore fittizio (DRYING). Il vapore che viene rilasciato dalla sezione di essiccazione del carbone è mescolato con il syngas caldo che viene pertanto caratterizzato da un elevato contenuto di umidità, tipico dei gassificatori a letto fisso.

La simulazione dei processi di gassificazione con il software Aspen Plus richiede che il carbone essiccato, venga decomposto nei tre restanti costituenti dell'analisi approssimata: carbonio fisso, materia volatile e ceneri. Il processo di decomposizione del carbone nei tre costituenti viene simulato nel modello attraverso il reattore DEC-COAL. I componenti della decomposizione (tranne ovviamente l'acqua residua) restano ancora solidi di tipo non convenzionale (NCPSPD "Non Conventional Particle Size Distribution") in quanto costituiti da più elementi chimici raggruppati in un solido non presente nel database di ASPEN.

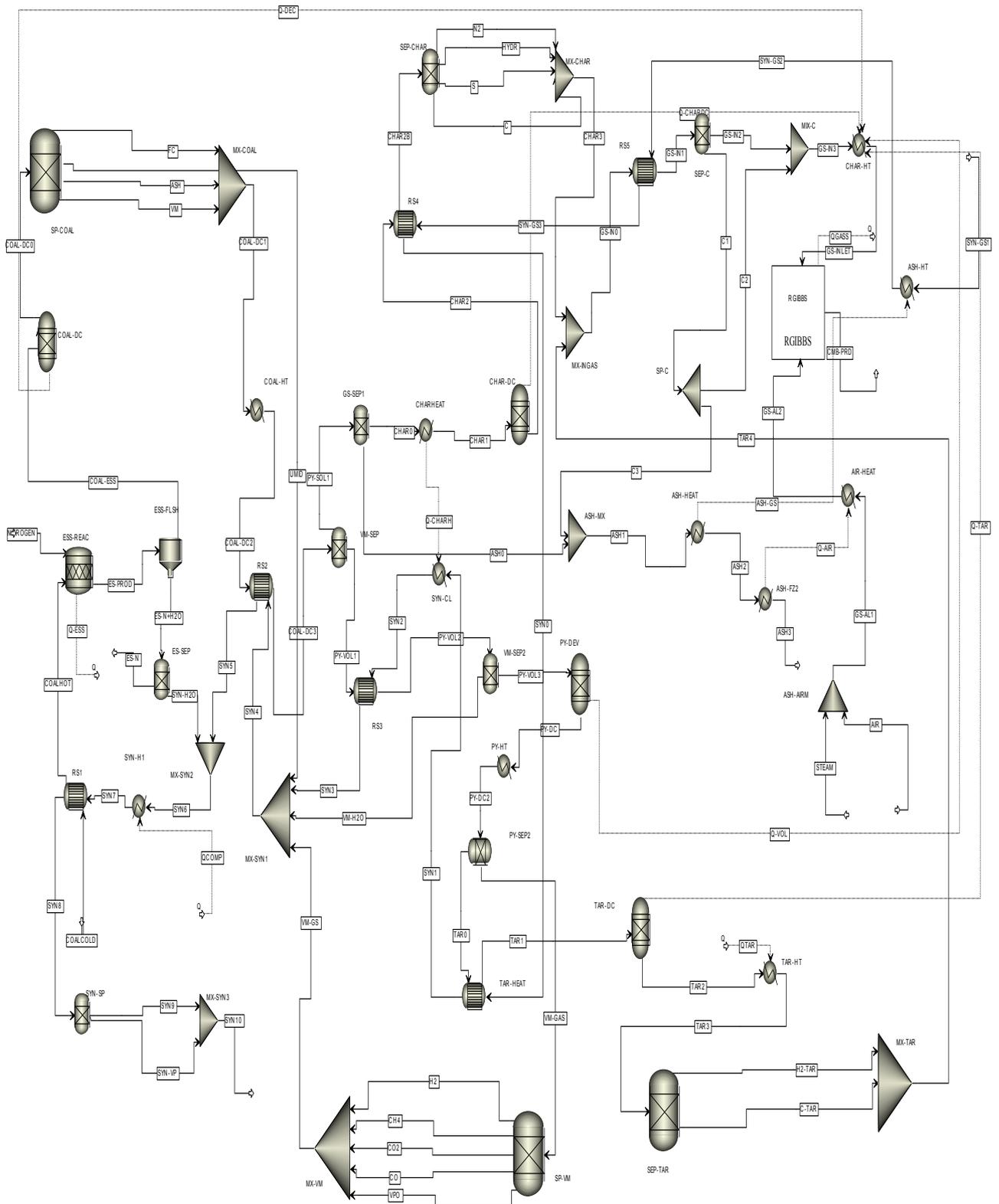


Figura 2.3 Schema effettivo del modello di gassificazione Aspen-Plus

Essi necessitano, come già il carbone, di essere caratterizzati sia attraverso la definizione dei componenti delle diverse analisi caratteristiche: elementare, immediata e dello zolfo, sia tramite i metodi di calcolo per l'entalpia e la densità, che permettono di calcolare il potere calorifico, l'energia di formazione e la capacità termica. Nelle sezioni di preriscaldamento e decomposizione del carbone, a causa delle elevate differenze di temperatura tra il syngas e il carbone, può avvenire senza problemi il progressivo riscaldamento del carbone fino ad una temperatura intorno a 400 °C, alla quale convenzionalmente è stato assunto abbia luogo la separazione delle diverse componenti immediate. Una volta decomposto nelle sue parti costituenti il carbone rilascia la materia volatile per formare un altro solido non convenzionale composto solamente da carbonio fisso e ceneri. In un ulteriore modulo (denominato DEC-VOL) la materia volatile, ulteriormente riscaldata dal syngas caldo proveniente dalla sezione di gassificazione, è ulteriormente decomposta in gas da volatili, vapore acqueo e tar. Il vapore acqueo e i gas da volatili rilasciati dalla materia volatile, e anche l'umidità proveniente dal processo di essiccazione del carbone, sono mescolati con il syngas proveniente dalla zona di gassificazione che pertanto in questa sezione subisce una repentina diminuzione di temperatura dovuta al mescolamento.

Al contrario il tar, a sua volta scomposto in una miscela di carbonio e idrogeno secondo rapporti stabiliti sulla base di dati sperimentali o di letteratura, viene mescolato al carbonio fisso, precedentemente preriscaldato (MX-CHAR) per formare, a partire dalle specie elementari (carbonio, idrogeno, ossigeno, azoto e zolfo), il cosiddetto char, che alimenta la sezione di gassificazione. Carbonio fisso e tar sono riscaldati dal syngas caldo e il processo di riscaldamento viene simulato attraverso scambiatori fittizi. Il riscaldamento del carbonio fisso e del tar avviene, imponendo una corretta differenza minima di temperatura, in diversi processi in serie, simulati mediante scambiatori fittizi che nello schema semplificato sono schematizzati attraverso l'unico scambiatore MX-CHAR. In ingresso alla sezione di gassificazione è presente anche una miscela di vapore e aria, (STEAM e OXYDANT) che viene opportunamente preriscaldato attraverso il raffreddamento delle ceneri (e della frazione di carbonio non gassificata), raffreddate fino ad una temperatura definibile secondo dati di esercizio. La simulazione dei processi di gassificazione e combustione con il modello sviluppato richiede l'utilizzo di un reattore (REACTOR), alimentato dal char e dagli agenti gassificanti (vapore acqueo e aria), che vengono preriscaldati dalle ceneri (ASH-COOL). Il reattore REACTOR ha il ruolo più critico del modello in quanto in esso avvengono le reazioni di combustione che producono il calore necessario al sostentamento delle reazioni endotermiche di gassificazione (all'interno del reattore) e di pirolisi, tramite la produzione di un syngas a temperatura sufficientemente elevata da sostenere la devolatilizzazione. La temperatura nella sezione di gassificazione è determinata attraverso un bilancio energetico ed è pertanto funzione delle portate di vapore e ossidante e della portata e composizione del char. Inoltre le perdite di energia verso l'esterno possono essere calcolate tenendo conto delle perdite termiche per la non adiabaticità del reattore oppure dell'energia termica asportata dall'acqua di raffreddamento della camicia del reattore. Nel blocco REACTOR, i bilanci di massa di gassificazione ed energia sono risolti valutando l'equilibrio termodinamico e minimizzando l'energia libera di Gibbs considerando le seguenti specie chimica: CO, CO₂, H₂O, H₂, O₂, N₂, CH₄, H₂S, COS, NH₃ e Ar. Se necessario, Aspen Plus è dotato di una libreria ricca di migliaia di specie chimiche e pertanto è possibile aggiungerne altre.

2.1 Principali assunzioni del modello

Nella presente ricerca è stata studiata l'influenza dei principali parametri di processo (temperatura e pressione del vapore, rapporto vapore acqueo/carbone e rapporto massico aria/carbone, perdite di energia termica, frazione di conversione di carbonio, etc.) sulle prestazioni del gassificatore. Le analisi sono state effettuate considerando come combustibile in ingresso al gassificatore una lignite della Alaska (Usibelli). Tra tutti i combustibili testati nel gassificatore Sotacarbo, il carbone Usibelli si è dimostrato essere il carbone che garantisce le migliori prestazioni grazie alla elevata reattività.

La Tabella 2.1 riporta le principali caratteristiche del carbone Usibelli. In particolare, l'analisi approssimata, l'analisi elementare e il potere calorifico inferiore sono stati determinati nei laboratori Sotacarbo attraverso

una procedura che rispetta gli standard internazionali. Rispetto ad altri carboni dello stesso rango, il carbone Usibelli presenta un elevato contenuto di sostanze volatili ed un minore potere calorifico inferiore.

Tabella 2.1. Caratteristiche del carbone

	standard	valore
Analisi approssimata (% in massa)		
Carbonio fisso	ASTM D 5142-04	65,66
Materia volatile	ASTM D 5142-04	3,64
Ceneri	ASTM D 5142-04	7,00
Umidità	ASTM D 5142-04	14,40
Analisi elementare (% in massa)		
C	ASTM D 5373-02	48,56
H	ASTM D 5373-02	5,96
N	ASTM D 5373-02	0,50
S	ASTM D 4293-05	0,18
O	Per differenza	17,14
Ceneri	ASTM D 5142-04	10,02
Umidità	ASTM D 5142-04	17,64
Analisi termica (MJ/kg)		
Potere calorifico inferiore		19,95

Come detto, il modello di simulazione sviluppato attraverso il modello ASPEN richiede i seguenti dati di input:

- (i) analisi approssimata (carbonio fisso, materia volatile, umidità e ceneri) e analisi elementare (carbonio, idrogeno, zolfo, azoto, ossigeno, umidità e ceneri) del carbone;
- (ii) potere calorifico inferiore del carbone;
- (iii) composizione della materia volatile (acqua, tar e gas da volatili) e composizione dei gas da volatili (monossido di carbonio, biossido di carbonio, idrogeno e metano);
- (iv) pressione, temperatura e composizione dell'ossidante, e rapporto massico ossidante/carbone;
- (v) pressione e temperatura del vapore, rapporto massico vapore/carbone;
- (vi) perdite di energia termica;
- (vii) frazione di conversione del carbonio;
- (viii) temperatura delle ceneri in uscita dal gassificatore;
- (ix) frazione di tar e di ceneri rilasciata con il syngas;
- (x) percentuale di ossigeno non reagito durante il processo di gassificazione e combustione.

Per quanto riguarda la composizione della materia volatile e dei gas volatili, non sono disponibili per il carbone Usibelli dati specifici, pertanto la composizione della materia volatile riportata in Tabella 2.2 è ipotizzata e mentre la composizione dei gas da volatili riportata nella Tabella 2.3 è calcolata attraverso il modello di devolatizzazione precedentemente presentato. I dati riportati in letteratura per carboni di basso rango simili all'Usibelli mostrano comunque percentuali di tar e vapore acqueo nella materia volatile compresi tra il 15% e il 20%. La composizione dei gas da volatili è stata calcolata in modo da soddisfare i bilanci di materia coerentemente con il modello di devolatizzazione.

Tabella 2.2 Composizione della materia volatile

Materia volatile (% in massa)	
Acqua	15.0
Tar	20.0
Gas da volatili	65.0

Tabella 2.3 Composizione dei gas da volatili

Materia volatile (% in volume)	
CO	17.67
CO ₂	5.62
H ₂	65.21
CH ₄	11.50

Le principali assunzioni del processo di gassificazione sono riportate in Tabella 2.4.

Tabella 2.4. Principali assunzioni del processo

Rapporto massico aria/carbone		2,0
Temperatura dell'aria in ingresso	°C	120
Pressione dell'aria in ingresso	MPa	0,14
Rapporto massico vapore/carbone		0,4
Temperatura del vapore in ingresso	°C	120
Pressione del vapore in ingresso	MPa	0,14
Perdite energia del gassificatore	% m _c *Hi	5,0
Grado di conversione del carbonio	%	95,0
Frazione di ceneri volatili	%	0,0

In particolare aria e vapore sono alimentati al gassificatore ad una temperatura di 120 °C e ad una pressione di 0,14 MPa. Il rapporti di massa α aria/carbone e μ vapore/carbone di riferimento sono presi rispettivamente pari a 2.0 (corrispondente ad un rapporto massico ossigeno/carbone di 0,46) e 0,4. Inoltre, nel modello si è ipotizzato un grado di conversione del carbonio del 95% (sulla base di dati sperimentali con le ligniti) e le perdite di energia termica pari al 5%. Una altra ipotesi semplificativa è che le ceneri vengano completamente rimosse dal fondo del gassificatore e che il tar proveniente dai gas da volatili reagisca completamente nella sezione di gassificazione.

2.2 Risultati

Una analisi parametrica è stata condotta al fine di valutare le potenzialità del modello di simulazione. L'analisi parametrica valuta le prestazioni del gassificatore in funzione dei principali parametri di processo. In particolare, i parametri di processo analizzati sono i seguenti:

- (i) rapporto massico aria/carbone α ;
- (ii) rapporto massico vapore acqueo/carbone μ ;
- (iii) perdite di energia termica;
- (iv) grado di conversione del carbonio;
- (v) composizione della materia volatile (vapore acqueo, tar e gas da volatili).

L'analisi parametrica è stata eseguita variando questi parametri in modo indipendente l'uno dall'altro e considerando, come dati di riferimento, i valori riportati nelle Tabelle 2.2 e 2.4.

La Figura 2.4 mostra la temperatura media nella sezione di gassificazione e combustione e la temperatura del syngas in uscita dal gassificatore, in funzione del rapporto massico aria/carbone α .

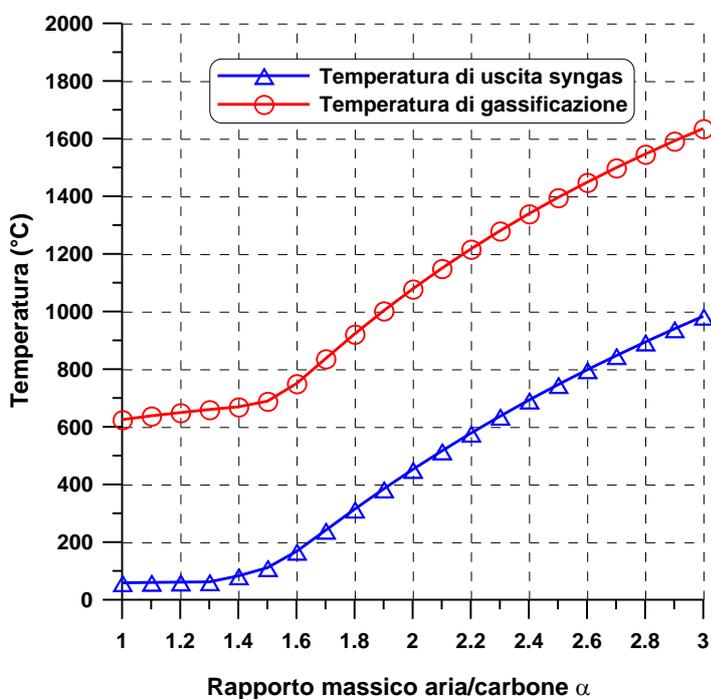


Figura 2.4 Temperatura del syngas in uscita e temperatura media della sezione di gassificazione in funzione del rapporto massico aria/carbone α .

Come previsto, un aumento del rapporto α porta ad una temperatura di gassificazione più elevata, dovuta alla maggiore disponibilità di ossigeno per le reazioni di combustione. Nell'intervallo 1,0-1,5, la disponibilità di ossigeno non è sufficiente per garantire una temperatura superiore a 700 °C nella zona di gassificazione e combustione. La temperatura aumenta notevolmente per valori di α superiore a 1,5, in quanto le reazioni di combustione prevalgono su quelle di gassificazione. Una temperatura superiore a 1600 °C, ovviamente priva di interesse ai fini della gassificazione, viene raggiunta per rapporti massici aria/carbone superiori a 3,0. Un andamento simile si riscontra per la temperatura del syngas all'uscita del gassificatore: un aumento di α da 1,0 a 1,5 comporta un lieve aumento della temperatura del syngas da 60 a 110 °C. Per valori di α superiori a 1,5, la temperatura del syngas aumenta notevolmente fino a raggiungere un valore di quasi 1000 °C per $\alpha=3,0$.

La Figura 2.5 mostra il potere calorifico inferiore del syngas in funzione del rapporto massico aria/carbone α .

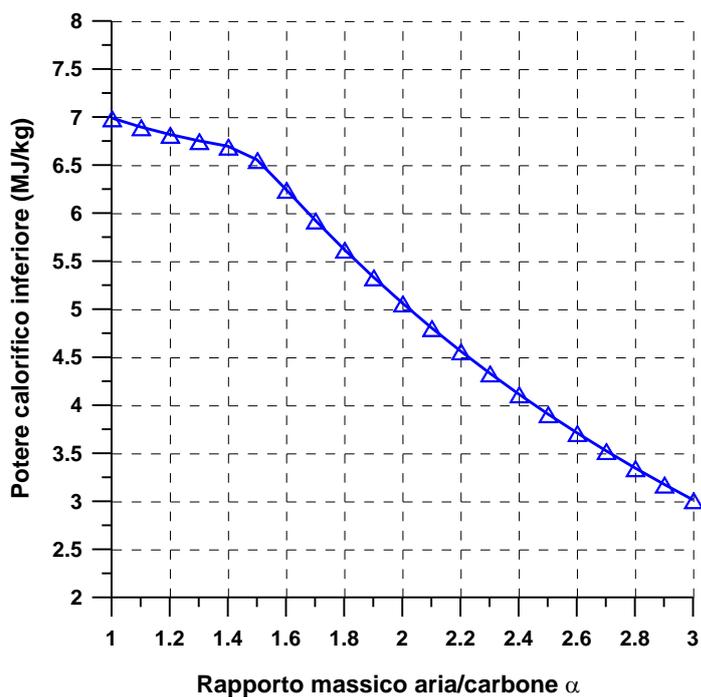


Figura 2.5 Potere calorifico inferiore del syngas in funzione del rapporto massico aria/carbone α .

Come previsto, all'aumentare del rapporto massico aria/carbone α la maggiore disponibilità di ossigeno causa una riduzione del potere calorifico del syngas, soprattutto per valori del suddetto rapporto superiori a 1,5 oltre i quali le reazioni di combustione prevalgono su quelle di gassificazione.

La Figura 2.6 mostra la portata massica di syngas prodotto per kg di carbone in ingresso al gassificatore in funzione del rapporto massico aria/carbone α .

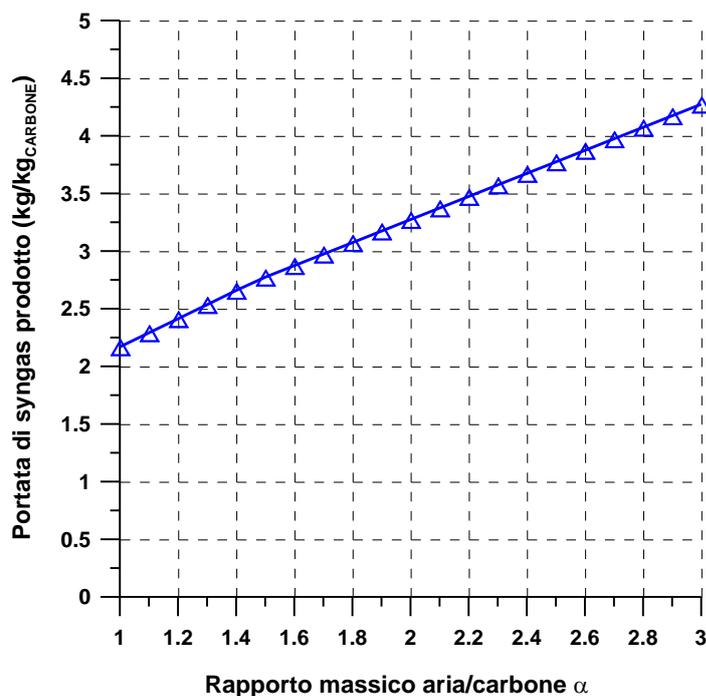


Figura 2.6 Portata di syngas in funzione del rapporto massico aria/carbone α .

La figura mostra come l'intervallo di analisi del rapporto massico aria/carbone α sia abbastanza ampio e passando da α pari a 1,0 ad α pari a 3,0 la portata di syngas prodotta praticamente raddoppi (da 2,17 kg di syngas per kg di carbone a 4,27 kg).

La Figura 2.7 mostra il rendimento di gas freddo del gassificatore in funzione del rapporto massico aria/carbone α .

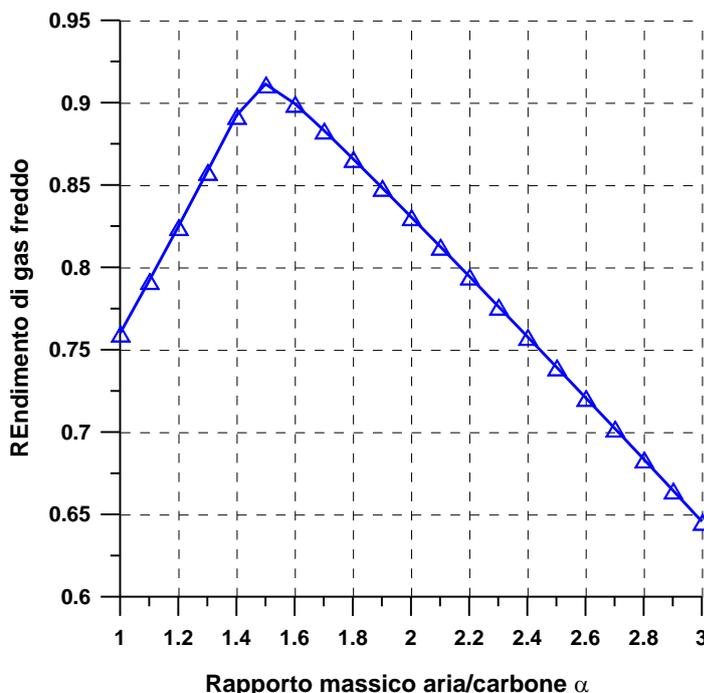


Figura 2.7 Rendimento di gas freddo in funzione del rapporto massico aria/carbone α .

Per valori del rapporto massico aria/carbone inferiore a 1,5, la leggera riduzione del potere calorifico inferiore riscontrata nella Figura 2.5 è compensata dall'incremento della portata massica di syngas e pertanto il rendimento di gas freddo è crescente fino ad un massimo (pari a circa 0,91) che si ottiene per α pari a 1,5. Per valori del rapporto massico aria/carbone superiori a 1,5, nonostante l'aumento della portata massica di syngas, il rendimento di gas freddo si riduce, a causa della forte riduzione del potere calorifico.

La Figura 2.8 mostra la composizione del syngas secco in uscita dal gassificatore (in termini di frazioni molari di N_2 , H_2 , CO , CO_2 e CH_4) in funzione del rapporto massico aria/carbone α .

Il syngas secco in uscita è composto principalmente da azoto, con una concentrazione in volume compresa tra 30,3% e 57,0%; ovviamente la percentuale di azoto aumenta all'aumentare del valore di α . La concentrazione molare dell'idrogeno invece diminuisce all'aumentare di α passando da 36,0% a 15,1%, a causa delle reazioni di combustione, che all'aumentare dell'ossigeno disponibile diventano predominanti rispetto alle reazioni di gassificazione. La concentrazione molare di CO mostra invece un andamento differente, infatti per ridotti valori di α è crescente con α , fino ad un massimo valore di 20,8%, ottenuto per un rapporto α pari a circa 1,6-1,8, poi decresce fino ad un minimo valore pari a 13,5%. L'andamento è giustificato dal prevalere delle reazioni di gassificazione per ridotti valori di α ed invece al prevalere delle reazioni di combustione per valori di α superiori. Un andamento opposto lo si ottiene per la CO_2 che varia la propria concentrazione molare tra 8,8% e 13,0%, con un valore minimo che si ottiene per α pari a circa 1,8-1,9. La concentrazione di metano ha invece un andamento decrescente all'aumentare di α , passando da 4,9% ($\alpha=1,0$) a 2,0% ($\alpha=3,0$).

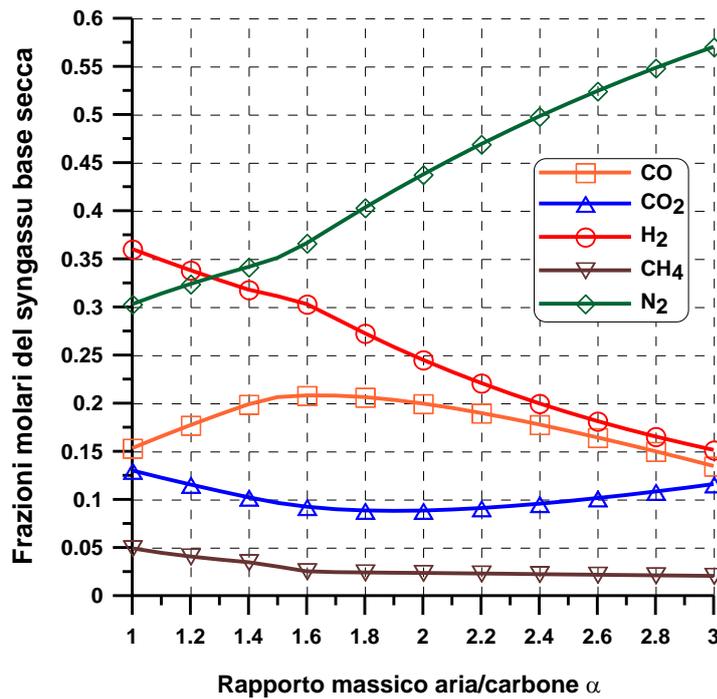


Figura 2.8 Composizione del syngas in uscita in funzione del rapporto massico aria/carbone α .

Le Figure 2.9-2.13 mostrano gli stessi parametri riportati nelle Figure 2.4-2.8 (la temperatura media nella sezione di gassificazione, la temperatura del syngas in uscita dal gassificatore, il potere calorifico inferiore del syngas, la portata massica di syngas, il rendimento di gas freddo del gassificatore e la composizione su base secca del syngas in uscita dal gassificatore) in funzione del rapporto massico vapore/carbone μ . La Figura 2.9 mostra la temperatura media nella sezione di gassificazione e combustione e la temperatura del syngas in uscita dal gassificatore, in funzione del rapporto massico vapore/carbone μ .

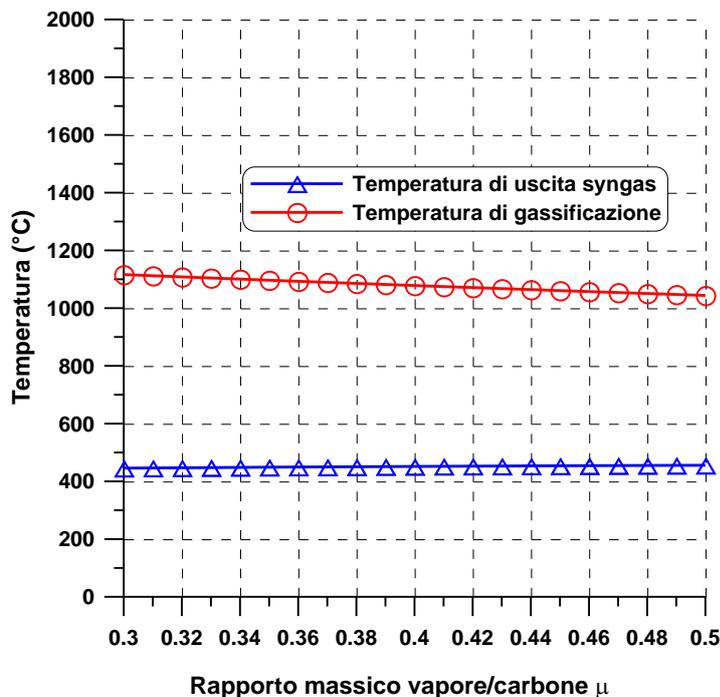


Figura 2.9 Temperatura del syngas in uscita e temperatura media della sezione di gassificazione in funzione del rapporto massico vapore/carbone μ .

Il rapporto massico vapore/carbone μ è un parametro molto meno influente sui valori della temperatura di gassificazione e della temperatura del syngas rispetto al rapporto massico aria/carbone α . Ciò perché, diversamente da α , esso agisce principalmente sul bilancio dell'energia termica e solo marginalmente sulle reazioni chimiche. Infatti, un aumento del rapporto massico vapore/carbone da 0,3 a 0,5 riduce leggermente la temperatura media di gassificazione (circa 70 °C, da 1.115 °C al 1045 °C). Al contrario, la temperatura di uscita del syngas risulta essere leggermente superiore (con un aumento da 445 °C a 455 °C, passando da $\mu=0,3$ a $\mu=0,5$), nonostante la temperatura di gassificazione si riduca, a causa della maggiore capacità termica del vapore acqueo rispetto agli altri componenti del syngas.

La Figura 2.10 mostra invece il potere calorifico inferiore del syngas in funzione del rapporto massico vapore/carbone μ .

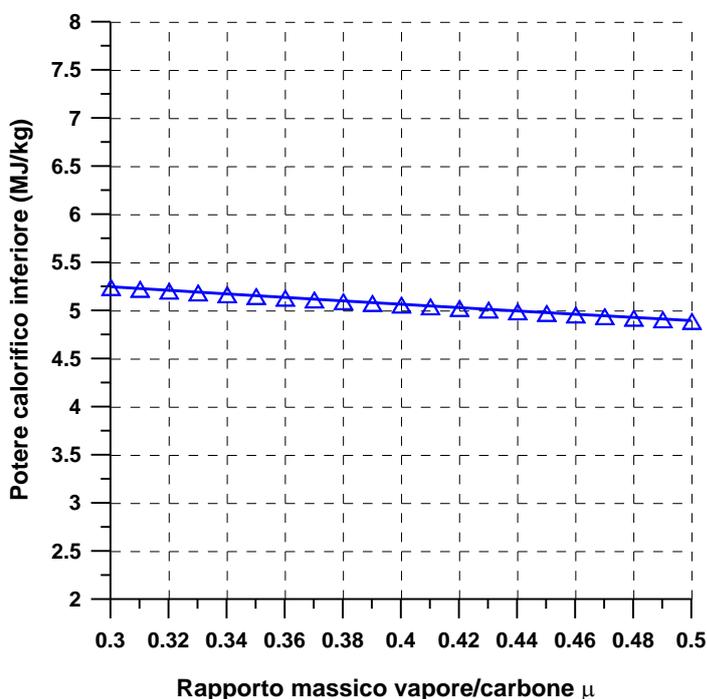


Figura 2.10 Potere calorifico inferiore del syngas in funzione del rapporto massico vapore/carbone μ .

Come previsto, il potere calorifico del syngas si riduce all'aumentare del rapporto massico vapore/carbone μ , per una maggiore diluizione dei composti combustibili all'interno del syngas. Tuttavia la riduzione è molto meno marcata rispetto a quella riscontrata in funzione del rapporto massico aria/carbone α .

La Figura 2.11 mostra la portata massica di syngas prodotto per kg di carbone in ingresso al gassificatore in funzione del rapporto massico vapore/carbone μ .

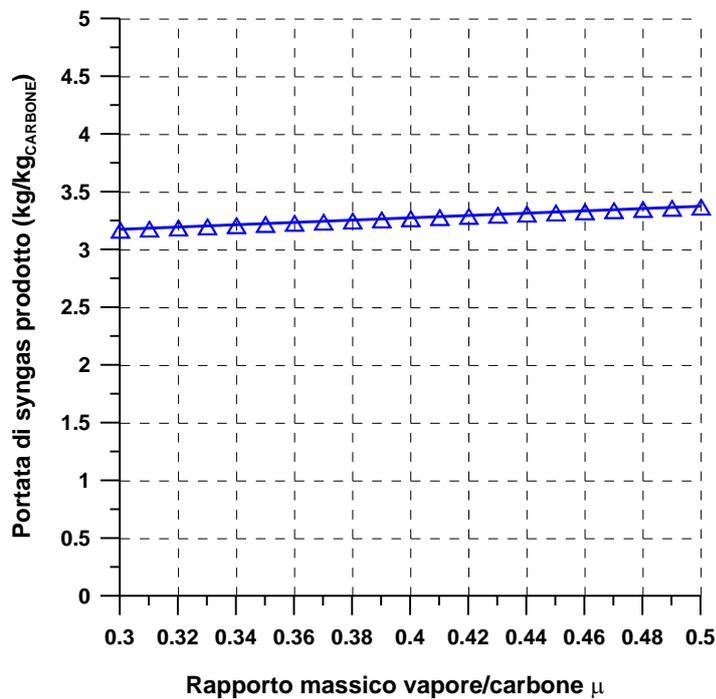


Figura 2.11 Portata di syngas in funzione del rapporto massico vapore/carbone μ .

L'intervallo di variazione del rapporto μ è molto ridotto rispetto all'intervallo di variazione di α e pertanto la variazione di portata massica di syngas nell'intervallo considerato è molto inferiore.

La Figura 2.12 mostra il rendimento di gas freddo del gassificatore in funzione del rapporto massico vapore/carbone μ .

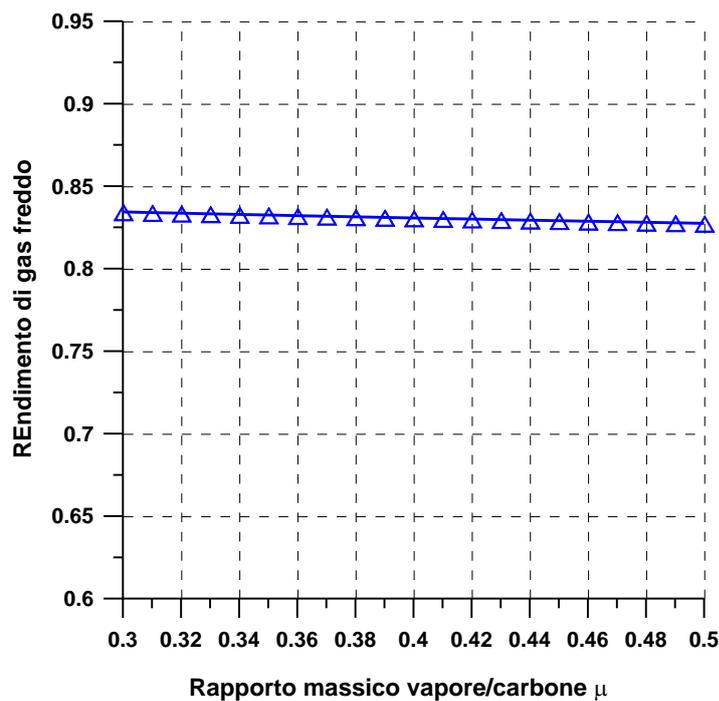


Figura 2.12 Rendimento di gas freddo in funzione del rapporto massico vapore/carbone μ .

All'aumentare del rapporto massico vapore/carbone μ , nonostante una portata massica di syngas leggermente superiore, la riduzione di potere calorifico inferiore comporta una riduzione del rendimento di gas freddo del gassificatore, ma il valore si mantiene comunque sempre attorno a 0,82-0,83.

La Figura 2.13 mostra la composizione del syngas secco in uscita dal gassificatore (in termini di frazioni molari di N_2 , H_2 , CO , CO_2 e CH_4) in funzione del rapporto massico vapore/carbone μ .

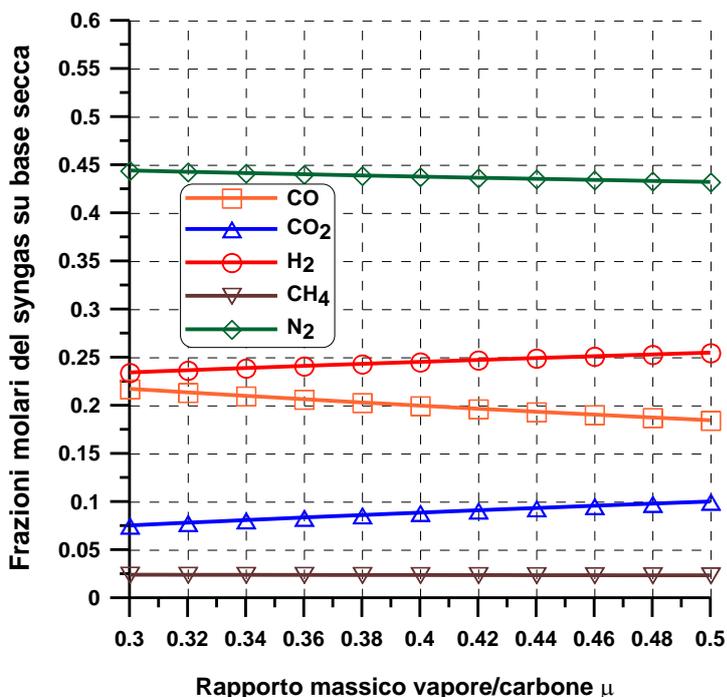


Figura 2.13 Composizione del syngas in uscita in funzione del rapporto massico vapore/carbone μ .

Un aumento del rapporto μ promuove la reazione di shift conversion del CO con conseguente riduzione della concentrazione molare di CO e aumento della concentrazione di H_2 e CO_2 . Oltre alle implicazioni sull'equilibrio della reazione di conversione del CO un aumento di μ , aumenta anche il numero totale di moli, riducendo pertanto la frazione molare dell'azoto nel gas di sintesi secco.

Le Figure 2.14-2.17 mostrano gli stessi parametri riportati nelle Figure 2.4-2.8 e 2.9-2.13 (la temperatura media nella sezione di gassificazione e combustione, la temperatura del syngas in uscita dal gassificatore, il potere calorifico inferiore del syngas, il rendimento di gas freddo del gassificatore e la composizione su base secca del syngas in uscita dal gassificatore) in funzione delle perdite di energia termica nel gassificatore. In questo caso, non viene riportato l'andamento della portata massica di syngas in quanto questa non è influenzata dalle perdite termiche. Nell'analisi le perdite di energia termica sono state considerate nell'intervallo 0% (gassificatore adiabatico) - 10% (rispetto all'energia chimica in ingresso al gassificatore).

La Figura 2.14 mostra la temperatura media nella sezione di gassificazione e combustione e la temperatura del syngas in uscita dal gassificatore, in funzione delle perdite termiche nel gassificatore.

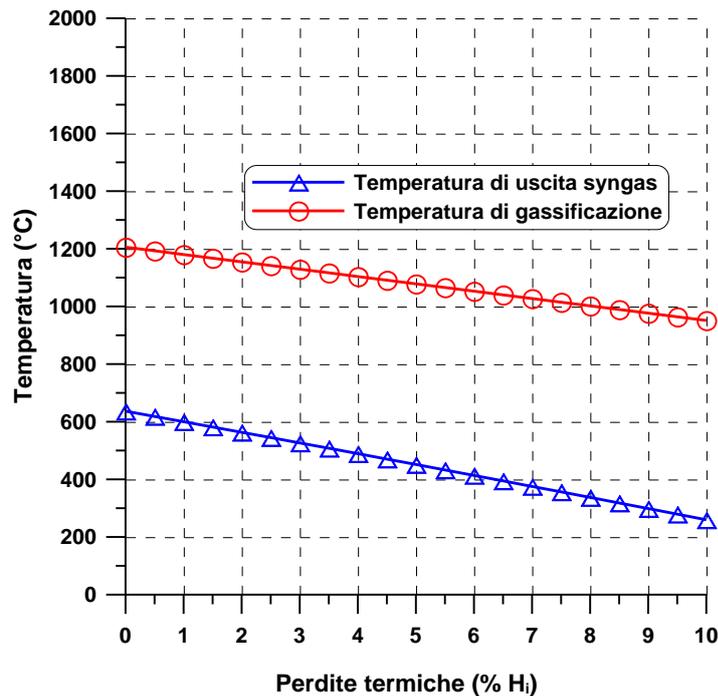


Figura 2.14 Temperatura del syngas in uscita e temperatura media della sezione di gassificazione in funzione delle perdite termiche nel gassificatore.

Come ovvio, un aumento delle perdite di energia termica nel gassificatore porta ad una riduzione della temperatura media della zona di gassificazione e combustione, che nella fattispecie è piuttosto marcata, e, conseguentemente, della temperatura syngas. La temperatura di gassificazione si riduce da circa 1200 °C (gassificatore adiabatico) a circa 950 °C (perdite termiche pari al 10% della potenza chimica in ingresso), mentre le corrispondenti temperature di uscita del syngas sono pari rispettivamente a circa 640 °C e 260 °C. La Figura 2.15 mostra il PCI del syngas in funzione delle perdite termiche nel gassificatore.

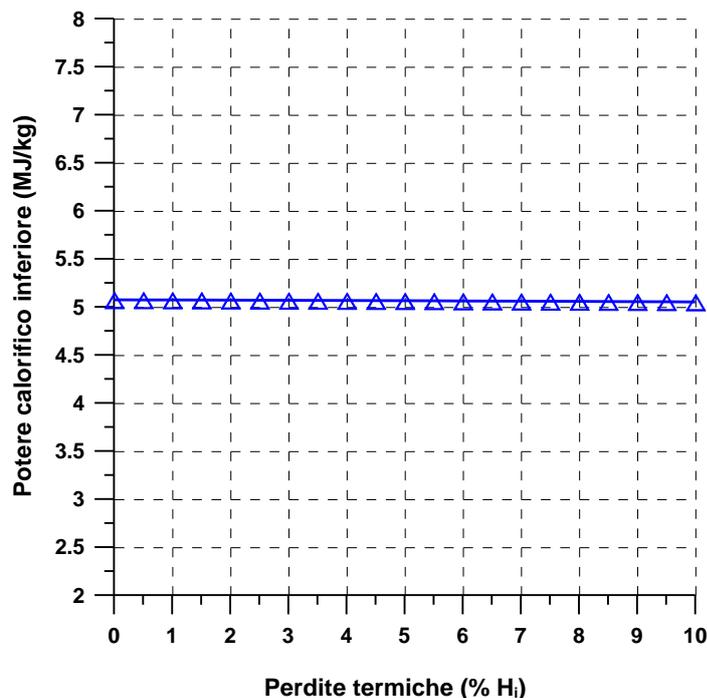


Figura 2.15 Potere calorifico inferiore del syngas in funzione delle perdite termiche nel gassificatore.

Un aumento delle perdite di energia termica comporta una leggerissima riduzione del potere calorifico inferiore, con conseguente leggerissima riduzione dell'efficienza gas freddo (Figura 2.16), vista la costanza del valore della portata massica di syngas.

La Figura 2.16 mostra il rendimento di gas freddo in funzione delle perdite termiche nel gassificatore.

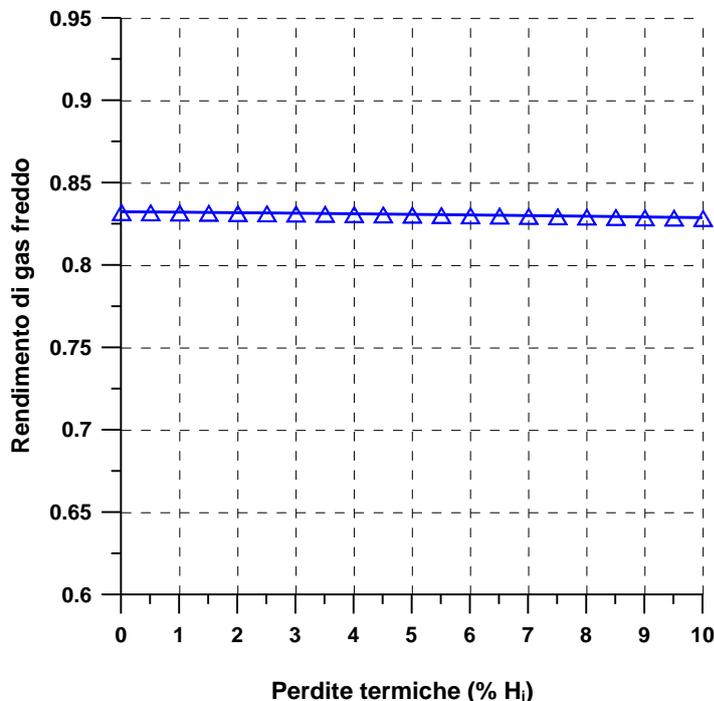


Figura 2.16 Rendimento di gas freddo in funzione delle perdite termiche nel gassificatore.

La Figura 2.17 mostra, infine, la composizione del syngas secco in uscita dal gassificatore (in termini di frazioni molari di N₂, H₂, CO, CO₂ e CH₄) in funzione delle perdite termiche nel gassificatore.

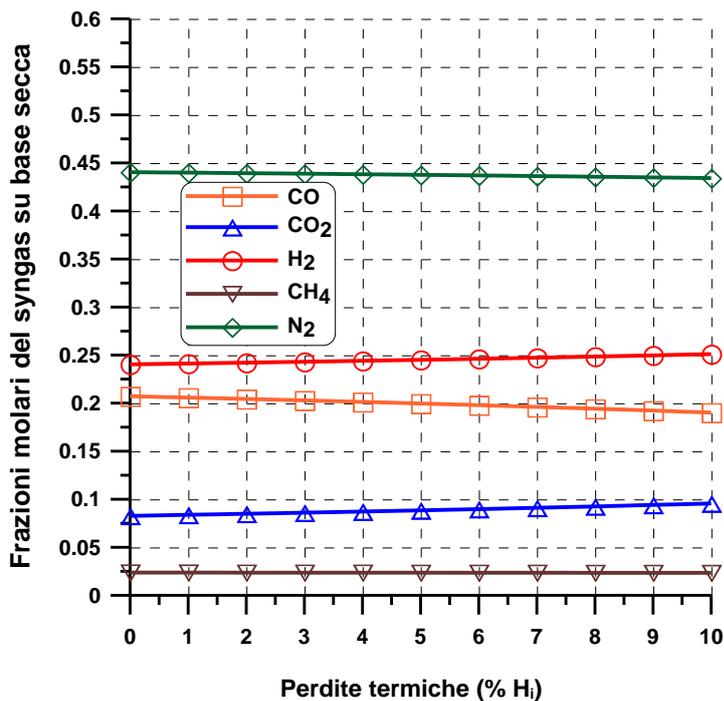


Figura 2.17 Composizione del syngas in uscita in funzione delle perdite termiche nel gassificatore.

Dalla Figura 2.17 si evince come all'aumentare delle perdite di energia termica non si riscontrino sostanziali variazioni nella composizione del syngas. La minore temperatura nella sezione di gassificazione promuove la reazione di conversione del CO, causando un leggero aumento delle concentrazioni molari di H₂ e CO₂ e una riduzione della concentrazione di CO.

Le Figure 2.18-2.21 mostrano gli stessi parametri riportati nelle Figure 2.14-2.17 (la temperatura media nella sezione di gassificazione e combustione, la temperatura del syngas in uscita dal gassificatore, il potere calorifico inferiore del syngas, il rendimento di gas freddo del gassificatore e la composizione su base secca del syngas in uscita dal gassificatore) in funzione del grado di conversione del carbonio (percentuale di carbonio reagito nel gassificatore). Nell'analisi il grado di conversione del carbonio è stato considerato nell'intervallo 80-100%. Anche in questo caso, non viene riportato l'andamento della portata massica di syngas in quanto è influenzata molto marginalmente dalla percentuale di carbonio reagita. Infatti, passando dall'ipotesi di conversione completa del carbonio ad un grado di conversione pari all'80% si ha una riduzione della portata massica di syngas limitata al 2-3%.

La Figura 2.18 mostra la temperatura media nella sezione di gassificazione e combustione e la temperatura del syngas in uscita dal gassificatore in funzione del grado di conversione del carbonio.

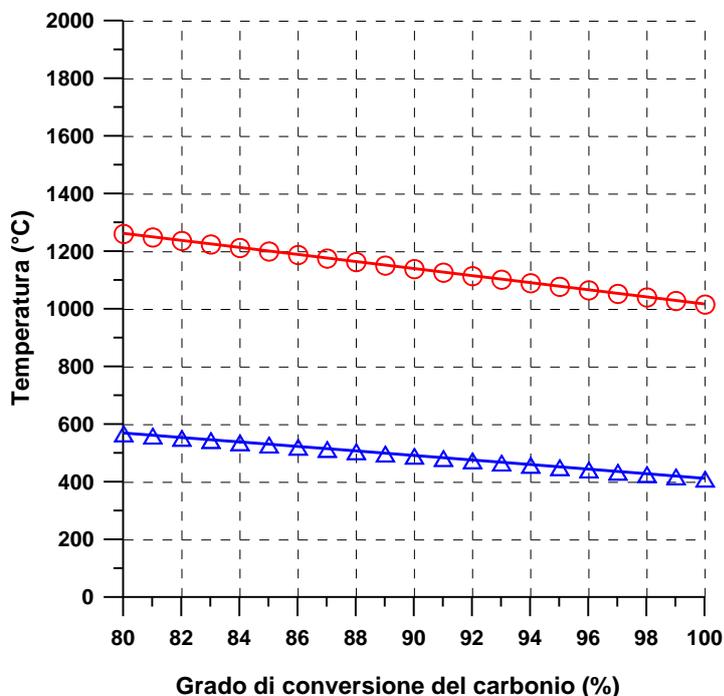


Figura 2.18 Temperatura del syngas in uscita e temperatura media della sezione di gassificazione in funzione del grado di conversione del carbonio.

Un aumento del grado di conversione del carbonio porta ad una minore temperatura nella sezione di gassificazione. Infatti, a causa della limitata disponibilità di ossigeno all'interno del gassificatore, un aumento della conversione del carbonio è dovuto ad un maggior avanzamento dei processi endotermici di gassificazione che portano ad una conseguente riduzione della temperatura nella sezione di gassificazione. In particolare, un aumento del grado di conversione del carbonio dall' 80% al 100% riduce la temperatura di gassificazione da circa 1260 °C a circa 1020 °C. Contestualmente alla temperatura di gassificazione, anche la temperatura di uscita del syngas viene ridotta, da circa 570 °C a circa 410 °C.

La Figura 2.19 mostra invece il potere calorifico inferiore del syngas in funzione del grado di conversione del carbonio.

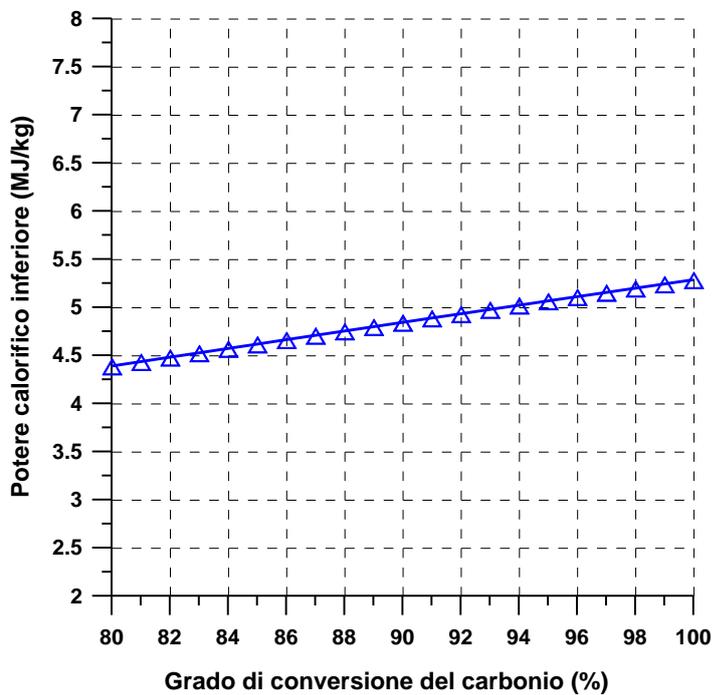


Figura 2.19 Potere calorifico inferiore del syngas in funzione del grado di conversione del carbonio.

Un aumento del grado di conversione del carbonio promuove le reazioni di gassificazione nei confronti delle reazioni di combustione e questo comporta un aumento del potere calorifico inferiore del syngas. La Figura 2.20 mostra il rendimento di gas freddo in funzione del grado di conversione del carbonio.

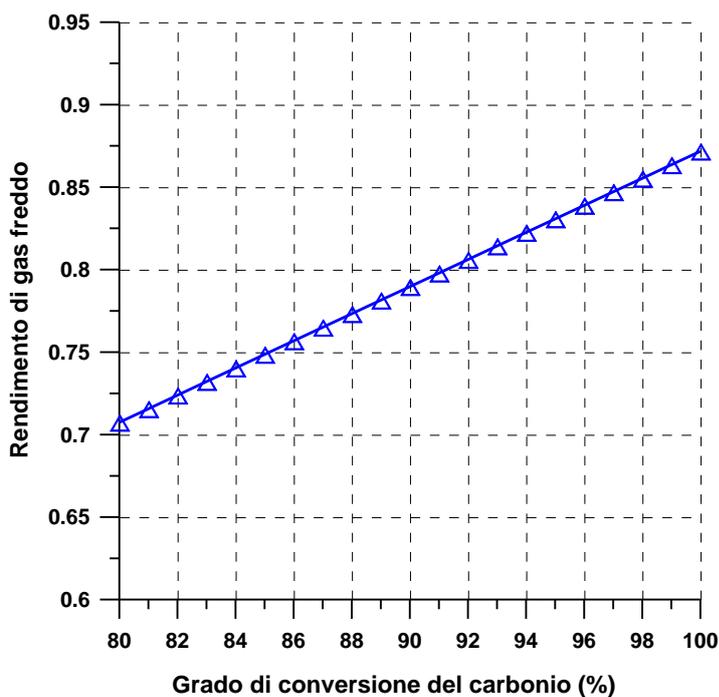


Figura 2.20 Rendimento di gas freddo in funzione del grado di conversione del carbonio.

Il rendimento di gas freddo aumenta notevolmente al crescere del grado di conversione del carbonio, con un andamento simile a quello del potere calorifico inferiore del syngas in quanto il valore della portata massica di syngas è pressoché costante. Nelle condizioni nominali (grado di conversione del carbonio pari al 95%) il valore di rendimento di gas freddo è pari a 83,1%. Nell'ipotesi di conversione completa del carbonio il rendimento di gas freddo cresce sino a raggiungere l'87,2%, mentre per un grado di conversione del carbonio dell'80% il rendimento di gas freddo si riduce fino a valori del 70,7%.

La Figura 2.21 mostra la composizione del syngas secco in uscita dal gassificatore (in termini di frazioni molari di N_2 , H_2 , CO , CO_2 e CH_4) in funzione del grado di conversione del carbonio.

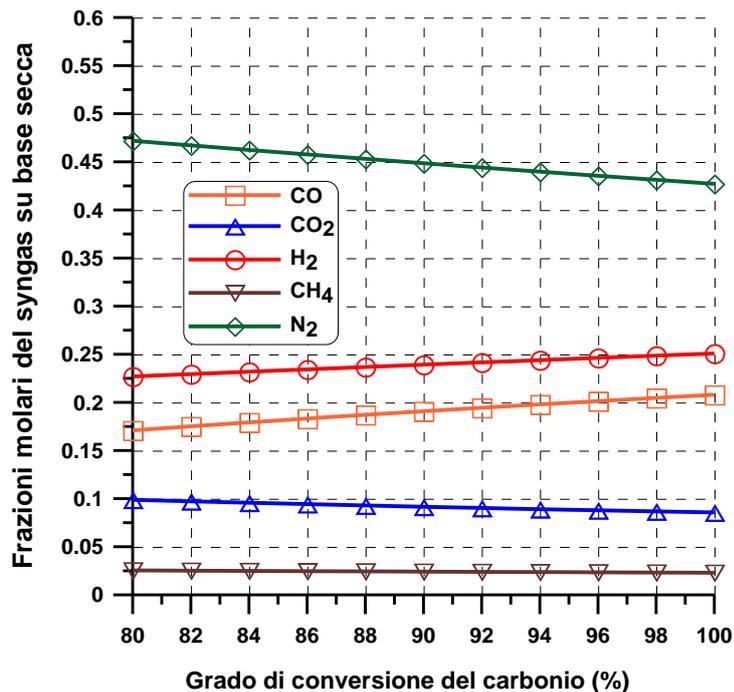


Figura 2.21 Composizione del syngas in uscita in funzione del grado di conversione del carbonio.

Un aumento del grado di conversione del carbonio favorisce la formazione dei composti del carbonio e pertanto riduce per diluizione la frazione molare dell'azoto dal 47,2% al 42,7%. Inoltre l'aumento del grado di conversione del carbonio favorisce le reazioni di gassificazioni e pertanto si assiste ad un aumento delle concentrazioni di idrogeno e soprattutto di CO . L'idrogeno passa da 22,7% a 25,1%, mentre la concentrazione di CO aumenta dal 17,1% al 20,8%. L'aumento delle frazioni molarie di idrogeno e CO giustifica l'aumento del potere calorifico inferiore del syngas riportato nella precedente Figura 2.19.

Le prestazioni del gassificatore, nonché la composizione del syngas, dipendono fortemente anche dalla composizione della materia volatile, in quanto questa non reagisce all'interno del gassificatore, ma viene direttamente trascinato via dal syngas caldo proveniente dalla sezione di gassificazione. Pur tuttavia, come già specificato, la composizione della materia volatile per il carbone Usibelli non è nota, e pertanto nella ricerca è stata assunta tenendo conto dei dati di letteratura per la frazione di tar e vapore acqueo in combustibili simili. Al fine di valutare le incertezze sulle previsioni delle prestazioni del gassificatore dovute alla definizione della composizione della materia volatile, è stata effettuata una analisi parametrica delle prestazioni del gassificatore e della composizione del syngas in funzione della composizione della materia volatile. Al fine di soddisfare i bilanci di massa, la frazione massica di tar è compresa nell'intervallo 0,10-0,25 e la frazione massica di vapore acqueo nell'intervallo 0,05-0,20.

La Tabella 2.5 mostra la composizione dei gas volatili calcolata dal modello di devolatilizzazione in funzione della composizione massica imposta per la materia volatile.

Tabella 2.5 Frazione molare dei gas da volatili in funzione della composizione della materia volatile

tar/gas da volatili/H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
25/55/20	0,1652	0,0526	0,6821	0,1001
25/60/15	0,1732	0,0551	0,7188	0,0529
25/65/10	0,1795	0,0571	0,7479	0,0155
20/65/15	0,1767	0,0562	0,6521	0,1150
20/70/10	0,1827	0,0581	0,6888	0,0703
20/75/05	0,0975	0,0310	0,8081	0,0634
15/70/15	0,1803	0,0574	0,5827	0,1795
15/75/10	0,1861	0,0592	0,6275	0,1271
15/80/05	0,1908	0,0607	0,6637	0,0849
10/75/15	0,1842	0,0586	0,5104	0,2469
10/80/10	0,1896	0,0603	0,5639	0,1861
10/85/05	0,1940	0,0617	0,6069	0,1373

Come risulta dalla Tabella 2.5, la composizione dei gas da volatili è fortemente influenzata dalla composizione della materia volatile, soprattutto se si prendono in esame le frazioni molari di idrogeno e metano. Mentre minori variazioni vengono riscontrate per le frazioni molari CO e CO₂.

La Tabella 2.6 riporta le prestazioni del gassificatore in funzione della composizione della materia volatile.

Tabella 2.6 Principali prestazioni del gassificatore in funzione della composizione della materia volatile

tar/gas da volatili/H ₂ O	Temperatura di gassificazione	Temperatura del syngas in uscita	Potere calorifico inferiore	Rendimento di gas freddo	Rapporto molare H ₂ /CO
	°C	°C	MJ/kg		
25/55/20	1040,3	426,4	5,0716	0,8313	1,2166
25/60/15	990,9	391,9	5,1207	0,8393	1,3305
25/65/10	941,5	357,7	5,1693	0,8473	1,4452
20/65/15	1078,3	451,6	5,0636	0,8307	1,2277
20/70/10	1028,7	417,0	5,1139	0,8388	1,3435
20/75/05	979,1	382,6	5,1620	0,8468	1,4597
15/70/15	1166,5	512,1	5,0051	0,8219	1,1243
15/75/10	1116,7	477,1	5,0552	0,8301	1,2432
15/80/05	1066,9	442,2	5,1049	0,8382	1,3610
10/75/15	1255,2	573,1	4,9451	0,8128	1,0192
10/80/10	1205,4	537,9	4,9958	0,8211	1,1435
10/85/05	1155,4	502,7	5,0462	0,8294	1,2652

Dall'analisi della Tabella 2.6 emerge come la temperatura di gassificazione e la temperatura di uscita del syngas siano fortemente influenzate dalla concentrazione di tar e vapore acqueo nella materia volatile. In particolare, sia la temperatura di gassificazione che la temperatura del syngas aumentano con la riduzione della concentrazione di tar e con l'aumento della concentrazione di vapore nella materia volatile. Variazioni meno marcate si riscontrano per il potere calorifico inferiore e per il rendimento di gas freddo. La composizione della materia volatile ha anche una grande influenza sul rapporto molare H_2/CO , che varia nell'intervallo 1,02-1,46.

La Tabella 2.7 riporta la composizione del syngas in uscita in funzione della composizione della materia volatile.

Tabella 2.7 Frazione molare su base secca dei principali componenti del syngas in uscita in funzione della composizione della materia volatile					
tar/gas da volatili/H_2O	CO	CO₂	H₂	CH₄	N₂
25/55/20	0,2065	0,0831	0,2512	0,0184	0,4351
25/60/15	0,2036	0,0856	0,2709	0,0107	0,4237
25/65/10	0,2004	0,0883	0,2897	0,0034	0,4127
20/65/15	0,1996	0,0884	0,2451	0,0235	0,4376
20/70/10	0,1971	0,0907	0,2649	0,0157	0,4262
20/75/05	0,1944	0,0931	0,2838	0,0082	0,4152
15/70/15	0,1941	0,0923	0,2183	0,0372	0,4521
15/75/10	0,1923	0,0941	0,2391	0,0287	0,4400
15/80/05	0,1903	0,0960	0,2589	0,0207	0,4285
10/75/15	0,1871	0,0975	0,1906	0,0518	0,4670
10/80/10	0,1858	0,0988	0,2125	0,0426	0,4544
10/85/05	0,1844	0,1002	0,2333	0,0340	0,4423

La Tabella 2.7 mostra che la composizione del syngas in uscita è largamente influenzata dalla composizione della materia volatile, come si evince anche dal rapporto H_2/CO riportato in Tabella 2.6. La concentrazione di idrogeno aumenta all'aumentare della concentrazione di tar e al diminuire della concentrazione di vapore acqueo nella materia volatile. La concentrazione di CO_2 aumenta al diminuire della concentrazione sia di tar che di vapore acqueo, mentre, al contrario, la concentrazione di monossido di carbonio cresce sia all'aumentare della concentrazione di tar che di quella di vapore acqueo.

2.3 Confronto con i dati sperimentali

Per effettuare una verifica preliminare dell'affidabilità del modello, questo è stato testato imponendo gli stessi parametri di funzionamento (rapporti massici vapore/carbone e aria/carbone, temperatura di ingresso di aria e vapore), misurati durante una campagna sperimentale effettuata nel gassificatore pilota Sotacarbo. In particolare, il confronto considera i risultati sperimentali ottenuti dalla gassificazione della lignite Usibelli, le cui caratteristiche sono riassunte nella Tabella 2.1.

Prima di ogni prova sperimentale, il carbone è stato macinato per ottenere una granulometria compresa tra 5 e 15 mm. Ogni prova sperimentale si è caratterizzata da una durata di circa 16 ore e da quattro fasi principali:

- (i) preparazione dell'impianto;
- (ii) start-up;
- (iii) funzionamento dell'impianto;
- (iv) shut-down.

I risultati sperimentali considerati in questa ricerca sono stati ottenuti in un intervallo temporale ristretto, durante la fase di funzionamento dell'impianto, quando il livello del carbone all'interno del gassificatore è mantenuto pressoché costante introducendo combustibile fresco nel reattore (ogni 30 minuti) e scaricando le ceneri attraverso la griglia (ogni 60-120 minuti). Questa modalità di funzionamento implica che il processo non opera in uno stato stazionario, a causa della complessa fluidodinamica del sistema e delle procedure discontinue. Come specificato di seguito, la discontinuità nel processo di carica e scarica può comportare una leggera differenza tra la massa di carbone introdotto nel reattore e la massa di carbone reagito. Inoltre, durante la fase di funzionamento, la temperatura massima di gassificazione deve essere mantenuta intorno ad un valore che, in genere, per il carbone in esame, è compresa tra 950 e 1050 °C; questo controllo della temperatura viene eseguito modificando leggermente i flussi di aria e vapore in ingresso. Di conseguenza, i rapporti effettivi aria/carbone e vapore/carbone possono essere leggermente differenti rispetto ai valori di riferimento considerati (rispettivamente 2,4 e 0,398), con conseguenti lievi incertezze nelle prestazioni del gassificatore, riportate nella successiva Tabella 2.8. Non essendo disponibili, per la presente campagna sperimentale, dati sperimentali sulle perdite di energia termica nel gassificatore, esse sono state stimate attorno al 10% dell'energia chimica introdotta con il carbone, in accordo a test precedenti.

La Tabella 2.8 riporta un confronto tra i risultati sperimentali e i valori calcolati dal modello per tre diversi valori delle perdite di energia termica (8, 10 e 12% dell'energia chimica in ingresso).

Con riferimento alla composizione del syngas ricavata dalle analisi sperimentali, si può notare la concentrazione relativamente alta di ossigeno (circa 1,6% in volume, su base secca). Una così alta concentrazione di ossigeno è dovuta alla scala pilota del reattore, nel quale il diametro interno è solo un ordine di grandezza più grande rispetto alle dimensioni delle particelle di carbone. Questa caratteristica comporta spesso la formazione di zone a maggiore temperatura e di percorsi preferenziali, con conseguente elevata concentrazione di ossigeno non reagito nel syngas.

Considerando che il gascromatografo utilizzato per le prove sperimentali non fornisce la concentrazione di argon, la composizione sperimentale del syngas è stata corretta in modo da considerare anche questa specie, calcolandone la composizione sulla base della portata di aria iniettata. Nel complesso, il confronto mostra che, nelle condizioni operative considerate, il modello ben replica il comportamento sperimentale del gassificatore pilota. La composizione del syngas calcolata dal modello è simile a quella misurata, anche se la concentrazione di monossido di carbonio è sottostimata, mentre le concentrazioni di anidride carbonica e metano sono, di conseguenza, leggermente sovrastimate. Le concentrazioni calcolate di idrogeno e azoto sono quasi le stesse di quelle misurate dal gascromatografo. Di conseguenza, il potere calorifico inferiore del syngas calcolato dal modello (circa 5,14-5,17 MJ/kg) è leggermente inferiore a quello sperimentale (5,29 MJ/kg). Un potere calorifico inferiore più piccolo porta ad un minore rendimento di gas freddo calcolato dal modello (leggermente superiore a 0,83, contro un valore sperimentale di 0,84). Come precedentemente illustrato nelle Figure 2.15 e 2.16, il potere calorifico inferiore e il rendimento di gas freddo non sono influenzati, se non molto marginalmente, dalle perdite di energia termica. Al contrario la

temperatura di gassificazione è largamente dipendente da questo parametro. Un aumento delle perdite di energia termica dall'8% al 12%, determina una riduzione della temperatura da circa 995 °C a circa 900 °C, mentre la temperatura di gassificazione sperimentale è pari a 990 °C. D'altra parte, la temperatura di uscita del syngas calcolata dal modello è significativamente superiore a quella misurata nel corso delle campagne sperimentali. Infatti, il modello sottostima le perdite termiche nella parte superiore del gassificatore pilota dove avviene lo scambio di calore tra il syngas caldo e il carbone. Le temperature calcolate dal modello sono paragonabili ai valori tipici dei gassificatori a letto fisso up-draft di scala commerciale, mentre l'unità pilota Sotacarbo opera con un livello del letto del combustibile proporzionalmente superiore a quello dei reattori convenzionali.

Tabella 2.8 Prestazioni del gassificatore e composizione del syngas

		Sperimentale	Modello (8% perdite termiche)	Modello (10% perdite termiche)	Modello (12% perdite termiche)
Rapporto massico aria/carbone		2,4	2,4	2,4	2,4
Rapporto massico vapore/carbone		0,398	0,398	0,398	0,398
Composizione molare del syngas su base secca					
CO	%	20,1	17,6	17,3	16,9
CO ₂	%	6,70	8,63	8,89	9,18
H ₂	%	22,5	22,5	22,7	22,9
CH ₄	%	1,49	2,11	2,10	2,09
N ₂	%	47,0	47,0	46,9	46,7
O ₂	%	1,60	1,63	1,63	1,62
Ar	%	0,55	0,56	0,56	0,55
H ₂ S+COS	%	0,04	0,04	0,04	0,04
H ₂ /CO		1,12	1,28	1,31	1,37
Proprietà del syngas su base secca					
Potere calorifico inferiore	MJ/kg	5,29	5,17	5,15	5,14
Temperatura syngas in uscita	°C	79,4	378,2	307,1	235,1
Prestazioni del gassificatore					
Temperatura di gassificazione	°C	992,6	994,1	948,2	902,4
Rendimento di gas freddo		0,844	0,834	0,833	0,832
Rapporto portata volumetrica di syngas su portata massica di carbone	Nm ³ /kg	3,08	3,07	3,08	3,09

3 Modellazione di sistemi di purificazione del syngas e cattura della CO₂

Nell’ottica dell’utilizzo degli impianti di gassificazione del carbone sia per la produzione di energia pulita che per la produzione di idrogeno e altre sostanze chimiche, risulta necessario integrare i processi di gassificazione con sistemi di purificazione del syngas e con sistemi di cattura della CO₂.

In questo contesto, il Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali (DIMCM) dell’Università di Cagliari ha sviluppato dei modelli di simulazione in grado di valutare le prestazioni dei sistemi di purificazione del syngas e di cattura della CO₂ posti a valle di impianti di gassificazione di piccola taglia. In particolare, i modelli sono stati adattati alla valutazione delle prestazioni dei sistemi presenti a valle del gassificatore pilota Sotacarbo, con l’obiettivo di ottimizzarne l’integrazione con l’impianto di gassificazione nel suo complesso. Tutti i modelli di simulazione relativi ai sistemi di purificazione del syngas e di cattura della CO₂ sono stati sviluppati attraverso il software Aspen Plus.

3.1 Descrizione del sistema di purificazione del syngas e cattura della CO₂ integrato con l’impianto Sotacarbo

In questo paragrafo viene presentata una breve descrizione del complesso sistema di purificazione del syngas e di cattura della CO₂ presente a valle del gassificatore pilota Sotacarbo [40]. La Figura 3.1 mostra lo schema a blocchi della sezione.

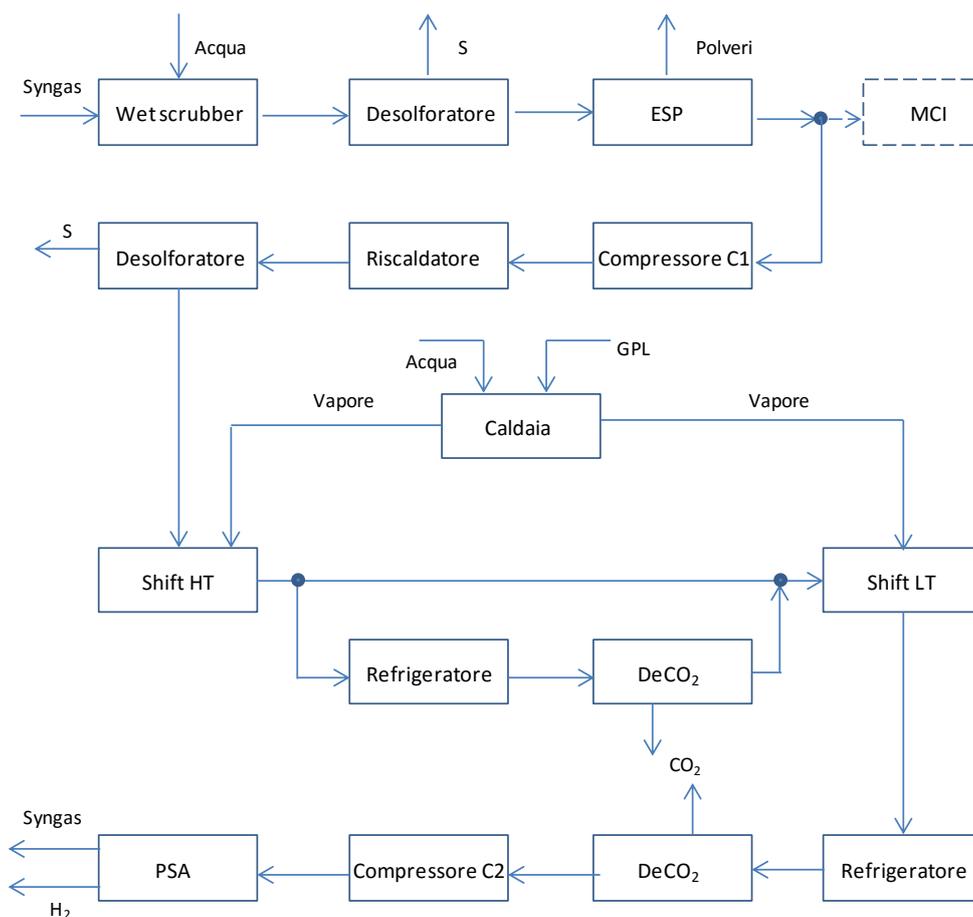


Figura 3.1 Schema a blocchi della sezione di purificazione e cattura della CO₂

Il syngas proveniente dalla sezione di gassificazione viene inviato ad una prima sezione di purificazione che comprende:

- un wet scrubber;
- un processo di desolforazione a freddo;
- un precipitatore elettrostatico (ESP)

Il wet scrubber, attraverso l'immissione di una portata di acqua, riduce la temperatura del syngas dalla temperatura di uscita dal gassificatore (di norma compresa tra 150 a 300 °C, funzione delle condizioni operative e della tipologia di carbone) fino alla temperatura di 50 °C. Altra funzione del wet scrubber è quella di operare una prima separazione delle polveri e del tar. La completa rimozione di questi inquinanti avviene nel successivo ESP. Nella linea di purificazione è presente anche una sezione di desolforazione a freddo, che utilizza idrossido di sodio come solvente, con il compito di ridurre la concentrazione di composti dello zolfo prima del precipitatore elettrostatico.

A valle del precipitatore elettrostatico il syngas si divide in due linee: una linea di potenza che alimenta un motore a combustione interna (MCI), dopo essere passato attraverso una seconda sezione di desolforazione a freddo, e una linea di produzione dell'idrogeno. Quest'ultima è oggetto delle analisi presentate in questo capitolo e include:

- un compressore (C1);
- un riscaldatore elettrico;
- un processo di desolforazione a caldo;
- un sistema di shift conversion;
- un sistema di rimozione della CO₂;
- un compressore (C2);
- una sezione di produzione dell'idrogeno (PSA).

Attualmente solamente una parte del syngas prodotto (circa 20-25 Nm³/h, su un massimo di 70-80 Nm³/h) può essere inviata alla linea di produzione dell'idrogeno.

Il compressore C1 serve a generare la sovrappressione necessaria a vincere le perdite di carico che si avranno lungo la linea di produzione dell'idrogeno. A valle del compressore è presente un riscaldatore elettrico con la funzione di portare il syngas dalla temperatura di uscita dal compressore (di poco superiore a 50°C, temperatura di uscita dal wet scrubber, considerato il ridotto Δp generato nel compressore) fino alla temperatura del reattore di desolforazione a caldo. Il reattore di desolforazione a caldo opera di norma tra 300 e 500 °C e si compone di tre sezioni. Una prima sezione dove attraverso un filtro catalitico si converte il COS in H₂S e due assorbitori dell'H₂S. Nel filtro catalitico il COS presente in quantità ridotte nel syngas, si converte in H₂S grazie a dei catalizzatori Ni-MoO₃/Al₂O₃. Gli assorbitori sono dotati di sorbenti all'ossido di zinco (ZnO), che reagisce con l'H₂S formando solfuro di zinco (ZnS) e vapore. Questi sistemi sono in grado di portare la concentrazione di H₂S nel syngas a valori inferiori a 10 ppm, sino a 1 ppm.

La successiva sezione di shift conversion del CO si basa su due reattori, uno operante ad alta temperatura (tra 350 e 450 °C) e uno operante a bassa temperatura (circa 250 °C). A monte di ognuno dei reattori di shift conversion si ha un sistema di iniezione di vapore che permette di ottenere nel syngas in ingresso al reattore un rapporto H₂O/CO adeguato. A valle del reattore ad alta temperatura il flusso di syngas è suddiviso in due flussi. Un flusso alimenta direttamente il reattore di shift conversion di bassa temperatura e un flusso viene invece inviato al primo reattore di rimozione della CO₂, che opera ad una temperatura leggermente superiore alla temperatura ambiente (circa 35 °C). A valle del reattore il syngas decarbonizzato viene miscelato con la portata principale e inviato al reattore di shift di bassa temperatura.

Le portate nei due differenti flussi sono determinate in modo da ottenere la temperatura desiderata in ingresso al reattore di bassa temperatura. Nella linea di purificazione è previsto un ulteriore apporto di vapore dall'esterno prima del reattore di bassa temperatura. A valle di questo reattore di shift conversion è presente poi un secondo sistema di rimozione della CO₂ che permette una ulteriore decarbonizzazione del syngas in uscita fino al raggiungimento dell'efficienza di rimozione desiderata.

Il processo di shift conversion del CO è favorito dall'aumentare del rapporto H₂O/CO e, essendo un processo esotermico, dal diminuire della temperatura, mentre la pressione di esercizio è influente in quanto si tratta di un processo senza variazione del numero di moli tra reagenti e prodotti. La presenza del reattore di alta temperatura, per quanto non garantisca una rimozione molto spinta del CO risulta comunque fondamentale in quanto, grazie alla elevata temperatura, permette di accelerare la reazione.

Il processo di cattura della CO₂ avviene invece in due reattori a bolle nei quali il syngas è introdotto attraverso 40 diffusori basati su membrane ceramiche. Il sistema opera ad una pressione leggermente superiore a quella atmosferica ed ad una temperatura di circa 30 °C. L'assorbimento della CO₂ avviene attraverso un solvente basato su una miscela di acqua e monoetanolamina (MEA). Il solvente ricco in CO₂ in uscita dalla sezione di assorbimento viene poi inviato alla sezione di rigenerazione. La rigenerazione avviene tramite una colonna dotata di un reboiler elettrico (che opera ad una temperatura compresa tra 120 e 150 °C), un condensatore, un separatore di umidità che ha la funzione di separare la CO₂ dai vapori di acqua e solvente e da una serie di scambiatori di calore atti a preriscaldare il solvente ricco di CO₂ in uscita dall'assorbitore e a raffreddare il solvente povero in CO₂ in uscita dal rigeneratore e destinato a rialimentare la colonna di assorbimento. Infine a valle della sezione di decarbonizzazione del solvente si ha la sezione di purificazione dell'idrogeno basata sulla tecnologia PSA (Pressure Swing Adsorption), che è molto diffusa in campo industriale per i suoi bassi costi. In particolare il sistema PSA installato nella linea di produzione dell'idrogeno dell'impianto Sotacarbo si basa su dei semplici processi a doppio stadio basati su setacci molecolari. Il syngas all'ingresso del sistema PSA deve essere caratterizzato da una pressione di 5-6 bar e pertanto a valle della sezione di decarbonizzazione è installato un secondo compressore (C2).

Uno schema generale del modello del sistema analizzato in ambiente Aspen è presentato nella Figura 3.2.

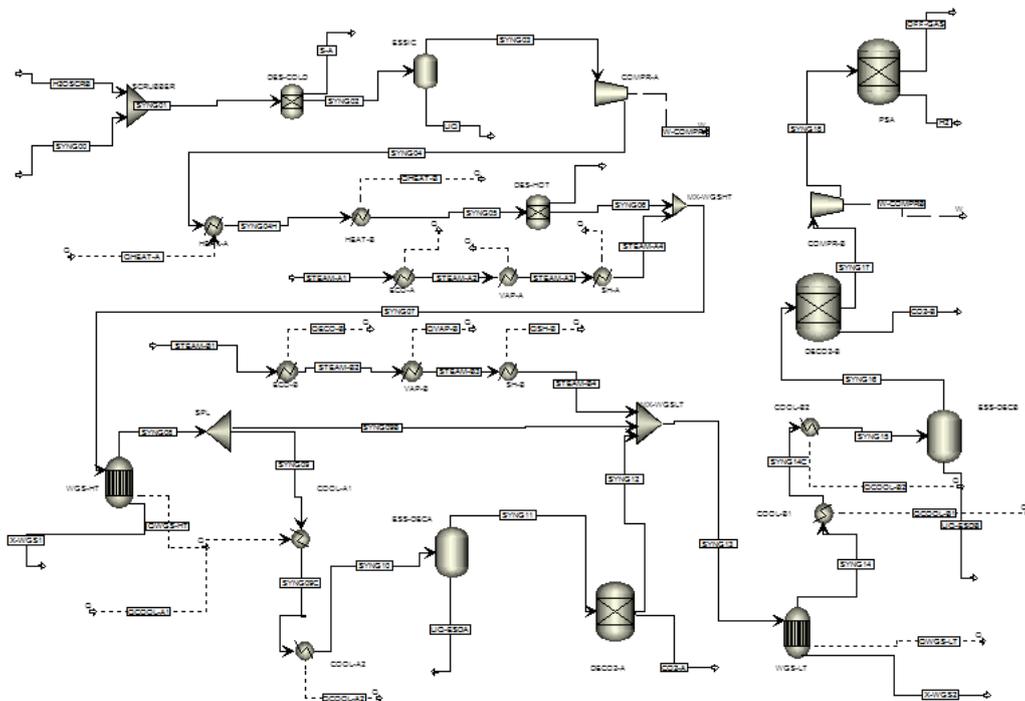


Figura 3.2 Schema della sezione di purificazione e cattura della CO₂ in Aspen-Plus

L'obiettivo primario di questa ricerca è di verificare la fattibilità di una integrazione dei vari sistemi di purificazione del syngas presenti nel sistema, al fine di ottimizzarne lo scambio energetico. Infatti nella situazione attuale i sistemi di riscaldamento e raffreddamento dei flussi non sono integrati tra di loro per problematiche legate al costo delle apparecchiature e al fine di garantire una maggiore flessibilità all'impianto sperimentale e di semplificarne la gestione.

3.2 Prestazioni del sistema di purificazione del syngas e cattura della CO₂

Il modello sviluppato è stato utilizzato per valutare le prestazioni del sistema di purificazione e cattura della CO₂ integrato con l'impianto pilota Sotacarbo. Le analisi sono state effettuate considerando in ingresso alla sezione un syngas ottenuto dalla gassificazione del carbone Usibelli (Tabella 2.1). Le principali caratteristiche del syngas sono state determinate durante una prova sperimentale e sono riportate nelle seguenti Tabelle 3.1-3.3.

La Tabella 3.1 riporta la portata massica, la temperatura, la pressione e il potere calorifico inferiore del syngas su base secca.

Tabella 3.1. Principali caratteristiche del syngas

Portata massica	kg/h	80,0
Temperatura	°C	100
Pressione	MPa	0,14
Potere calorifico inferiore (sul secco)	MJ/kg	5,11

La composizione del syngas è stata valutata su base secca durante la prova sperimentale ed è riportata in Tabella 3.2:

Tabella 3.2 Composizione del syngas su base secca

Materia volatile	(% in volume)
CO	23,68
CO ₂	7,71
H ₂	17,79
N ₂	47,30
CH ₄	1,73
H ₂ S	0,02
COS	0,01
O ₂	1,76
H ₂ O	*

Sulla base della composizione del syngas, della tipologia di carbone in ingresso al gassificatore e dei parametri del processo di gassificazione è stata ipotizzata una frazione molare di vapore acqueo nel syngas pari a 0,07. La conseguente composizione del syngas su base umida è stata riportata in Tabella 3.3

Tabella 3.3 Composizione del syngas su base umida

Materia volatile	(% in volume)
CO	22,02
CO ₂	7,17
H ₂	16,54
N ₂	43,99
CH ₄	1,61
H ₂ S	0,02
COS	0,01
O ₂	1,63
H ₂ O	7,00

La concentrazione di vapore acqueo nel syngas in uscita non influenza comunque le prestazioni del sistema, se non in misura molto marginale, in quanto, all'ingresso della sezione di purificazione, il syngas viene comunque raffreddato fino a 50 °C e saturato con acqua nel wet scrubber. Di conseguenza l'unico parametro che viene influenzato dalla concentrazione di vapore nel syngas è la portata di acqua in ingresso al wet scrubber. La portata di acqua in ingresso al wet scrubber è influenzata anche dalla temperatura di uscita del syngas dal gassificatore. Temperature del syngas maggiori richiedono ovviamente una portata d'acqua superiore per raffreddare il syngas fino a 50 °C.

Il modello sviluppato non analizza nel dettaglio la sezione di desolforazione a freddo e il precipitatore elettrostatico in quanto le perdite energetiche dovute a queste apparecchiature sono limitate. Il modello ipotizza che il syngas in uscita dalla sezione sia praticamente privo di ceneri e con una concentrazione di composti dello zolfo pari a qualche decina di ppm. La perdita di carico di questa prima sezione di purificazione è assunta pari a 10 kPa, valore ottenuto da dati sperimentali.

Un'analisi dettagliata, attraverso i modelli di simulazione, è stata invece effettuata sulla linea di produzione dell'idrogeno. Si è ipotizzato che la totalità del syngas prodotto dalla sezione di gassificazione (80 kg/h) possa essere inviata alla linea di produzione dell'idrogeno, che invece, come detto, nell'impianto Sotacarbo ha dimensioni più ridotte ed è in grado di trattare al massimo 20-25 kg/h di syngas.

Il compressore ha la funzione di vincere le perdite di carico lungo la linea e pertanto fornisce un incremento di pressione molto limitato portando la pressione del syngas da 0,13 MPa a 0,14 MPa. La potenza del compressore è pari a circa 240 W, con un rendimento politropico della macchina pari a 0,85. A valle del compressore è presente un riscaldatore elettrico che ha la funzione di incrementare la temperatura del syngas fino a 350 °C, temperatura necessaria per un corretto funzionamento del desolforatore a caldo. E' richiesta una potenza termica pari a 8,5 kW per portare gli 80 kg/h di syngas da circa 55 °C fino a 350 °C.

A valle del desolforatore è presente il reattore di shift conversion del CO ad alta temperatura. Perché possa avvenire la reazione è necessario che nel syngas sia presente una opportuna quantità di vapore acqueo. Il valore stechiometrico del rapporto molare vapore/CO n è pari a 1, ma di norma, per consentire la reazione si utilizzano valori compresi tra 1,5 e 3. Il valore del rapporto suddetto rapporto nel syngas all'uscita del desolforatore è pari a circa 0,45, pertanto per ottenere un adeguato rapporto molare vapore/CO in ingresso alla sezione è necessario introdurre del vapore acqueo. Per la grande importanza di questo parametro, sia sulle prestazioni dei reattori che sul bilancio energetico globale del sistema è stata effettuata un'analisi parametrica, facendo varare il rapporto nell'intervallo 1,5-2,5.

Nella successiva Tabella 3.4 vengono indicate, in funzione del rapporto molare vapore/CO, n, la portata di vapore da introdurre dall'esterno e l'energia termica richiesta per il processo di preriscaldamento dell'acqua, vaporizzazione e surriscaldamento del vapore.

Tabella 3.4. Portata massica di vapore e potenza termica necessaria per la produzione del vapore in funzione del rapporto molare vapore/CO n

rapporto molare vapore/CO, n	Portata massica di vapore kg/h	Potenza termica kW
1,5	14,0	12,0
1,6	15,4	13,1
1,7	16,7	14,2
1,8	18,0	15,3
1,9	19,3	16,5
2	20,6	17,6
2,1	22,0	18,7
2,2	23,3	19,8
2,3	24,6	20,9
2,4	25,9	22,1
2,5	27,2	23,2

Per ottenere nel syngas un rapporto molare n pari a 1,5, la portata massica di vapore da produrre deve essere pari a 14 kg/h. Nell'ipotesi di preriscaldare l'acqua a partire dalla temperatura ambiente e di surriscaldare il vapore fino alla temperatura di ingresso nel reattore di shift (350 °C) è necessaria una potenza termica pari a 12 kW. Un rapporto molare n pari a 2,5 richiede una produzione di vapore di 27,2 kg/h con una conseguente potenza termica di 23,2 kW. Le potenze termiche riportate nella tabella sono potenze ideali e non tengono conto del rendimento dell'apparecchiatura di produzione. Nell'impianto in esame il vapore è prodotto attraverso una caldaia alimentata a GPL per la quale si è ipotizzato un rendimento pari a 0,90.

La Tabella 3.5 riporta il grado di conversione del CO e la temperatura del syngas in uscita dal reattore di shift conversion ad alta temperatura in funzione del rapporto molare vapore/CO n nell'ipotesi di processo adiabatico.

Tabella 3.5. Grado di conversione del CO e temperatura del syngas in uscita in funzione del rapporto molare vapore/CO n

rapporto molare vapore/CO n	Grado di conversione	Temperatura syngas °C
1,5	0,697	486,8
1,6	0,715	487,4
1,7	0,731	487,8
1,8	0,746	488,0
1,9	0,760	488,2
2	0,773	488,0
2,1	0,785	487,5
2,2	0,795	487,2
2,3	0,805	486,6
2,4	0,815	485,9
2,5	0,823	485,2

Dalla Tabella 3.5 emerge come i valori di rapporto molare vapore/CO presi in considerazione garantiscano un buon grado di conversione del CO già nel reattore di shift ad alta temperatura. Per un rapporto n pari a 1,5 il grado di conversione del CO è pari al 69,7%, valore che sale fino all'82,3% per un rapporto n pari a 2,5. La temperatura del syngas in uscita è sempre attorno a 485 °C, con un massimo che viene raggiunto per n=1,9, nonostante l'aumento del grado di conversione del CO al crescere di n testimoni un aumento dell'energia sviluppata dalla reazione esotermica di shift conversion. Tuttavia, parte della energia sviluppata viene utilizzata per surriscaldare fino a circa 485 °C il vapore non reagito che viene introdotto nel reattore alla temperatura di 350 °C. La temperatura di uscita dal reattore di alta temperatura calcolata dal modello è superiore ai valori attesi, ma come detto, non essendo disponibili dati sulle perdite termiche, il reattore è stato considerato adiabatico e non vengono pertanto considerate le perdite termiche verso l'esterno.

A valle del reattore di shift ad alta temperatura la portata di syngas è suddivisa in due flussi. Un flusso alimenta la sezione di decarbonizzazione dalla quale fuoriesce a 35 °C e un flusso, ad alta temperatura (circa 485 °C) alimenta direttamente il reattore di shift a bassa temperatura. La frazione di syngas che alimenta direttamente il reattore di shift di bassa temperatura è stabilita in modo che, dopo il mescolamento con il syngas freddo decarbonizzato, si ottenga un syngas alla temperatura di 200 °C.

La Tabella 3.6 riporta la frazione di syngas che viene indirizzata alla sezione di decarbonizzazione e le due conseguenti portate massiche di syngas in funzione del rapporto molare vapore/CO n.

Tabella 3.6. Frazione di syngas indirizzata alla sezione di decarbonizzazione e portate massiche di syngas in funzione del rapporto molare vapore/CO n

rapporto molare vapore/CO n	Frazione di syngas alla decarbonizzazione	Portata di syngas alla decarbonizzazione	Portata di syngas diretto a shift BT
		kg/h	kg/h
1,5	0,713	66,6	26,8
1,6	0,717	67,9	26,8
1,7	0,721	69,2	26,8
1,8	0,724	70,5	26,8
1,9	0,728	71,8	26,8
2	0,731	73,1	26,9
2,1	0,734	74,4	26,9
2,2	0,737	75,6	27,0
2,3	0,739	76,9	27,1
2,4	0,742	78,1	27,2
2,5	0,744	79,4	27,2

All'aumentare del rapporto molare n aumenta la frazione di syngas che viene inviata alla sezione di decarbonizzazione ed ovviamente, essendo maggiore la portata in uscita dal reattore di shift, anche la portata massica di syngas. La portata di syngas inviata direttamente al reattore di bassa temperatura è invece crescente in misura molto limitata con n, perché la quasi totalità di H₂O presente nel syngas inviato alla sezione di decarbonizzazione viene persa per condensazione e pertanto la portata di syngas in uscita dalla sezione di decarbonizzazione è crescente anche essa in misura limitata con n.

Come descritto nel paragrafo precedente, il processo di cattura della CO₂ avviene in due reattori a bolle, attraverso un solvente basato su una miscela di acqua e MEA (al 30% in peso). Nell'analisi si ipotizza per ogni reattore un rendimento di rimozione della CO₂ pari al 90%. Per ottenere un rendimento del 90% è necessaria una portata massica di solvente pari a 3,5 volte la portata di syngas in ingresso al reattore. Per la rigenerazione del solvente si è calcolata una potenza termica al reboiler pari a 3,5 MJ/kg di CO₂ catturata.

La Tabella 3.7 riporta la potenza termica di raffreddamento del syngas prima del reattore di cattura della CO₂ e le potenze termiche ed elettriche necessarie per il funzionamento della sezione di decarbonizzazione in funzione del rapporto molare vapore/CO, n.

Tabella 3.7. Portata termica di raffreddamento, potenza termica al reboiler e potenza elettrica per il pompaggio del solvente in funzione del rapporto molare vapore/CO n

rapporto molare vapore/CO n	Potenza termica di raffreddamento	Potenza termica al reboiler	Potenza elettrica per pompaggio solvente
	kW	kW	kW
1,5	16,1	19,2	5,9
1,6	17,0	19,7	6,0
1,7	17,9	20,1	6,0
1,8	18,8	20,5	6,1
1,9	19,7	20,9	6,1
2	20,6	21,2	6,1
2,1	21,4	21,5	6,2
2,2	22,3	21,8	6,2
2,3	23,2	22,1	6,2
2,4	24,1	22,4	6,3
2,5	25,0	22,6	6,3

La potenza termica che si ottiene con il raffreddamento del syngas da decarbonizzare da circa 485 °C a 35 °C è dell'ordine di 15-25 kW ed è crescente con n; tuttavia è necessario puntualizzare che parte di questa potenza termica si sviluppa attraverso la condensazione del vapore acqueo presente nel syngas. Anche la potenza termica richiesta al reboiler per la rigenerazione del solvente è crescente con n, perché la maggiore conversione del CO assicura una maggiore portata di CO₂ da catturare. La rigenerazione del solvente richiede comunque una potenza termica attorno a 20 kW. La potenza elettrica necessaria al pompaggio del solvente è dell'ordine di 6 kW ed è anche essa crescente con n, in quanto la portata di solvente necessaria alla cattura della CO₂ è funzione della portata di syngas da trattare.

Nella linea di purificazione integrata con l'impianto pilota Sotacarbo è previsto inoltre un ulteriore apporto di vapore dall'esterno, significativamente inferiore rispetto al precedente, a monte del reattore di bassa temperatura, ma il rapporto molare vapore/CO presente nel syngas prima del reattore risulta comunque sufficiente a garantire lo svolgimento delle reazioni di shift a bassa temperatura. Pertanto, nel modello studiato in ambiente Aspen, si è deciso di non considerare questa ulteriore linea di alimentazione del vapore.

La Tabella 3.8 mostra il rapporto molare vapore/CO n₂ nel syngas in ingresso al reattore di bassa temperatura in funzione del rapporto molare vapore/CO n nel syngas in ingresso alla sezione di shift.

Tabella 3.8 Rapporto molare vapore/CO n in funzione del rapporto molare vapore/CO n

Rapporto molare vapore/CO n	Rapporto molare vapore/CO n ₂
1,5	1,35
1,6	1,51
1,7	1,68
1,8	1,86
1,9	2,05
2	2,26
2,1	2,48
2,2	2,71
2,3	2,96
2,4	3,22
2,5	3,49

La Tabella 3.8 mostra come per un valore del rapporto molare vapore/CO n nel syngas in ingresso al reattore di alta temperatura pari a 1,5 il rapporto molare vapore/CO n₂ nel syngas in ingresso al reattore di bassa temperatura sia pari a 1,35, mentre per un valore di n pari a 2,5 il rapporto n₂ aumenti sino a quasi 3,5.

La successiva Tabella 3.9 riporta il grado di conversione del CO e la temperatura del syngas in uscita dalla sezione di shift conversion in funzione del rapporto molare vapore/CO n in ingresso alla sezione.

Tabella 3.9. Grado di conversione del CO e temperatura del syngas in uscita in funzione del rapporto molare vapore/CO n

rapporto molare vapore/CO n	Grado di conversione	Temperatura syngas °C
1,5	0,927	262,0
1,6	0,938	260,1
1,7	0,948	257,9
1,8	0,956	255,7
1,9	0,962	253,4
2	0,967	251,2
2,1	0,971	248,9
2,2	0,974	246,9
2,3	0,977	244,8
2,4	0,980	242,6
2,5	0,982	240,8

Dalla Tabella 3.9 emerge come i valori di rapporto molare vapore/CO presi in considerazione garantiscano un grado di conversione del CO nell'intera sezione di shift conversion sempre superiore al 90%. Per un rapporto n pari a 1,5 il grado di conversione del CO è pari al 92,7%, valore che sale fino al 98,2% per un rapporto n pari a 2,5. La temperatura del syngas in uscita è decrescente con n, passando da circa 260 °C (n=1,5) a circa 240 °C (n=2,5). La riduzione della temperatura all'aumentare di n si verifica sia per una maggiore diluizione con il vapore che per la minore energia termica sviluppata dalle reazioni di shift. Infatti per ridotti valori di n il grado di conversione del CO nel reattore di bassa temperatura è inferiore, ma la quantità di CO che partecipa alle reazioni è notevolmente superiore.

A valle del reattore di shift di bassa temperatura il syngas viene nuovamente raffreddato fino a 35 °C prima dell'ingresso nel secondo reattore di decarbonizzazione.

La Tabella 3.10 riporta la portata massica di syngas in ingresso al secondo reattore di decarbonizzazione e la frazione molare di CO₂ contenuta nel syngas in funzione del rapporto molare vapore/CO n in ingresso alla sezione di shift conversion.

Dalla Tabella 3.10 emerge come la portata massica di syngas in ingresso alla sezione di decarbonizzazione sia decrescente con n, ma le variazioni sono abbastanza limitate. La portata massica varia infatti nell'intervallo 65-68 kg/h. All'aumentare di n si riduce la portata di syngas come effetto della maggiore quantità di CO₂ rimossa nel primo reattore, rimozione che influenza anche la concentrazione di syngas nel syngas. Anche la frazione molare di CO₂ nel syngas è, infatti, leggermente decrescente con n (da 0,123 per n=1,5 a 0,112 per n=2,5).

Tabella 3.10. Portata massica di syngas e frazione molare di CO₂ all'ingresso del secondo reattore di decarbonizzazione in funzione del rapporto molare vapore/CO n

rapporto molare vapore/CO n	Portata massica di syngas	Frazione molare di CO ₂
	kg/h	
1,5	68,4	0,1231
1,6	68,4	0,1218
1,7	68,0	0,1210
1,8	67,7	0,1200
1,9	67,4	0,1189
2	67,1	0,1177
2,1	66,8	0,1165
2,2	66,5	0,1152
2,3	66,3	0,1140
2,4	66,0	0,1128
2,5	65,8	0,1116

La Tabella 3.11 riporta la potenza termica di raffreddamento del syngas prima del secondo reattore di cattura della CO₂ e le potenze termiche ed elettriche necessarie per il funzionamento di questo reattore in funzione del rapporto molare vapore/CO n in ingresso alla sezione di shift conversion.

Tabella 3.11 Potenza termica di raffreddamento, potenza termica al reboiler e potenza elettrica per il pompaggio del solvente in funzione del rapporto molare vapore/CO n

rapporto molare vapore/CO n	Potenza termica di raffreddamento	Potenza termica al reboiler	Potenza elettrica per pompaggio solvente
	kW	kW	kW
1,5	6,7	16,1	6,6
1,6	6,7	16,0	6,6
1,7	6,9	15,9	6,6
1,8	7,2	15,8	6,6
1,9	7,4	15,6	6,6
2	7,6	15,4	6,5
2,1	7,8	15,2	6,5
2,2	8,0	15,1	6,5
2,3	8,2	14,9	6,4
2,4	8,4	14,7	6,4
2,5	8,7	14,5	6,4

La potenza termica di raffreddamento è crescente con n, nonostante il syngas da raffreddare sia caratterizzato da minori temperatura (Tabella 3.9) e portata massica (Tabella 3.10). Infatti una parte consistente di questa potenza termica si sviluppa per la condensazione del vapore acqueo, la cui presenza nel syngas aumenta con n. La potenza termica richiesta al reboiler per la rigenerazione del solvente è invece decrescente con n, perché la CO₂ da catturare è inferiore, essendo inferiori sia la portata di syngas che la concentrazione di CO₂ nel syngas. La potenza elettrica necessaria al pompaggio del solvente, essendo funzione della portata di syngas da trattare, è pertanto decrescente con n.

A valle della sezione di decarbonizzazione è installato un compressore con la funzione di portare la pressione del syngas sino a 5 bar prima dell'ingresso nel sistema PSA. Dato il maggiore rapporto di compressione richiede una potenza elettrica notevolmente superiore rispetto al compressore in ingresso

alla sezione di purificazione. La potenza richiesta dal compressore è funzione dei parametri operativi della linea di purificazione, ma è comunque sempre di circa 4,3 kW, nell'ipotesi di rendimento politropico della macchina pari a 0,85.

Infine a valle della sezione di decarbonizzazione del solvente è presente la sezione PSA per la produzione dell'idrogeno. In uscita dalla sezione PSA si ottengono due flussi:, un gas ricco di idrogeno e il syngas residuo principalmente composto da azoto.

La Tabella 3.12 mostra le portate dei due flussi in funzione del rapporto molare vapore/CO n in ingresso alla sezione di shift conversion.

Tabella 3.12 Portata massica di syngas all'uscita dalla sezione PSA e di gas ricco in idrogeno in funzione del rapporto molare vapore/CO n

rapporto molare vapore/CO n	Portata massica di syngas residuo	Portata massica di gas ricco di idrogeno
	kg/h	kg/h
1,5	47,7	4,0
1,6	47,9	4,0
1,7	47,7	4,0
1,8	47,6	3,9
1,9	47,4	3,9
2	47,3	3,9
2,1	47,2	3,9
2,2	47,2	3,9
2,3	47,1	3,9
2,4	47,0	3,9
2,5	47,0	3,9

La Tabella 3.12 mostra come il gas ricco in idrogeno prodotto nel PSA sia caratterizzato da una portata massica di circa un ordine di grandezza inferiore rispetto alla portata di syngas in uscita dal sistema.

Nella successiva Tabella 3.13 si presenta la composizione del syngas in uscita dal PSA in funzione del rapporto molare vapore/CO n in ingresso alla sezione di shift conversion.

Tabella 3.13 Composizione del syngas in uscita dalla sezione PSA in funzione del rapporto molare vapore/CO n

rapporto molare vapore/CO n	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	CH ₄	O ₂	H ₂ O
1,5	0,0236	0,0207	0,0444	0,7802	0,0294	0,0299	0,0717
1,6	0,0197	0,0205	0,0444	0,7751	0,0292	0,0297	0,0813
1,7	0,0167	0,0204	0,0448	0,7775	0,0293	0,0298	0,0815
1,8	0,0143	0,0202	0,0451	0,7795	0,0294	0,0299	0,0816
1,9	0,0124	0,0201	0,0454	0,7812	0,0294	0,0300	0,0817
2	0,0108	0,0199	0,0456	0,7826	0,0295	0,0300	0,0817
2,1	0,0094	0,0197	0,0458	0,7838	0,0295	0,0301	0,0817
2,2	0,0083	0,0195	0,0459	0,7849	0,0296	0,0301	0,0817
2,3	0,0074	0,0192	0,0461	0,7858	0,0296	0,0301	0,0817
2,4	0,0066	0,0190	0,0462	0,7867	0,0296	0,0302	0,0817
2,5	0,0060	0,0188	0,0463	0,7874	0,0297	0,0302	0,0816

Dalla Tabella 3.13 emerge come il syngas in uscita dalla sezione PSA sia principalmente composto da azoto (circa 78-79%). La percentuale di idrogeno è attorno al 4,5%, mentre metano e ossigeno mostrano una concentrazione di circa il 3% e la CO₂ attorno al 2%. La concentrazione di queste specie non è particolarmente influenzata dal rapporto molare n, al contrario di quanto accade per il CO, la cui frazione molare decresce invece con n. Per n=1,5 essa è pari al 2,4% mentre per n=2,5 si riduce fino allo 0,6%. La frazione molare di vapore acqueo è attorno al 7-8%; per valori di n superiori a 1,6 la concentrazione di vapore rimane pressoché costante all'aumentare di n, in quanto la maggiore quantità di vapore introdotta per lo shift del CO condensa durante il raffreddamento a monte della sezione di decarbonizzazione. Nella successiva Tabella 3.14 è invece riportata la composizione del gas ricco di idrogeno in uscita dal PSA in funzione del rapporto molare vapore/CO n in ingresso alla sezione di shift conversion.

Tabella 3.14 Composizione del gas ricco di idrogeno in uscita dalla sezione PSA in funzione del rapporto molare vapore/CO n

rapporto molare vapore/CO n	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	CH ₄	O ₂	H ₂ O
1,5	0,0089	0,0035	0,9513	0,0364	0,0000	0,0000	0,0000
1,6	0,0074	0,0034	0,9530	0,0362	0,0000	0,0000	0,0000
1,7	0,0063	0,0034	0,9543	0,0360	0,0000	0,0000	0,0000
1,8	0,0053	0,0033	0,9554	0,0359	0,0000	0,0000	0,0000
1,9	0,0046	0,0033	0,9563	0,0358	0,0000	0,0000	0,0000
2	0,0040	0,0033	0,9571	0,0357	0,0000	0,0000	0,0000
2,1	0,0035	0,0032	0,9577	0,0357	0,0000	0,0000	0,0000
2,2	0,0031	0,0032	0,9582	0,0356	0,0000	0,0000	0,0000
2,3	0,0027	0,0031	0,9586	0,0356	0,0000	0,0000	0,0000
2,4	0,0024	0,0031	0,9590	0,0355	0,0000	0,0000	0,0000
2,5	0,0022	0,0030	0,9593	0,0355	0,0000	0,0000	0,0000

L'altro flusso gassoso in uscita dal PSA è quasi completamente composto da idrogeno (95-96%) con piccole quantità di azoto (3,5%), CO₂ (0,35%) e CO (0,2-0,9%). All'aumentare del rapporto n aumenta la purezza dell'idrogeno ottenuto. Per n=1,5 la purezza è pari al 95,1%, mentre per n=2,5 la purezza aumenta fino al 95,9%. Questo flusso gassoso non contiene metano, ossigeno e vapore acqueo che all'interno del PSA non vengono separati dal flusso principale.

3.3 Emissioni di CO₂ del sistema

Un aspetto fondamentale dell'analisi è il calcolo delle emissioni di CO₂ del sistema di purificazione e di cattura della CO₂ nel suo complesso. Nella Tabella 3.15 si riportano le portate massiche di CO₂, CO e CH₄ nel syngas in uscita dal PSA e la portata massica di CO₂ equivalente in funzione del rapporto molare vapore/CO n in ingresso al reattore di shift conversion di alta temperatura. La portata massica di CO₂ equivalente è calcolata considerando la quantità di CO₂ che si forma dai processi di combustione di ossido di carbonio (CO) e metano (CH₄). Dalla combustione di un chilogrammo di ossido di carbonio si formano 44/28 chilogrammi di CO₂, mentre dalla combustione di un chilogrammo di metano si formano 2,75 chilogrammi di CO₂.

Nella Tabella 3.16 sono invece riportate le portate massiche di CO₂, equivalente, CO₂, CO e CH₄ nel gas ricco di idrogeno in uscita dal PSA, sempre in funzione del rapporto molare vapore/CO n in ingresso alla sezione di shift.

Tabella 3.15 Portata massica di CO₂ equivalente, di CO₂, di CO e di CH₄ nel syngas in uscita dalla sezione PSA in funzione del rapporto molare vapore/CO n

rapporto molare vapore/CO n	CO ₂ equivalente	CO ₂	CO	CH ₄
	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
1,5	5,91	1,66	1,20	0,86
1,6	5,60	1,65	1,01	0,86
1,7	5,34	1,64	0,86	0,86
1,8	5,13	1,62	0,73	0,86
1,9	4,95	1,60	0,63	0,86
2	4,80	1,59	0,55	0,86
2,1	4,68	1,57	0,48	0,86
2,2	4,57	1,55	0,42	0,86
2,3	4,48	1,53	0,38	0,86
2,4	4,40	1,51	0,34	0,86
2,5	4,33	1,49	0,30	0,86

Tabella 3.16 Portata massica di CO₂ equivalente, di CO₂, di CO e di CH₄ nel gas ricco di idrogeno in uscita dalla sezione PSA in funzione del rapporto molare vapore/CO n

rapporto molare vapore/CO n	CO ₂ equivalente	CO ₂	CO	CH ₄
	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
1,5	0,66	0,18	0,30	0,00
1,6	0,58	0,18	0,25	0,00
1,7	0,52	0,18	0,21	0,00
1,8	0,47	0,18	0,18	0,00
1,9	0,43	0,18	0,16	0,00
2	0,39	0,18	0,14	0,00
2,1	0,36	0,17	0,12	0,00
2,2	0,34	0,17	0,11	0,00
2,3	0,32	0,17	0,09	0,00
2,4	0,30	0,17	0,08	0,00
2,5	0,28	0,17	0,08	0,00

Dalla analisi delle Tabelle 3.15 e 3.16 emerge come le emissioni CO₂ equivalente in entrambi i flussi gassosi si riducano notevolmente passando da n=1,5 a n=2,5, soprattutto grazie al minor contributo dato dalla combustione del CO residuo.

Nella successiva Tabella 3.17 vengono riportate differenti forme del rendimento di rimozione della CO₂, definito come rapporto tra la CO₂ catturata nei due reattori e la CO₂ che verrebbe emessa dal sistema senza sezione di rimozione della CO₂.

Un primo rendimento, $\eta_{CO_2,A}$ è definito dalla eq. 3.1 come il rapporto tra la CO₂ catturata (m_{CATT}) e la somma della CO₂ catturata e della CO₂ equivalente (m_{EQ}) riportata nelle Tabelle 3.15 e 3.16.

$$\eta_{CO_2,A} = \frac{m_{CATT}}{m_{CATT} + m_{EQ}} \quad 3.1)$$

Un secondo rendimento, $\eta_{CO_2,B}$ è definito dalla eq. 3.2 come il rapporto tra la CO₂ catturata (m_{CATT}) e la somma della CO₂ catturata, della CO₂ equivalente (m_{EQ}) e della CO₂ prodotta dalla caldaia destinata alla produzione del vapore per lo shift del CO (m_{CALD}).

$$\eta_{CO_2,B} = \frac{m_{CATT}}{m_{CATT} + m_{EQ} + m_{CALD}} \quad 3.2)$$

Il terzo rendimento, $\eta_{CO_2,C}$ è definito dalla eq. 3.3 come il rapporto tra la CO₂ catturata (m_{CATT}) e la somma della CO₂ catturata, della CO₂ equivalente (m_{EQ}), della CO₂ prodotta dalla caldaia destinata alla produzione del vapore per lo shift del CO (m_{CALD}) e della CO₂ prodotta per alimentare il riscaldatore elettrico (m_{RISC}).

$$\eta_{CO_2,C} = \frac{m_{CATT}}{m_{CATT} + m_{EQ} + m_{CALD} + m_{RISC}} \quad 3.3)$$

Nella Tabella 3.17 si riportano i valori ottenuti per le tre differenti forme del rendimento di rimozione della CO₂, definite nelle equazioni 3.1-3.3, in funzione del rapporto molare vapore/CO n in ingresso alla sezione di shift.

Tabella 3.17 Portata massica di syngas all'uscita dalla sezione PSA e di gas ricco in idrogeno in funzione del rapporto molare vapore/CO n

rapporto molare vapore/CO n	$\eta_{CO_2,A}$	$\eta_{CO_2,B}$	$\eta_{CO_2,C}$
1,5	0,8470	0,7897	0,7359
1,6	0,8560	0,7931	0,7393
1,7	0,8634	0,7949	0,7414
1,8	0,8696	0,7956	0,7423
1,9	0,8747	0,7953	0,7423
2	0,8789	0,7942	0,7415
2,1	0,8825	0,7925	0,7403
2,2	0,8855	0,7904	0,7386
2,3	0,8881	0,7879	0,7365
2,4	0,8904	0,7851	0,7342
2,5	0,8923	0,7821	0,7317

Il rendimento $\eta_{CO_2,A}$ è ovviamente crescente con n, in quanto, oltre ad aumentare la CO₂ catturata nei due reattori, si riduce notevolmente la CO₂ equivalente da CO non reagito. Per n=1,5 il rendimento di rimozione della CO₂ del sistema $\eta_{CO_2,A}$ è pari all'84,7%, mentre per n=2,5 il rendimento raggiunge l'89,2%. Se si conteggia anche la CO₂ prodotta nella caldaia ($\eta_{CO_2,B}$) il rendimento di rimozione si riduce notevolmente (fino a 11 punti percentuali, per n=2,5) e mostra un valore massimo pari al 79,6% per n =1,8. Valori maggiori di n riducono il rendimento $\eta_{CO_2,B}$ per la elevata produzione di CO₂ associata al processo di produzione del vapore per lo shift. Per tutto l'intervallo di n considerato il rendimento $\eta_{CO_2,B}$ si mantiene comunque tra il 78,2 e il 79,6%. Valori ancora inferiori si ottengono per il rendimento $\eta_{CO_2,C}$, con mediamente 5 punti percentuali in meno rispetto al rendimento $\eta_{CO_2,B}$. Il rendimento $\eta_{CO_2,C}$ presenta un massimo pari al 74,2% per n=1,8 e si mantiene comunque tra il 73,2 e il 74,2%.

3.4 Integrazione energetica del sistema

Lo studio di cui ai capitoli precedenti è propedeutico all’obiettivo primario di questa attività di ricerca, cioè l’integrazione energetica del sistema di purificazione del syngas e di cattura della CO₂ presente a valle del gassificatore pilota Sotacarbo.

Il sistema in esame è infatti caratterizzato da una duplice richiesta di energia termica:

- per il riscaldamento del syngas a monte del processo di desolforazione a caldo;
- per la produzione di vapore destinato al processo di shift conversion del CO.

Allo stato attuale l’energia termica viene fornita al syngas attraverso un riscaldatore elettrico, mentre la produzione di vapore avviene tramite una caldaia alimentata a GPL.

Questo studio valuta la possibilità di recuperare energia termica dai processi di raffreddamento del syngas a monte dei reattori di cattura della CO₂, che operano a temperatura leggermente superiore alla temperatura atmosferica. Attualmente questa energia termica, che potrebbe essere recuperata, viene dispersa nell’ambiente.

Una prima soluzione, più semplice, prevede l’installazione di due scambiatori di calore come di seguito specificato. Un primo scambiatore S1 permette di effettuare il riscaldamento del syngas prima del desolforatore a caldo sfruttando l’energia termica ceduta dal raffreddamento del syngas a monte del primo reattore di decarbonizzazione. Un secondo scambiatore S2 permette invece di recuperare l’energia termica dal raffreddamento del syngas in ingresso al secondo reattore di decarbonizzazione attraverso il preriscaldamento dell’acqua da utilizzare per il CO shift.

L’energia termica ceduta dal syngas durante il processo di raffreddamento a monte del primo reattore di decarbonizzazione (Tabella 3.7) è sufficiente a soddisfare completamente la richiesta di 8,3 kW per il riscaldamento del syngas prima del desolforatore, qualunque valore di n venga considerato. Questa soluzione permette pertanto di eliminare il riscaldatore elettrico installato a monte del desolforatore. Il raffreddamento del syngas a monte del secondo reattore permette invece di preriscaldare l’acqua sino alle condizioni di vaporizzazione riducendo l’energia termica da fornire nella caldaia.

Tabella 3.18. Potenza termica recuperata e potenza termica da fornire per la vaporizzazione e il surriscaldamento del vapore in funzione del rapporto molare vapore/CO n

rapporto molare vapore/CO, n	Potenza termica recuperata	Potenza termica da fornire
	kW	kW
1,5	1,7	10,3
1,6	1,8	11,2
1,7	2,0	12,2
1,8	2,2	13,2
1,9	2,3	14,1
2	2,5	15,1
2,1	2,6	16,1
2,2	2,8	17,0
2,3	2,9	18,0
2,4	3,1	19,0
2,5	3,3	19,9

Nella Tabella 3.18 si riportano la potenza termica recuperata attraverso il raffreddamento del syngas (pari alla potenza termica da fornire per il preriscaldamento dell’acqua) e la potenza termica da fornire nella caldaia per il processo di vaporizzazione e surriscaldamento del vapore sempre in funzione del rapporto molare vapore/CO n in ingresso alla sezione di shift conversion.

La potenza termica che è possibile recuperare attraverso il preriscaldamento dell'acqua è dell'ordine di 1,5-3,3 kW, e riduce la potenza termica da fornire riportata nella Tabella 3.4. Lo schema a blocchi della sezione associato a questa prima soluzione proposta è riportato nella Figura 3.3.

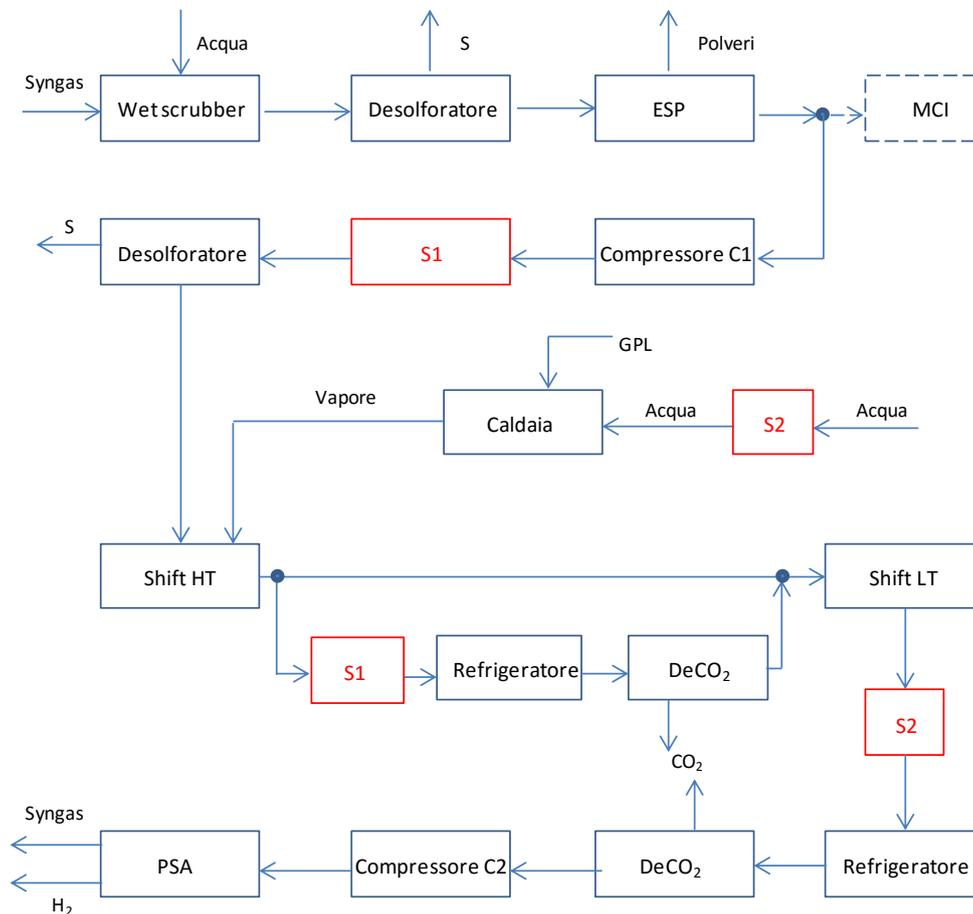


Figura 3.3 Schema a blocchi della sezione di purificazione e cattura della CO₂

La Tabella 3.19 mostra ancora i tre rendimenti di rimozione della CO₂ definiti nel paragrafo precedente, $\eta_{CO_2,A}$, $\eta_{CO_2,B}$ e $\eta_{CO_2,C}$ (Tabella 3.17) sempre in funzione del rapporto molare vapore/CO n in ingresso alla sezione di shift conversion.

Il rendimento $\eta_{CO_2,A}$ non subisce variazioni rispetto al rendimento riportato in Tabella 3.17 perché non è influenzato dal recupero termico. Il rendimento $\eta_{CO_2,B}$ è invece maggiore rispetto a quello riportato nella Tabella 3.17, grazie al minore consumo di GPL nella caldaia. Il massimo valore pari all'80,6% lo si riscontra per $n=1,9$ e la riduzione di rendimento per valori di n superiori è meno marcata (79,6% per $n=2,5$) rispetto al caso senza recupero riportato nella Tabella 3.17, per il maggior recupero termico con n . Non essendoci emissioni di CO₂ legate al riscaldatore elettrico il rendimento $\eta_{CO_2,C}$ coincide con il rendimento $\eta_{CO_2,B}$. Ovviamente oltre ad un aumento del rendimento di rimozione della CO₂ questa soluzione permette l'eliminazione del riscaldatore elettrico, che nella configurazione attuale fornisce 8,4 kW di potenza termica e la riduzione del consumo di GPL in caldaia.

Tabella 3.19 Rendimenti di rimozione della CO₂ in funzione del rapporto molare vapore/CO n

rapporto molare vapore/CO n	$\eta_{CO_2,A}$	$\eta_{CO_2,B}$	$\eta_{CO_2,C}$
1,5	0,8469	0,7972	0,7972
1,6	0,8560	0,8014	0,8014
1,7	0,8634	0,8039	0,8039
1,8	0,8696	0,8052	0,8052
1,9	0,8746	0,8055	0,8055
2	0,8788	0,8050	0,8050
2,1	0,8824	0,8040	0,8040
2,2	0,8855	0,8025	0,8025
2,3	0,8881	0,8006	0,8006
2,4	0,8904	0,7984	0,7984
2,5	0,8924	0,7959	0,7959

Una seconda soluzione possibile per l'integrazione energetica dell'intero sistema prevede sempre l'installazione di due scambiatori qui denominati S3 e S4.

Lo schema a blocchi della sezione associato a questa prima soluzione proposta è riportato nella Figura 3.4.

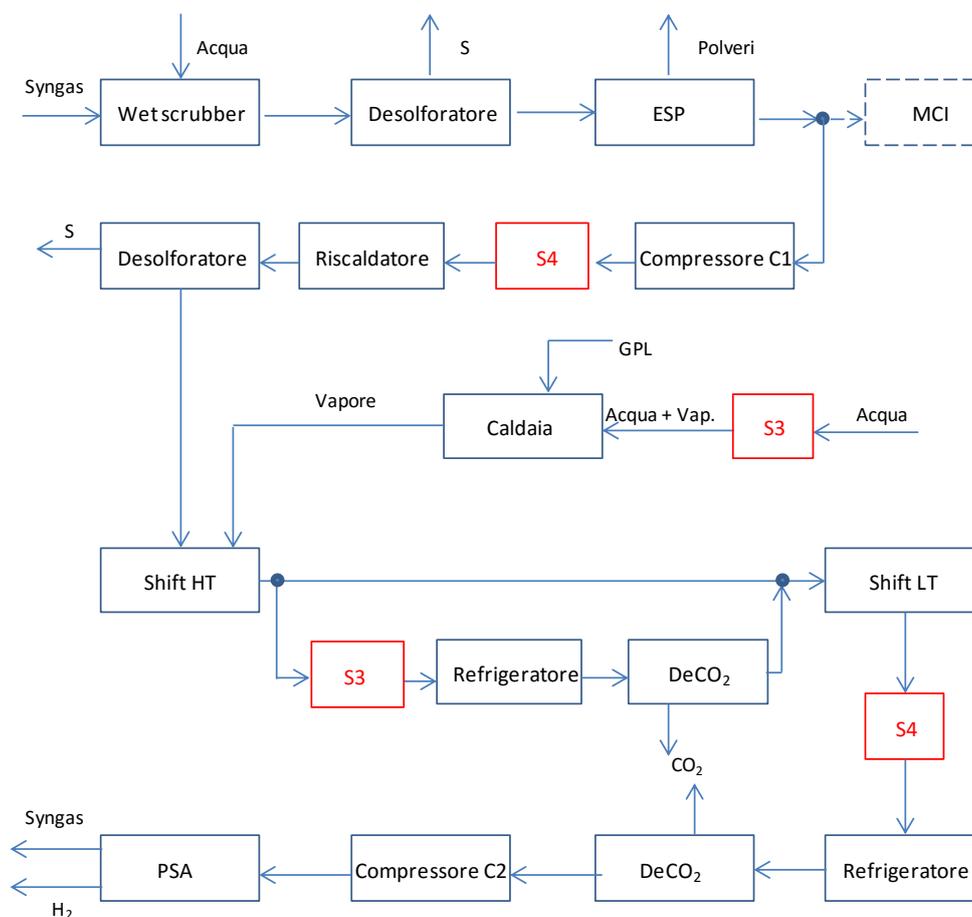


Figura 3.4 Schema a blocchi della sezione di purificazione e cattura della CO₂

Un primo scambiatore S3 permette lo sfruttamento dell'energia termica ottenuta dal raffreddamento del syngas a monte del primo reattore di decarbonizzazione per effettuare il preriscaldamento ed una parziale vaporizzazione dell'acqua destinata alla sezione di shift conversion. Un secondo scambiatore S4 permette lo sfruttamento dell'energia termica ottenuta dal raffreddamento del syngas a monte del secondo reattore di decarbonizzazione per effettuare un preriscaldamento del syngas in ingresso al desolfatore a caldo. Considerate le potenze termiche in gioco questa soluzione non prevede che il secondo scambiatore vada a sostituire il riscaldatore elettrico, ma solo che ne riduca la potenza assorbita.

Nella configurazione attuale a valle del compressore il syngas è caratterizzato da una temperatura di circa 60 °C. Imposto un ΔT minimo di 30 °C nello scambiatore S4 il syngas caldo può essere raffreddato dalla temperatura di uscita dal reattore di shift di bassa temperatura, riportata in Tabella 3.9, fino ad una temperatura di circa 90 °C.

La Tabella 3.20 riporta la temperatura di uscita del syngas freddo dallo scambiatore S4 e la potenza termica da fornire nel successivo preriscaldatore elettrico in funzione del rapporto molare vapore/CO n in ingresso alla sezione di shift conversion.

Tabella 3.20. Temperatura del syngas freddo in uscita dallo scambiatore S4 e potenza termica da fornire nel riscaldatore elettrico in funzione del rapporto molare vapore/CO n

rapporto molare vapore/CO, n	Temperatura syngas	Potenza termica nel riscaldatore elettrico
	°C	kW
1,5	238,2	3,3
1,6	237,1	3,3
1,7	235,8	3,4
1,8	234,3	3,4
1,9	232,8	3,5
2	231,2	3,5
2,1	229,7	3,6
2,2	228,1	3,6
2,3	226,7	3,7
2,4	225,3	3,7
2,5	224,0	3,7

Dalla Tabella 3.20 si evince come buona parte del preriscaldamento del syngas a monte del desolfatore possa avvenire nello scambiatore S4, da cui il syngas freddo esce con una temperatura compresa tra 225 e 240 °C. Degli 8,4 kW di potenza termica richiesti, solamente 3,3-3,7 kW devono essere forniti dal riscaldatore elettrico. Maggiore recupero lo si ottiene per bassi valori del rapporto molare n, in quanto il syngas caldo in ingresso allo scambiatore S4 è caratterizzato da maggiore portata massica (Tabella 3.10) e temperatura (Tabella 3.9).

Come già anticipato, una parte consistente dell'energia termica recuperabile con il processo di raffreddamento del syngas (Tabella 3.7) è energia di condensazione del vapore contenuto nel syngas, quindi nonostante l'energia termica di raffreddamento sia maggiore dell'energia termica necessaria per la produzione di vapore (Tabella 3.4), essa non può essere recuperata integralmente. Nello scambiatore S3 si riesce pertanto ad effettuare solamente il preriscaldamento dell'acqua e la vaporizzazione di una frazione del vapore. Un ΔT al pinch point pari a 10 °C è stato assunto all'interno dello scambiatore.

La Tabella 3.21 riporta la frazione di acqua che può essere vaporizzata nello scambiatore S3 in funzione del rapporto molare vapore/CO n in ingresso alla sezione di shift conversion.

Tabella 3.21 Frazione di acqua che può essere vaporizzata in funzione del rapporto molare vapore/CO n

Rapporto molare vapore/CO n	Frazione di acqua vaporizzata
1,5	1
1,6	1
1,7	0,95
1,8	0,89
1,9	0,84
2	0,79
2,1	0,75
2,2	0,72
2,3	0,68
2,4	0,65
2,5	0,63

La Tabella 3.21 mostra come per valori di n pari o inferiori a 1,6 si possa avere una completa vaporizzazione dell'acqua e si possa anche effettuare un piccolo surriscaldamento del vapore, mentre al crescere di n la frazione di acqua vaporizzata si riduce fino ad un valore di 0,63 per n=2,5.

La Tabella 3.22 mostra ancora i tre rendimenti di rimozione della CO₂ in funzione del rapporto molare vapore/CO n in ingresso alla sezione di shift conversion.

Tabella 3.22 Rendimenti di rimozione della CO₂ in funzione del rapporto molare vapore/CO n

rapporto molare vapore/CO n	$\eta_{CO_2,A}$	$\eta_{CO_2,B}$	$\eta_{CO_2,C}$
1,5	0,8416	0,8389	0,8143
1,6	0,8515	0,8453	0,8203
1,7	0,8596	0,8497	0,8244
1,8	0,8663	0,8527	0,8270
1,9	0,8718	0,8544	0,8284
2	0,8764	0,8552	0,8290
2,1	0,8803	0,8552	0,8288
2,2	0,8836	0,8547	0,8280
2,3	0,8864	0,8537	0,8268
2,4	0,8889	0,8522	0,8252
2,5	0,8910	0,8505	0,8234

Il rendimento $\eta_{CO_2,A}$ non subisce variazioni rispetto al rendimento riportato nelle Tabelle 3.17 e 3.19 perché, come già precisato, non è influenzato dal recupero termico. In compenso, questa soluzione garantisce dei valori di rendimento $\eta_{CO_2,B}$ e $\eta_{CO_2,C}$ molto più elevati. Per valori di n attorno a 1,5 la potenza termica che è necessario fornire con la caldaia per integrare lo scambiatore S3 è molto ridotta e si limita alla potenza termica di surriscaldamento del vapore e pertanto il rendimento $\eta_{CO_2,B}$ è quasi uguale al

rendimento $\eta_{CO_2,A}$. Differenze più marcate si ottengono all'aumentare di n . Il valore massimo del rendimento $\eta_{CO_2,B}$ pari all'85,5% lo si ottiene per $n=2$. Una ulteriore riduzione di circa 2,5 punti percentuali la si riscontra per il rendimento $\eta_{CO_2,C}$ per il quale si ottiene un massimo dell'82,9% sempre per $n=2$. Il rendimento $\eta_{CO_2,C}$ che si ottiene con la soluzione basata sugli scambiatori di calore S3 e S4 è comunque circa 2-3 punti percentuali superiore rispetto all'omologo rendimento con la soluzione basata sugli scambiatori di calore S1 e S2.

Ovviamente questa soluzione comporta delle complicazioni nel progetto degli scambiatori maggiori rispetto alla prima soluzione.

4 Conclusioni

L'attività di ricerca svolta dal Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali (DIMCM) dell'Università di Cagliari nell'ambito della linea di ricerca dal titolo "Modellazione e simulazione dei processi di gassificazione a letto fisso e dei successivi sistemi di trattamento del syngas" si è sviluppata secondo due differenti filoni:

- Modellazione e simulazione dei processi di gassificazione a letto fisso;
- Modellazione dei sistemi di purificazione del syngas e di cattura della CO₂.

Con riferimento alla modellazione e simulazione dei processi di gassificazione a letto fisso, è stato sviluppato un modello zero-dimensionale stazionario utilizzando il codice di calcolo Aspen Plus. Il modello permette di prevedere le prestazioni di impianti di gassificazione a letto fisso up-draft di piccole dimensioni. Considerando le potenzialità dei modelli allo stato stazionario, il modello sviluppato simula le prestazioni dei gassificatori a letto fisso con buona accuratezza. È stata inoltre valutata l'influenza dei principali parametri di processo. Lo studio dimostra che le prestazioni del gassificatore sono estremamente sensibile alle variazioni dei rapporti massici aria/carbone e vapore/carbone, alle perdite di energia termica e al tasso di conversione del carbonio. In particolare, un aumento del rapporto di massa aria/carbone comporta una riduzione del potere calorifico del syngas, principalmente a causa della diluizione con azoto, e un aumento delle temperature di gassificazione e di uscita del syngas. D'altra parte, un aumento di rapporto massico vapore/carbone promuove le reazione di conversione del CO, provocando così un aumento della concentrazione di H₂ e CO₂ e una diminuzione di CO nel syngas grezzo.

Il modello rappresenta bene il comportamento sperimentale del gassificatore pilota Sotacarbo, quando viene alimentato con carboni ad elevata reattività (ligniti e carboni sub-bituminosi). Pertanto, può essere utilizzato a sostegno della progettazione delle campagne sperimentali.

La seconda attività di ricerca ha riguardato la modellazione dei sistemi di purificazione del syngas e di cattura della CO₂ presenti a valle del gassificatore pilota di piccola taglia, con l'obiettivo di ottimizzarne l'integrazione con l'impianto di gassificazione nel suo complesso.

È stato individuato come parametro fondamentale, sia per le prestazioni dei reattori che per il bilancio energetico globale del sistema, il rapporto molare vapore/CO, n , in ingresso alla sezione di shift conversion del CO. È stata effettuata pertanto un'analisi parametrica di n , facendo varare il suddetto rapporto nell'intervallo 1,5-2,5.

Al fine di valutare le prestazioni del sistema è stato definito un rendimento di rimozione della CO₂, definito come rapporto tra la CO₂ catturata nei due reattori e la CO₂ che verrebbe emessa dal sistema senza sezione di rimozione della CO₂. Il rendimento è ovviamente crescente con il rapporto molare vapore/carbone n , in quanto, oltre ad aumentare la CO₂ catturata nei due reattori, si riduce notevolmente la CO₂ equivalente da CO non reagito. Per $n=2,5$ il rendimento raggiunge il valore massimo pari all'89,2%. Se si conteggia anche la CO₂ prodotta dalla caldaia preposta alla produzione del vapore che alimenta il processo di shift, il rendimento si riduce notevolmente (fino a 11 punti percentuali, per $n=2,5$) e mostra un valore massimo pari al 79,6% per $n=1,8$. Valori maggiori di n riducono il rendimento per la elevata produzione di CO₂ associata al processo di produzione di vapore. Valori ancora inferiori di rendimento di rimozione si ottengono considerando anche la CO₂ prodotta per alimentare il riscaldatore elettrico (circa 5 punti percentuali in meno rispetto al precedente rendimento, massimo pari al 74,2% per $n=1,8$).

Infine è stata studiata l'integrazione energetica del sistema di purificazione del syngas e di cattura della CO₂ presente a valle del gassificatore pilota Sotacarbo. Il sistema è infatti caratterizzato da una duplice richiesta di energia termica:

- per il riscaldamento del syngas a monte del processo di desolfurazione a caldo;
- per la produzione di vapore destinato al processo di shift conversion del CO.

Allo stato attuale l'energia termica viene fornita al syngas attraverso un riscaldatore elettrico, mentre la produzione di vapore avviene tramite una caldaia alimentata a GPL.

Questo studio ha valutato la possibilità di recuperare energia termica dai processi di raffreddamento del syngas a monte dei reattori di cattura della CO₂. Attualmente questa energia termica, che potrebbe essere recuperata, viene dispersa nell'ambiente.

Una prima soluzione, più semplice, prevede l'installazione di due scambiatori di calore come di seguito specificato. Un primo scambiatore S1 permette di effettuare il riscaldamento del syngas prima del desolfatore a caldo sfruttando l'energia termica ceduta dal raffreddamento del syngas a monte del primo reattore di decarbonizzazione. Un secondo scambiatore S2 permette invece di recuperare l'energia termica dal raffreddamento del syngas in ingresso al secondo reattore di decarbonizzazione attraverso il preriscaldamento dell'acqua da utilizzare per il CO shift.

Una seconda soluzione possibile per l'integrazione energetica dell'intero sistema prevede sempre l'installazione di due scambiatori, qui denominati S3 e S4. Un primo scambiatore S3 permette lo sfruttamento dell'energia termica ottenuta dal raffreddamento del syngas a monte del primo reattore di decarbonizzazione per effettuare il preriscaldamento ed una parziale vaporizzazione dell'acqua destinata alla sezione di shift conversion. Un secondo scambiatore S4 permette lo sfruttamento dell'energia termica ottenuta dal raffreddamento del syngas a monte del secondo reattore di decarbonizzazione per effettuare un preriscaldamento del syngas in ingresso al desolfatore a caldo. Considerate le potenze termiche in gioco questa soluzione non prevede che il secondo scambiatore vada a sostituire il riscaldatore elettrico, ma solo che ne riduca la potenza assorbita.

Analizzando il rendimento di rimozione della CO₂ $\eta_{CO_2,C}$, che è il rendimento più generale perché tiene conto anche della CO₂ emessa dalla caldaia e di quella associata al riscaldatore elettrico, si evince come il rendimento ottenuto con la soluzione basata sugli scambiatori di calore S3 e S4 risulta essere circa 2-3 punti percentuali superiore rispetto all'omologo rendimento con la soluzione basata sugli scambiatori di calore S1 e S2 e circa 8-9 punti percentuali superiore rispetto all'omologo rendimento con la soluzione attuale senza integrazione.

5 Riferimenti bibliografici

- [1] Wadhvani S, Wadhvani AK, Agarwal RB. Clean coal technologies – recent advances. In: First International Conference on Clean Coal Technologies for Our Future, Chia Laguna, Italy, 21-23 October, 2002.
- [2] Tola V, Pettinau A. Power generation plants with carbon capture and storage: A techno-economic comparison between coal combustion and gasification technologies. *Appl Energy* 2014;113:1461-74.
- [3] Cau G, Cocco D, Serra F. Energy and cost analysis of small-size integrated coal gasification and syngas storage power plants. *Energy Convers Manage* 2012;56:121-9.
- [4] Zeng X, Wang F, Li H, Wang Y, Dong L, Yu J, Xu G. Pilot verification of a low-tar two-stage coal gasification process with a fluidized bed pyrolyzer and fixed bed gasifier. *Appl Energy* 2014;115:9-16.
- [5] Xiao R, Zhang M, Jin B, Xiaong Y, Zhou H, Duan Y, Zhong Z, Chen X, Shen L, Huang Y. Air blown partial gasification of coal in a pilot plant pressurized spout-fluid bed reactor. *Fuel* 2007;86:1631-40.
- [6] Chen C, Jin YQ, Yan JH, Chi Y. Simulation of municipal solid waste gasification in two different types of fixed bed reactors. *Fuel* 2013;103:58-63.
- [7] Kuo PC, Wu W, Chen WH. Gasification performance of raw and torrefied biomass in a downdraft fixed bed gasifier using thermodynamic analysis. *Fuel* 2014;117:1231-41.
- [8] Woodmansee DE, Palmer PM. Gasification of a highly caking coal in the Gegas pressurized gas producer. *Energy Communication* 1976;2:13-44.
- [9] Kosky PG, Floess JK. Global model of coal gasifiers. *Ind Eng Chem Proc Des Dev* 1980;19:586-92.
- [10] Stefano JM. Evaluation and modification of ASPEN fixed-bed gasifier models for inclusion in a integrated gasification combined cycle power plant simulation. DOE/METC-85/4014 (DE8600109), 1985.
- [11] Cho YS, Joseph B. Heterogeneous model for moving-bed coal gasification reactors. *Ind Eng Chem Process Des Dev* 1981;20:314.
- [12] Min W, Edgar TF. The dynamic behaviour of a fixed-bed steam-oxygen coal gasifier disturbed by water influx. II. Model development and verification. *Chem Eng Commun* 1987;52:195-213.
- [13] Wen CY, Chen H, Onozaki M. User's manual for computer simulation and design of the moving bed coal gasifier. Final Report. DOE/MC/16474-1390 (DE83009533), 1982.
- [14] Benjamin BW. Great plains ASPEN mode development: Gasifier model. Final report. DOE/MC/19163-2157 (DE86013960), 1985.
- [15] Daniel KJ, Crapo AW, Spradlin LW, Corman JC. Transient model of a moving-bed coal gasifier. DOE Report, 1985.
- [16] Kim M, Joseph B. Dynamic behaviour of moving-bed coal gasifiers. *Ind Eng Chem Process Des Dev* 1983;22: 212-7.
- [17] Britten JA. Extinction phenomena in countercurrent packed-bed coal gasifiers: a simple model for gas production and char conversion rates. *Ind Eng Chem Res* 1988;27:197-203.
- [18] Hobbs ML, Radulovic PT, Smoot LD. Combustion and gasification of coals in fixed-beds. *Prog Energy Combust Sci* 1993;19:505-86.
- [19] Hobbs ML, Radulovic PT, Smoot LD. Modeling fixed-bed coal gasifiers. *AIChE J* 1992;38:681-702.
- [20] Radulovic PT, Ghani MU, Smoot LD. An improved model for fixed bed coal combustion and gasification. *Fuel* 1995;74:582-94.
- [21] Ghani MU, Radulovic PT, Smoot LD. An improved model for fixed bed coal combustion and gasification: sensitivity analysis and applications. *Fuel* 1996;75:1213-26.
- [22] Monazam ER, Shaddle LJ. Predictive tool to aid design and operations of pressurised fixed bed coal gasifiers. *Ind Eng Chem Res* 1998;31:120-30.
- [23] Moreea-Taha R. Modelling and simulation for coal gasification. Report CCC/42 International energy Agency, Clean Coal Centre, London, 2000.
- [24] Brundu M, Lallai A, Mura G. A simplified model of fixed-bed counter-current gasifier. In: Proceedings of the 3rd International Freiberg Conference on IGCC and XTL Technologies, Dresden, Germany, 18-21 May 2009.

- [25] Brundu MR, Mura G. Transient behavior of fixed-bed counter-current gasifier: one dimension modeling. In: Proceedings of the 3rd International Freiberg Conference on IGCC and XTL Technologies, Dresden, Germany, 18-21 May 2009.
- [26] Grana R, Sommariva S, Maffei T, Couci A, Faravelli T, Frassoldati A, Pierucci S, Ranzi E. Detailed kinetics in the mathematical model of fixed bed gasifiers. In: Proceedings of the 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, Naples, Italy, 6-9 June 2010.
- [27] De Souza-Santos ML. Comprehensive simulator applied to fluidised bed coal gasification. *The Open Chemical Engineering J* 2010;4:68-79.
- [28] Kulkarni M, Ganguli R. Moving bed gasification of low rank Alaska coal. *J Combust* 2012;2012:1-8.
- [29] Murgia S, Vascellari M, Cau G. Comprehensive CFD model of an air-blown coal-fired updraft gasifier. *Fuel* 2012;101:129-38.
- [30] Rogel A, Aguilon J. The 2d Eulerian approach of entrained flow and temperature in a biomass stratified downdraft gasifier. *Am J Appl Sci* 2006;3:2068-75.
- [31] Yang YB, Sharifi VN, Swithenbank J. Converting moving-grate incineration from combustion to gasification – numerical simulation of the burning characteristics. *Waste Manage* 2007;27:645-55.
- [32] Kovacik G, Oguztoreli M, Chambers A, Ozum B. Equilibrium calculations in coal gasification. *Int J Hydrogen Energ* 1990;15:125-31.
- [33] Watkinson AP, Lucas G, Lin CJ. A prediction of performance of commercial coal. *Fuel* 1991;70:519-27.
- [34] Yoon H, Wei J, Denn MM. A model for moving-bed coal gasification reactors. *AIChE J* 1978;24:885-903.
- [35] Watkinson AP, Cheng G, Lin CJ. Oxygen-steam gasification of coals in a spouted bed. *Canada J Chem Eng* 1987;65:791-8.
- [36] Hobbs ML, Radulovic PT, Smoot LD. Modeling fixed-bed coal gasifiers. *AIChE J* 1992;38:681-702.
- [37] Hahn OJ, Wesley DP, Swisshelm BA, Maples S, Withrow J. A mass and energy balance of a Wellman-Galusha gasifier. *Fuel Process Technol* 1979;2:1-16.
- [38] Murgia S, Cau G, Mura G. Experimental investigation and CFD numerical simulation of WGS for hydrogen enrichment of high CO₂ content syngas from an air-blown updraft coal gasifier. *Fuel* 2012; 101; 139-147.
- [39] Abu-Zahra MRM, Schneiders LHJ, Niederer JPM, Feron PHM, Versteeg GF. CO₂ capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine, *Int. Journal of Greenhouse Gas Control*. 1 (2007) 37-46.
- [40] Maggio E, Bassano C, Cali G, Deiana P, Ferrara F, Plaisant A, Pettinau A. A flexible gasification pilot plant for small-scale power generation and hydrogen production with carbon capture. Proceedings of Thirteenth Annual Conference on Carbon Capture, Utilization and Storage. Pittsburgh, 28 Aprile – 1 Maggio 2014.

6 Abbreviazioni ed acronimi

BT	Bassa Temperatura
CCS	Carbon Capture and Storage
CCT	Clean Coal Technologies
DIMCM	Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali
ESP	ElectroStatic Precipitator
FBC	Fluized Bed Combustion
FC	Fixed Carbon
IGCC	Integrated Gassification Combined Cycle
MEA	MonoEtanolAmmina
NCPSD	Non Conventional Particle Size Distribution
PCI	Potere Calorifico Inferiore

PSA

Pressure Swing Absorber

Breve curriculum scientifico dell'Unità di ricerca

L'attività di ricerca è stata svolta da una Unità di ricerca del Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali (DIMCM) dell'Università di Cagliari coordinata dal Prof. Ing. Giorgio Cau e costituita, oltre che dal Prof. Cau, dal Prof. Ing. Daniele Cocco e dal Dott. Ing. Vittorio Tola.

Il Prof. Giorgio Cau è professore ordinario di Sistemi per l'Energia e l'Ambiente presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Cagliari, dove insegna Sistemi Energetici I e Sistemi Energetici II. È stato, tra l'altro, membro del Consiglio di Amministrazione della Società di ricerca Sotacarbo dal 1996 al 2002 e dal 2008 è responsabile scientifico del Laboratorio "Tecnologie solari a concentrazione e Idrogeno da FER" di Sardegna Ricerche. È autore di oltre 120 pubblicazioni nel settore delle Macchine e dei Sistemi Energetici.

Il Prof. Daniele Cocco è professore ordinario di Sistemi per l'Energia e l'Ambiente presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Cagliari, dove insegna Macchine e Sistemi Energetici e Impatto ambientale dei Sistemi Energetici. È autore di oltre 80 pubblicazioni nel settore delle Macchine e dei Sistemi Energetici.

Il Dott. Ing. Vittorio Tola è ricercatore di Sistemi per l'Energia e l'Ambiente presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Cagliari, dove insegna Sistemi Energetici II. È autore di oltre 40 pubblicazioni nel settore delle Macchine e dei Sistemi Energetici.

La più recente attività svolta dall'unità di ricerca concerne prevalentemente i seguenti temi:

- Modellazione, controllo e sperimentazione di sistemi innovativi per l'accumulo di energia termica;
- Laboratorio per la produzione di energia termica ad alta temperatura da concentratori solari lineari;
- Ricerca e sviluppo di tecnologie per l'impiego del carbone ad emissioni quasi nulle nella micro-generazione distribuita;
- Sviluppo di tecnologie per la produzione ed il trattamento del syngas da carbone mirato all'ottenimento e l'utilizzo di vettori energetici ad alta valenza ambientale e dell'idrogeno in particolare;
- Modellazione e valutazione di processi di conversione termica del carbone basati su tecnologie USC e IGCC con trattamenti di purificazione degli effluenti gassosi e con rimozione della CO₂;
- Tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti granulometrie con cattura/seq. CO₂;
- Analisi, modellazione e sperimentazione di processi produzione e trattamento del syngas proveniente da gassificazione del carbone;
- Modellazione e sperimentazione di processi di produzione e trattamento del gas proveniente dalla gassificazione e combustione del carbone;
- Sviluppo di modelli numerico-analitici e progettazione di attrezzature sperimentali per prevedere l'evoluzione spazio-temporale di gas naturale e/o CO₂ fuoriusciti da gasdotti accidentalmente danneggiati;
- Analisi dell'evoluzione spazio - temporale della dispersione di CO₂ rilasciata da gasdotti a partire da condizioni supercritiche.