



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Analisi e modellazione dei processi di conversione termica
del carbone con trattamento e conversione degli effluenti
gassosi prodotti

Giorgio Cau, Vittorio Tola



ANALISI E MODELLAZIONE DEI PROCESSI DI CONVERSIONE TERMICA DEL CARBONE CON
TRATTAMENTO E CONVERSIONE DEGLI EFFLUENTI GASSOSI PRODOTTI

Giorgio Cau, Vittorio Tola (Università degli Studi di Cagliari, Dipartimento di Ingegneria
Meccanica)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA

ACCORDO DI PROGRAMMA

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO - ENEA

**ATTIVITÀ DI RICERCA E SVILUPPO DI INTERESSE GENERALE
PER IL SISTEMA ELETTRICO NAZIONALE**

PIANO ANNUALE DI REALIZZAZIONE TERZA ANNUALITÀ

Progetto 2.2. “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

RAPPORTO TECNICO

**Analisi e modellazione dei processi di conversione termica del carbone con
trattamento e conversione degli effluenti gassosi prodotti**

Unità emittente: Dipartimento di Ingegneria Meccanica – Università degli Studi di Cagliari

Classificazione: a cura di ENEA

Distribuzione: USO PUBBLICO

Data: 30 Settembre 2011

Elaborato: Giorgio Cau, Vittorio Tola

INDICE

| | | | |
|----|---|--|----|
| 1. | INTRODUZIONE | | 3 |
| 2. | ATTIVITÀ SVOLTA E RISULTATI OTTENUTI | | 7 |
| | 2.1 | PREMESSA | 7 |
| | 2.2 | SIMULAZIONE E ANALISI DI IMPIANTI A VAPORE USC | 8 |
| | 2.2.1 | Sezione di Potenza | 10 |
| | 2.2.2 | Sezione di Trattamento e Purificazione dei Gas Reflui | 15 |
| | 2.2.3 | Sezione di Denitrificazione | 19 |
| | 2.2.4 | Sezione di Desolforazione | 19 |
| | 2.2.5 | Influenza della Sezione SNOX sulle Prestazioni dell'impianto USC | 22 |
| | 2.2.6 | Sezione di Rimozione della CO ₂ | 25 |
| | 2.2.7 | Sezione di Compressione della CO ₂ | 38 |
| | 2.2.8 | Effetti della Decarbonizzazione sulle Prestazioni dell'Impianto USC | 39 |
| | 2.3 | SIMULAZIONE E ANALISI DI IMPIANTI IGCC | 41 |
| | 2.3.1 | Impianto di Gassificazione | 43 |
| | 2.3.2 | Analisi del Processo | 50 |
| | 2.3.3 | Sezione ASU di Produzione dell'Ossidante | 57 |
| | 2.3.4 | Sezione di Purificazione del Syngas | 58 |
| | 2.3.5 | Sezione di Potenza | 67 |
| | 2.3.6 | Sezione di rimozione e compressione della CO ₂ | 75 |
| | 2.3.7 | Effetti della Decarbonizzazione sulle Prestazioni dell'Impianto IGCC | 85 |
| | 2.4 | CONFRONTO DELLE PRESTAZIONI DEGLI IMPIANTI USC E IGCC | 88 |
| 3. | BIBLIOGRAFIA | | 90 |
| 4. | APPENDICE: CARATTERISTICHE COSTITUTIVE DEL CARBONE..... | | 91 |

1. INTRODUZIONE

Nella presente ricerca è stato condotto uno studio sulle prestazioni di impianti di produzione di energia elettrica da carbone basati sulle più moderne tecnologie di conversione dell'energia e di protezione ambientale. Lo studio concerne, in particolare, gli impianti a vapore ultrasupercritici (USC) e gli impianti integrati di gassificazione e ciclo combinato (IGCC).

Sono state valutate le prestazioni degli impianti considerati sia nella configurazione base più convenzionale, senza sistema di rimozione della CO₂, sia nella configurazione complessa con l'integrazione dei sistemi di rimozione e compressione della CO₂.

Lo studio delle soluzioni tecnologiche considerate si basa su complessi modelli di simulazione appositamente sviluppati, basati sui codici Aspen-Plus e Gate-Cycle. Più specificamente il codice Aspen-Plus è stato utilizzato per la simulazione dei processi di gassificazione e di trasformazione dei prodotti della gassificazione e della combustione, mentre il codice Gate-Cycle è stato utilizzato per la simulazione delle sezioni di potenza. I simulatori realizzati sono stati applicati allo studio di due impianti USC e IGCC alimentati a carbone e dimensionati con riferimento ad una uguale potenza primaria in ingresso pari a 1000 MW. Entrambi gli impianti considerati vengono alimentati con un carbone commerciale a basso tenore di zolfo.

Dapprima è stata affrontata l'analisi e la modellazione dei processi di produzione elettrica da carbone in impianti basati su cicli a vapore USC completi delle sezioni di desolfurazione e di denitrificazione, e di cattura della CO₂ a bassa temperatura. La configurazione scelta per l'impianto USC è quella tipica degli impianti a vapore di grossa taglia con potenze dell'ordine dei 400-600 MW. In particolare l'impianto si basa su un ciclo con surriscaldamento del vapore, un solo risurriscaldamento e sette spillamenti di vapore. A valle dell'impianto USC si considera un sistema di depurazione dei gas reflui prodotti basato sulla tecnologia SNOX per la rimozione combinata della SO₂ e degli NO_x. L'impianto SNOX presenta minori assorbimenti energetici rispetto ad altri sistemi più tradizionali, permette un ulteriore preriscaldamento dell'aria in ingresso al generatore di vapore e soprattutto non presenta scarti di processo. E' stata poi valutata l'opportunità di integrazione dell'impianto USC con un sistema di rimozione della CO₂ basato su un processo di assorbimento chimico con una soluzione acquosa di MEA (Metil-Etanolammina). La sezione di cattura della CO₂ è completata da una sezione di compressione e condizionamento della miscela ricca in CO₂, che, per esigenze di trasporto, necessita di essere portata ad elevate pressioni (nel caso in esame 110 bar) ed ad elevati valori di purezza (frazione massica della CO₂ superiore al 99.5%).

L'analisi delle prestazioni dell'impianto USC e delle successive sezioni di condizionamento e purificazione dei gas di scarico è stata condotta al variare dei principali parametri operativi. In particolare sono state valutate, attraverso i modelli sviluppati con il codice Gate-Cycle, le prestazioni dell'impianto USC in funzione della temperatura e della pressione massime del ciclo a vapore. Sono state inoltre effettuate, con l'ausilio del codice ASPEN, approfondite analisi tese a valutare l'influenza dei parametri operativi del processo SNOX sulla purificazione dei gas di

scarico e l’efficacia delle distinte fasi di assorbimento e desorbimento dei gas dal solvente liquido al variare dei parametri operativi, sia in termini energetici che di efficienza di cattura.

L’impianto USC integrato con il processo SNOX analizzato nel presente rapporto in condizioni nominali è caratterizzato da una potenza effettiva pari a circa 460 MW, con un rendimento globale del 45.5% (l’impianto privo della sezione SNOX di purificazione dei gas di scarico avrebbe un rendimento del 45.9%). L’integrazione con la sezione di rimozione e compressione della CO₂ comporta una riduzione delle prestazioni dell’impianto, funzione dell’efficienza di rimozione, a causa dello spillamento di vapore di bassa pressione dall’impianto a vapore destinato al processo di rigenerazione del solvente e per la richiesta di energia elettrica nella sezione di compressione della CO₂.

In particolare sono stati considerati tre casi basati su tre differenti valori dell’efficienza di rimozione della CO₂ pari al 70%, all’80% e al 90%. Globalmente emerge come l’introduzione della sezione di rimozione della CO₂ comporti una riduzione della potenza effettiva dell’impianto pari a circa 80-110 MW, dovuta principalmente alla riduzione della potenza in uscita dalla sezione a vapore (60-80 MW). L’introduzione della sezione di rimozione della CO₂ comporta una riduzione del rendimento pari a circa 8-11 punti percentuali, con valori del rendimento globale dell’impianto che si attestano attorno al 35-37%. Le emissioni specifiche di CO₂ che per l’impianto di riferimento sono pari a 747.5 g/kWh si riducono notevolmente con l’introduzione della sezione di rimozione della CO₂, arrivando anche a 98.3 g/kWh nell’ipotesi di efficienza di rimozione del 90%.

La seconda fase dello studio ha riguardato l’analisi e la modellazione dei processi di produzione elettrica da carbone in impianti IGCC completi delle sezioni di desolforazione e cattura della CO₂ a bassa temperatura. La configurazione scelta per l’impianto IGCC è basata su un gassificatore a letto trascinato di tecnologia Texaco, su una sezione di abbattimento pre-combustione dei composti acidi dal gas di sintesi in pressione e su un impianto combinato.

Il carbone è introdotto, sotto forma di slurry in miscela con acqua, in un gassificatore alimentato da un ossidante composto da ossigeno di elevata purezza prodotto in una sezione di frazionamento criogenico dell’aria (ASU). La tecnologia Texaco in esame si caratterizza per la produzione di syngas ad elevata temperatura (1400 °C), raffreddato mediante due scambiatori in serie, uno radiante operante ad alta temperatura e uno convettivo operante a temperatura medio-bassa. Il calore scambiato dal syngas durante il raffreddamento è utilizzato per produrre vapore saturo ad alta pressione da inviare al ciclo combinato integrato con il gassificatore. La successiva sezione di purificazione del syngas comprende le sezioni di rimozione del particolato e di desolforazione a freddo con ammine. Il syngas purificato alimenta un ciclo combinato, costituito da una turbina a gas, da un generatore di vapore a recupero a tre livelli di pressione, e da una sezione a vapore con surriscaldamento e risurriscaldamento del vapore, costituita da tre turbine di alta, di media e di bassa pressione. E’ stata infine valutata l’opportunità di integrazione dell’impianto IGCC con un sistema di rimozione della CO₂ dal gas di sintesi in pressione, basato sul principio dell’assorbimento fisico, operato tramite un solvente liquido (Rectisol). A monte della sezione di

rimozione della CO₂ sono presenti due reattori di shift conversion per il condizionamento del syngas.

L'analisi delle prestazioni dell'impianto IGCC e delle sezioni di condizionamento e purificazione del syngas è stata condotta al variare dei principali parametri operativi. Le prestazioni del gassificatore sono state valutate per diversi valori del rapporto ossidante/carbone α e della composizione massica nello slurry. Nelle condizioni operative di riferimento, il syngas prodotto dal gassificatore è caratterizzato da una temperatura di 1400 °C, da un potere calorifico pari a 7.75 MJ/kg ed è composto da CO (38%), vapore (24%), idrogeno (24%) e CO₂ (12%). La sezione di desolfurazione permette di ridurre la concentrazione dell'H₂S nel syngas sino a 70 ppm. Sono state considerate due possibili modalità di integrazione dell'impianto combinato con la sezione di gassificazione. Nella prima configurazione l'acqua viene estratta direttamente a valle dell'economizzatore di alta temperatura della linea ad alta pressione e si trova in condizioni molto prossime alla saturazione; nella seconda l'acqua viene invece estratta in condizioni di liquido sotto raffreddato dal penultimo economizzatore della linea ad alta pressione. La prima soluzione consente di ottenere potenze e rendimenti leggermente superiori rispetto alla seconda (415 MW e 41.5%, contro 411 MW e 41.1%), però si caratterizza per un accoppiamento più critico delle curve di scambio termico del gas e del vapore. E' stata pertanto adottata la seconda configurazione che permette di operare con maggior sicurezza nelle condizioni di off-design.

Sono state inoltre effettuate, con l'ausilio del codice ASPEN, delle analisi tese a valutare l'efficacia del processo di assorbimento fisico della CO₂ al variare dei parametri operativi, sia in termini energetici che di efficienza di cattura. L'integrazione con la sezione di rimozione e compressione della CO₂ comporta anche per l'impianto IGCC una riduzione delle prestazioni, funzione dell'efficienza di rimozione, a causa dello spillamento di vapore destinato al processo di shift conversion del syngas, della richiesta di energia elettrica nella sezione di compressione della CO₂ e della richiesta di energia termica a bassissima temperatura (inferiore a 0 °C) per il raffreddamento del solvente utilizzato nel processo di rimozione fisica della CO₂.

In particolare sono stati considerati tre casi basati su tre differenti valori dell'efficienza di rimozione della CO₂ pari al 70%, all'80% e al 90%. Globalmente emerge come l'introduzione della sezione di rimozione della CO₂ comporti una riduzione della potenza effettiva dell'impianto pari a 90-100 MW, dovuta in parte ad una minore potenza dell'impianto combinato, che viene alimentato da un syngas avente una potenza termica in ingresso inferiore rispetto al caso di riferimento e in parte alle richieste energetiche della sezione di rimozione e compressione della CO₂. Contestualmente la sezione di rimozione della CO₂ comporta una riduzione del rendimento pari a 9-10 punti percentuali, con valori del rendimento globale dell'impianto che si attestano attorno al 31-33%. Le emissioni specifiche di CO₂ che per l'impianto di riferimento sono pari a 814.9 g/kWh si riducono notevolmente con l'introduzione della sezione di rimozione della CO₂, arrivando anche a 111.9 g/kWh nell'ipotesi di efficienza di rimozione del 90%.

Il confronto tra le due differenti tecnologie di produzione elettrica da carbone mostra come, nella configurazione più convenzionale senza sistema di rimozione della CO₂, l’impianto USC permetta di ottenere maggiori rendimenti (45.5% contro 41.1%). E’ opportuno ricordare però che questa differenza è anche dovuta all’adozione di livelli tecnologici superiori per l’impianto USC rispetto all’impianto IGCC. Al contrario le penalizzazioni dovute alla sezione di rimozione della CO₂ sono leggermente inferiori nel caso di impianto IGCC, ma potrebbero ulteriormente diminuire se l’impianto IGCC venisse specificatamente progettato per il funzionamento in integrazione con la sezione di rimozione della CO₂.

2. ATTIVITÀ SVOLTA E RISULTATI OTTENUTI

2.1. PREMESSA

Nella ricerca in oggetto è stato condotto uno studio sulle prestazioni di impianti di produzione di energia elettrica da carbone basati sulle più moderne tecnologie di conversione dell'energia e di protezione ambientale. Lo studio concerne, in particolare, gli impianti a vapore ultrasupercritici (USC) e gli impianti integrati di gassificazione e ciclo combinato (IGCC).

Sono state valutate le prestazioni degli impianti considerati sia nella configurazione base più convenzionale, senza sistema di rimozione della CO₂, sia nella configurazione complessa con l'integrazione dei sistemi di rimozione e compressione della CO₂.

Lo studio delle soluzioni tecnologiche considerate si basa su complessi modelli di simulazione appositamente sviluppati basati sui codici Aspen-Plus e Gate-Cycle. Il codice Aspen-Plus è stato più specificamente utilizzato per la simulazione dei processi di gassificazione e di trasformazione dei prodotti della gassificazione e della combustione, mentre il codice Gate-Cycle è stato più specificamente utilizzato per la simulazione delle sezioni di potenza.

I simulatori realizzati sono stati applicati, come detto, allo studio di due impianti USC e IGCC alimentati a carbone e dimensionati con riferimento ad una uguale potenza primaria in ingresso pari a 1000 MW. Entrambi gli impianti considerati vengono alimentati con un carbone commerciale a basso tenore di zolfo.

Qui di seguito, assieme ad una breve sintesi dello stato dell'arte delle tecnologie USC e IGCC e dei sistemi di separazione della CO₂ più idonei per dette tecnologie, vengono riportate la descrizione delle due soluzioni considerate e l'analisi delle rispettive prestazioni nelle due configurazioni convenzionale e integrata con sistemi di separazione della CO₂.

In Appendice viene anche riportata una metodologia di caratterizzazione del carbone basata sulle analisi elementare e immediata. Le cui caratteristiche chimico-fisico-costitutive devono essere identificate con adeguata approssimazione ai fini della corretta formulazione dei modelli di conversione energetica e dei bilanci di energia e materia.

2.2. SIMULAZIONE E ANALISI DI IMPIANTI A VAPORE ULTRASUPERCRITICI

L'utilizzo del carbone come combustibile per impianti di generazione di energia elettrica svolge ancora oggi un ruolo fondamentale nella produzione energetica mondiale. Attualmente affidabilità, sicurezza di approvvigionamento, costi competitivi del combustibile e dell'energia elettrica rendono la costruzione di impianti a vapore alimentati a carbone una delle soluzioni più vantaggiose per la generazione elettrica. Le richieste di un uso sostenibile delle risorse e i maggiori sforzi volti all'ottenimento della riduzione delle emissioni in atmosfera di CO₂ per il contenimento del riscaldamento globale, spingono d'altra parte verso la ricerca di soluzioni sempre più efficienti in termini di rendimento di conversione e di impatto ambientale.

A tale scopo è necessaria l'ottimizzazione dei parametri operativi degli impianti a vapore alimentati a carbone, con tecniche quali, tra le altre, l'aumento della pressione e della temperatura massima del ciclo, la riduzione della temperatura (e quindi della pressione) di condensazione, il miglioramento dell'efficienza interna delle turbine.

Questo è il contesto in cui si sviluppa lo studio e la realizzazione degli impianti UltraSuperCritici (USC). Gli impianti USC rappresentano l'evoluzione tecnologica degli impianti a vapore convenzionali, ma si differenziano da questi per le più spinte condizioni operative. Pressioni e temperature del vapore prodotto in caldaia possono essere notevolmente più elevate, raggiungendo valori anche superiori a 300 bar e 610 °C, ben al di sopra del punto critico dell'acqua (pari a 220.6 bar e 374 °C).

Il conseguimento di tali valori di temperatura e pressione è strettamente legato all'impiego di materiali idonei a sopportare le più gravose condizioni di esercizio, mentre non sono necessarie modifiche significative ai criteri di progetto degli impianti.

La maggior parte degli impianti a carbone esistenti è tuttora realizzata con tecnologie convenzionali ed è basata su condizioni operative del vapore (tipicamente 540 °C di temperatura massima e 160-200 bar di pressione massima) che portano a rendimenti globali di impianto che difficilmente superano il 40-42%. Sebbene a partire dagli anni '70 si sia avuto un progressivo aumento delle condizioni operative del vapore, solo negli ultimi decenni si sono trovate soluzioni tecnologiche che hanno permesso di realizzare impianti operanti con temperature fino a 600-620 °C e rendimenti globali di impianto anche superiori al 45-46%.

Nella tabella 2.2.1 si riporta un elenco (non esaustivo) degli impianti USC realizzati nel mondo nell'ultimo decennio. Nella tabella sono indicati il nome dell'impianto, con la sua collocazione geografica, la potenza prodotta, la pressione massima (espressa in MPa e psi) e la temperatura di surriscaldamento e risurriscaldamento del vapore (espressa in °C e °F), e infine l'anno di costruzione.

Tabella 2.2.1 Impianti USC realizzati nel mondo nell'ultimo decennio

| Pos | Power Plant Name | Country | Power Output MW _{GROSS} | Live Steam MPa / °C / °C (psi / °F / °F) | COD |
|-----|-------------------------|-----------------|----------------------------------|--|------|
| 01 | Council Bluffs | USA (IA) | 790 | 25.5 / 565 / 565 (3690/1050/1050) | 2007 |
| 02 | Weston 4 | USA (WI) | 500 | 26.2 / 580 / 580 (3800/1076/1076) | 2007 |
| 03 | Comanche 3 | USA (CO) | 750 | 26.2 / 570 / 570 (3800/1055/1055) | 2009 |
| 04 | Elm Road 1 & 2 | USA (WI) | 2 x 600 | 26.2 / 570 / 570 (3800/1055/1055) | 2009 |
| 05 | Iatan 2 | USA (MO) | 900 | 25.5 / 585 / 585 (3686/1085/1085) | 2010 |
| 06 | Genesee 3 | Canada | 495 | 25.0 / 570 / 568 (3626/1058/1054) | 2005 |
| 07 | RPP NRW _{60Hz} | USA | 800 | 28.5 / 600 / 610 (4134/1112/1130) | 2010 |
| 08 | Lippendorf | Germany | 934 | 26.7 / 554 / 583 (3873/1029/1081) | 1999 |
| 09 | Boxberg 1 | Germany | 907 | 26.6 / 545 / 581 (3860/1013/1078) | 2000 |
| 10 | Niederaussem | Germany | 1027 | 27.5 / 580 / 600 (3989/1076/1112) | 2003 |
| 11 | RPP NRW _{50Hz} | Germany | 600 | 28.5 / 600 / 620 (4134/1112/1148) | 2008 |
| 12 | Boa 2 Neurath | Germany | 2 x 1100 | 26.0 / 595 / 595 (3771/1103/1103) | 2010 |
| 13 | Nordjylland 3 | Denmark | 411 | 29.0 / 582 / 580 (4206/1080/1076) | 1998 |
| 14 | Avedoere 2 | Denmark | 450 | 30.0 / 580 / 600 (4351/1076/1112) | 2002 |
| 15 | Hemweg 8 | The Netherlands | 680 | 26.5 / 540 / 568 (3844/1004/1054) | 1994 |
| 16 | Tachibana-Wan | Japan | 1050 | 25.9 / 600 / 610 (3756/1112/1130) | 2000 |
| 17 | Hitachi-Naka 1 | Japan | 1000 | 25.4 / 604 / 602 (3684/1119/1116) | 2003 |
| 18 | Isogo 1 | Japan | 600 | 28.0 / 605 / 613 (4061/1121/1135) | 2002 |
| 19 | Changshu | PR China | 3 x 600 | 24.8 / 543 / 571 (3684/1009/1060) | 2006 |
| 20 | Wangqu | PR China | 2 x 600 | 27.5 / 571 / 569 (3989/1060/1056) | 2007 |
| 21 | Waigaoqiao | PR China | 2 x 900 | 27.9 / 542 / 562 (4047/1008/1044) | 2004 |
| 22 | Zouxian IV | PR China | 2 x 1000 | 27.0 / 600 / 600 (3916/1112/1112) | 2008 |
| 23 | Huaneng | PR China | 4 x 1000 | 26.5 / 600 / 600 (3844/1112/1112) | 2008 |

La valutazione delle prestazioni di impianti a vapore operanti in condizioni operative così sensibilmente diverse da quelle considerate come convenzionali nel passato richiede la disponibilità di accurati modelli e strumenti di simulazione che consentano di prevedere con adeguata accuratezza le caratteristiche operative e funzionali dell'impianto in condizioni di funzionamento nominale e non. Ciò anche in relazione alle integrazioni con i sistemi di abbattimento degli inquinanti e di eventuale rimozione della CO₂.

In questa prima parte dello studio è presentata un'analisi delle prestazioni di un impianto a vapore ultrasupercritico (USC) alimentato a carbone, integrato con una sezione di purificazione degli inquinanti e una sezione di rimozione della CO₂. La sezione di purificazione degli inquinanti si basa su un processo SNOX, che verrà descritto in dettaglio nel seguito, mentre la sezione di decarbonizzazione si basa su un impianto di rimozione chimica con ammine. L'impianto USC è alimentato con un carbone a basso tenore di zolfo le cui caratteristiche costitutive sono riportate in Appendice.

Le prestazioni dell'impianto sono state valutate utilizzando un modello di simulazione basato sul software "Gate-Cycle" per la sezione di potenza e un modello di simulazione basato sul software "Aspen-Plus" per la sezione di purificazione e di decarbonizzazione dei gas reflui. Nel seguito viene riportata una descrizione dettagliata della configurazione di impianto con la suddivisione nelle tre sezioni principali (impianto a vapore USC, SNOX e impianto di rimozione della CO₂).

2.2.1 SEZIONE DI POTENZA

In considerazione della taglia dell'impianto USC considerato nella ricerca in oggetto (la potenza primaria fornita con il combustibile è stata assunta pari a 1000 MW), la configurazione scelta per l'impianto è quella tipica degli impianti a vapore di grossa taglia con potenze dell'ordine dei 400-600 MW. In particolare l'impianto si basa su un ciclo con surriscaldamento del vapore e un solo risurriscaldamento. Il ciclo è rigenerato mediante sette spillamenti di vapore, dei quali il quarto alimenta il degasatore.

A titolo esemplificativo in figura 2.2.1 è riportato uno schema semplificato di un impianto USC, che tuttavia non corrisponde pienamente allo schema dell'impianto studiato nel presente lavoro. Una configurazione più dettagliata dell'impianto è invece presentata nella successiva figura 2.2.2 dove è riportata la configurazione dell'impianto USC qui considerato secondo la schematizzazione basata sul software Gate-Cycle.

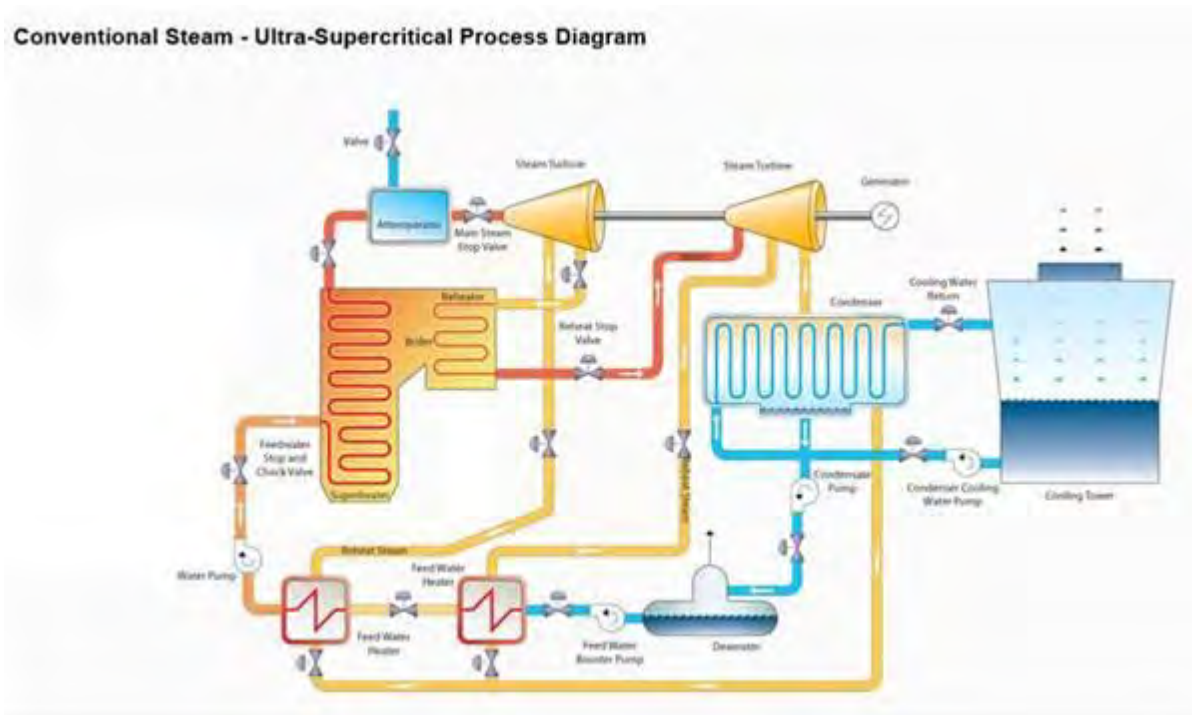


Figura 2.2.1 Schema esemplificativo di impianto USC

Oltre ad operare ad una pressione maggiore di quella critica, i più moderni impianti USC sono caratterizzati da una temperatura massima del vapore surriscaldato e risurriscaldato sensibilmente maggiore delle corrispondenti temperature tipiche degli impianti sub-critici convenzionali. Il contemporaneo aumento della temperatura e della pressione del vapore surriscaldato e risurriscaldato consente pertanto un sensibile aumento delle prestazioni (in particolare rendimento e potenza specifica) senza un deterioramento delle caratteristiche del vapore alla fine della sua espansione e, quindi senza penalizzazioni per la turbina a vapore.

Per valutare l'influenza della pressione e della temperatura massima del ciclo sulle prestazioni dell'impianto è stata effettuata un'analisi parametrica al variare di tali grandezze. Le prestazioni sono state valutate con riferimento all'impianto mostrato in figura 2.2.2, le cui principali caratteristiche operative e funzionali sono riportate in tabella 2.2.2:

Tabella 2.2.2 Dati di funzionamento impianto USC

| | | |
|--|--------|-------|
| Potenza del combustibile in ingresso | 1000 | MW |
| Potere calorifico inferiore combustibile (carbone) | 25.312 | MJ/kg |
| Portata combustibile (carbone) | 39.51 | kg/s |
| Pressione minima (condens.) | 0.05 | bar |
| Pressione degasatore | 8.15 | bar |
| Rendimento turbina alta pressione | 0.942 | |
| Rendimento turbina media pressione | 0.961 | |
| Rendimento turbina bassa pressione | 0.880 | |
| ΔT minimo scambiatori alta pressione | -1.5 | °C |
| ΔT minimo scambiatori bassa pressione | 1.5 | °C |

L'analisi delle prestazioni dell'impianto è stata condotta per quattro diversi valori della pressione del vapore surriscaldato, rispettivamente pari a 275, 285, 300 e 310 bar, facendo variare la temperatura del vapore surriscaldato nell'intervallo 540-610 °C. La temperatura del vapore risurriscaldato è stata assunta in tutti i casi uguale a quella del vapore surriscaldato, mentre la sua pressione è stata modificata in funzione della pressione del vapore surriscaldato, così come la pressione alla quale vengono effettuati gli spillamenti di vapore.

La figura 2.2.3 illustra l'evoluzione del rendimento dell'impianto USC al variare della temperatura e della pressione massima. Il rendimento dell'impianto USC è stato calcolato come rapporto tra la

potenza effettiva dell'impianto e la potenza primaria in entrata fornita con il combustibile (assunta pari a 1000 MWt). Come atteso il rendimento dell'impianto USC aumenta apprezzabilmente con l'aumentare della temperatura massima e l'incremento di rendimento (1 punto percentuale ogni 40-45 °C) è in linea con i valori tipici di questi impianti. L'aumento della pressione massima consente un ulteriore incremento di rendimento, seppure di modesta entità; l'effetto della pressione è meglio rappresentato nella figura 2.2.4, con riferimento ad una temperatura del vapore surriscaldato costante e pari a 600 °C. Come mostra la precedente figura 2.2.3, in corrispondenza dei valori più elevati di pressione e temperatura del vapore surriscaldato, rispettivamente pari a 310 bar e 610 °C, si consegue un rendimento globale dell'impianto del 46%.

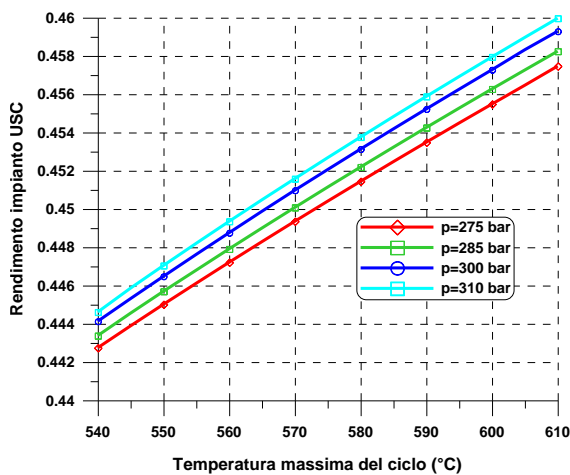


Figura 2.2.3 Rendimento impianto USC in funzione di temperatura e pressione massima.

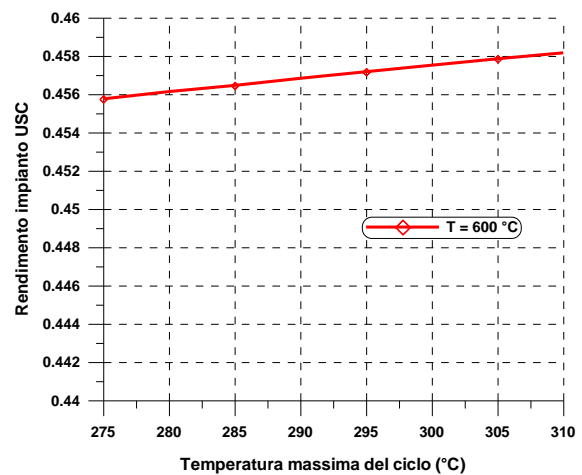


Figura 2.2.4 Rendimento impianto USC per $T_{max}=600$ °C al variare della pressione massima del ciclo.

Sulla scorta di tali valutazioni preliminari lo studio è stato focalizzato su un impianto USC caratterizzato da valori di pressione e di temperatura massime pari a 300 bar e 610 °C.

In tabella 2.2.3 sono riportate le principali prestazioni dell'impianto USC. La potenza elettrica in uscita è pari a circa 460 MW, con un rendimento globale di impianto del 45.92%.

Tabella 2.2.3 Prestazioni impianto USC

| | | |
|--|--------|-------|
| Potenza effettiva dell'impianto | 459.22 | MW |
| Rendimento globale dell'impianto | 45.92 | % |
| Potenza del combustibile in ingresso | 1000 | MW |
| Potere calorifico inferiore del combustibile | 25.312 | MJ/kg |
| Portata di combustibile (carbone) | 39.51 | kg/s |
| Temperatura massima del vapore SH | 610 | °C |
| Pressione massima del vapore SH | 300 | bar |
| Pressione minima (condens.) | 0.05 | bar |
| Rendimento del generatore di vapore | 94.5 | % |
| Portata dei gas reflui | 461.85 | kg/s |
| Temperatura dei gas reflui | 106.37 | °C |

Le prestazioni dell'impianto vengono riportate con maggiore dettaglio nelle successive tabelle 2.2.4 e 2.2.5. In particolare in tabella 2.2.4 vengono riportate le potenze delle singole turbine a vapore, delle pompe e del ventilatore asservito alla compressione dell'aria comburente in ingresso al generatore di vapore.

Tabella 2.2.4 Potenze impianto USC

| | | |
|-------------------------------------|--------|----|
| Potenza turbina HP | 143.64 | MW |
| Potenza turbina IP | 169.40 | MW |
| Potenza turbina LP | 171.51 | MW |
| Potenza ventilatore | 2.44 | MW |
| Potenza pompa acqua raffreddamento | 2.19 | MW |
| Potenza pompa estrazione condensato | 0.25 | MW |
| Potenza pompa alimento IP | 0.06 | MW |
| Potenza pompa alimento HP | 10.59 | MW |

Nella tabella 2.2.5 sono invece riportate dettagliatamente temperature, pressioni e portate di vapore nei punti caratteristici dell'impianto USC:

Tabella 2.2.5 Portate, pressione e temperature dell'impianto USC

| | portata | pressione | temperatura |
|------------------------------------|----------------|------------------|--------------------|
| | Kg/s | bar | °C |
| ingresso turbina HP | 292.74 | 278.03 | 610 |
| uscita turbina HP | 292.74 | 45.81 | 322.55 |
| ingresso turbina IP | 292.74 | 44.90 | 610 |
| uscita turbina IP | 267.88 | 6.55 | 316.39 |
| ingresso turbina LP | 245.08 | 6.55 | 316.39 |
| uscita turbina LP | 215.67 | 0.05 | 32.88 |
| 1° spillamento | 5.56 | 21.81 | 490.19 |
| 2° spillamento | 4.82 | 17.45 | 457.24 |
| 3° spillamento | 8.33 | 14.18 | 425.78 |
| 4° spillamento | 5.65 | 10.91 | 387.25 |
| 5° spillamento | 22.79 | 6.55 | 316.39 |
| 6° spillamento | 12.65 | 1.40 | 150.88 |
| 7° spillamento | 16.76 | 0.45 | 78.77 |
| Acqua alimento ingresso degas. | 267.88 | 10 | 158.34 |
| Acqua alimento uscita degasatore | 292.74 | 8.15 | 171.21 |
| acqua alimento ingresso GV | | | 215.19 |
| acqua raffr. Ingresso condensatore | 11447 | | 15.56 |
| acqua raffr. Uscita condensatore | 11447 | | 25.56 |
| aria ingresso GV | 428.04 | 1.075 | |

2.2.2 SEZIONE DI TRATTAMENTO E PURIFICAZIONE DEI GAS REFLUI

Nel presente studio si considera un sistema di depurazione dei gas reflui prodotti dall'impianto USC basato sulla tecnologia SNOX per la rimozione combinata della SO₂ e degli NO_x. Tale soluzione è quella proposta nell'ambito del "Progetto integrato Miniera-Centrale" del Sulcis.

L'impianto SNOX presenta diversi vantaggi rispetto ai tradizionali impianti di desolforazione e denitrificazione. In particolare è caratterizzato da minori assorbimenti energetici rispetto ad altri sistemi più tradizionali e permette un ulteriore preriscaldamento dell'aria in ingresso al generatore di vapore, con conseguente minore penalizzazione sul rendimento globale dell'impianto; infine non presenta scarti di processo.

La maggior parte degli NO_x si formano durante il processo di combustione come risultato di due meccanismi di ossidazione: reazione dell'azoto nell'aria comburente con l'ossigeno in eccesso ad elevate temperature (thermal NO_x) ed ossidazione dell'azoto contenuto nel carbone (fuel NO_x). Inoltre nella fase iniziale del processo di combustione, complesse interazioni tra le molecole di azoto e i radicali liberi degli idrocarburi portano alla formazione di NO_x (prompt NO_x). Le tecniche per la rimozione degli NO_x dai gas di scarico possono essere classificate in due categorie: rimozione durante la combustione e rimozione post-combustione. La tecnologia SNOX appartiene alla seconda categoria.

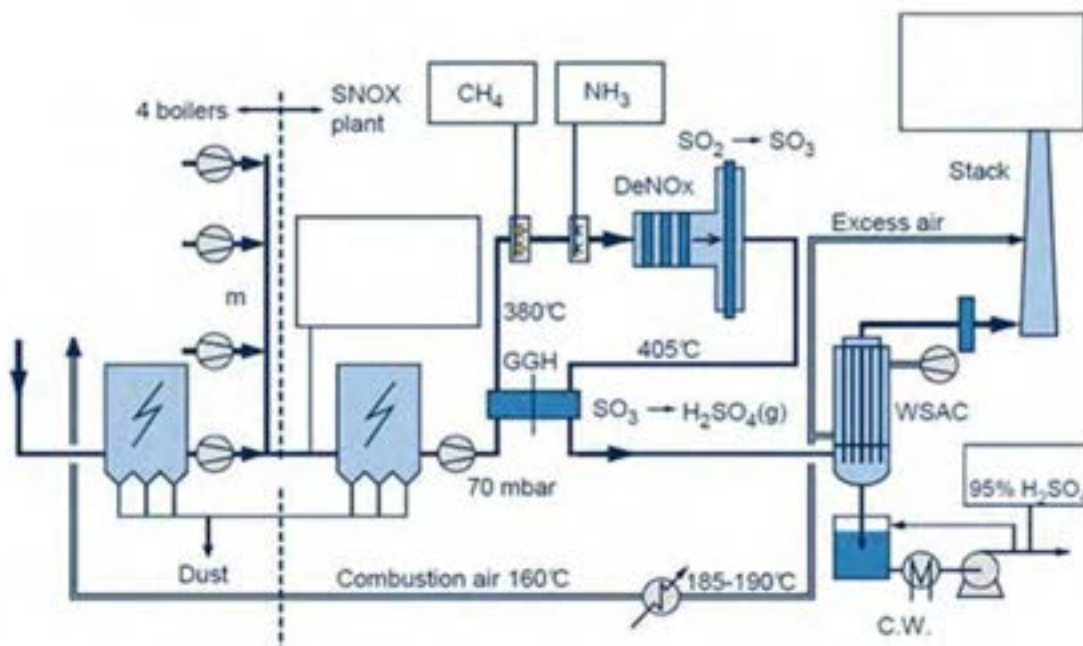


Figura 2.2.5 Schema impianto SNOX

Gli SO₂ invece si formano durante la combustione, a causa della presenza dello zolfo contenuto nei combustibili fossili. La maggior parte dei sistemi di rimozione degli SO₂ si basa sull'utilizzo di sorbenti a base di calcio o di sodio che, reagendo con gli ossidi di zolfo portano alla formazione di solfito e sali di solfito. La tecnologia SNOX si basa invece su un differente approccio, rimuovendo gli ossidi di zolfo attraverso l'ossidazione dell'SO₂ in SO₃ tramite un catalizzatore e attraverso la trasformazione, con l'introduzione di vapore acqueo, dell'SO₃ in acido solforico (H₂SO₄).

In figura 2.2.5 è presentato uno schema generale dell'impianto SNOX, con l'indicazione delle principali caratteristiche di processo (temperature, pressioni, composizioni).

L'impianto SNOX è costituito da uno scambiatore di calore gas-gas, un bruciatore, una sezione di denitrificazione e desolforazione, e una sezione di condensazione dell'acido solforico.

Il gas di scarico in uscita dal generatore di vapore vengono raffreddati nello scambiatore rigenerativo dell'aria comburente (Ljungström), vengono poi sottoposti ad un processo di rimozione del particolato molto spinto, mediante filtri a manica, e quindi entrano nell'impianto SNOX. Nell'impianto è presente un ventilatore in grado di fornire l'incremento di pressione necessario per vincere le perdite di carico della sezione SNOX (nell'impianto in esame sono state assunte pari a 70 mbar). I gas entrano nel ventilatore a circa 195 °C e, dato il limitato rapporto di compressione del ventilatore (circa 1.1), fuoriescono ad una temperatura di poco maggiore (circa 210 °C). In uscita dal ventilatore vengono riscaldati dapprima attraverso uno scambiatore gas-gas, in controcorrente con i gas di scarico depurati, e successivamente mediante un bruciatore alimentato a metano (CH₄). A valle di quest'ultimo è presente la sezione di denitrificazione e desolforazione, a monte della quale viene iniettata l'ammoniaca necessaria al processo di denitrificazione.

Nella sezioni di denitrificazione (DeNO_x) e desolforazione (DeSO_x), cuore del processo SNOX, avvengono le reazioni di riduzione catalitica degli NO in azoto e acqua, e di ossidazione catalitica degli SO₂ in SO₃. Entrambe le reazioni sono esotermiche e causano un leggero incremento della temperatura del gas (l'incremento è limitato per la ridotta frazione molare di ossidi di azoto e di zolfo nel gas da trattare). All'uscita della sezione il gas denitrificato viene raffreddato nello scambiatore gas-gas, in controcorrente con il gas da purificare. Il gas in uscita dallo scambiatore è ricco di SO₃ che reagisce con il vapore formando acido solforico (H₂SO₄) in fase gassosa. Nel "Wet Sulfuric Acid Condenser (WSAC)" i gas di scarico vengono ulteriormente raffreddati, in parte condensati e la fase liquida viene separata. La miscela liquida ottenuta in uscita dal WSAC è costituita principalmente da H₂SO₄ e in parte da acqua e presenta una purezza dell'H₂SO₄ che dipende dalla temperatura di condensazione. Per poter ottenere un prodotto commercializzabile generalmente la frazione massica di H₂SO₄ si attesta sul 95% (il restante 5% è acqua). I gas depurati contengono una quantità minima di SO₂ (la frazione non convertita in SO₃ nel reattore) e H₂SO₄, generalmente di qualche decina di ppm e vengono quindi inviati al camino, nel caso di impianto convenzionale oppure alla sezione di decarbonizzazione ove questa sia presente.

Più specificamente il processo SNOX si basa sulle reazioni di denitrificazione e desolforazione indicate di seguito:

- riduzione catalitica degli NO_x (NO nella fattispecie) tramite NH₃:



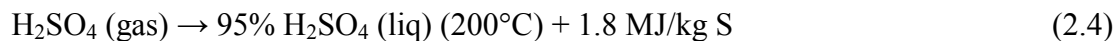
- Ossidazione catalitica degli SO₂ in SO₃:



- Idratazione dell'SO₃ in H₂SO₄:



- Raffreddamento in tubi di vetro raffreddati ad aria all'interno del "WSA Condenser" e condensazione selettiva dell' H₂SO₄



L'utilizzo della tecnologia SNOX permette di ottenere elevati livelli di rimozione degli inquinanti in particolare del particolato, degli ossidi di zolfo e di azoto.

Con l'utilizzo della tecnologia SNOX l'efficienza di rimozione del particolato raggiunge valori dell'ordine del 99%, mentre le emissioni nell'aria sono minori di 1 mg/Nm³. Nei filtri a manica a valle del boiler vengono rimosse le polveri e il particolato con efficienze del 98% circa e i filtri permettono, soprattutto, di mantenere efficienti i catalizzatori della sezione di desolforazione. Inoltre gli stessi catalizzatori grazie alle pareti adesive riescono a trattenere, alle temperature operative, il 90% delle polveri residue. Le polveri ancora presenti nel gas vengono poi rimosse nel WSAC, che rimuove il particolato utilizzando le particelle di polvere come nuclei. La sezione di rimozione dell'SO₂ elimina anche il CO e gli idrocarburi presenti nei gas. Inoltre poiché la sezione DeSO_x segue la sezione DeNO_x, l'ammoniaca non reagita nella sezione DeNO_x viene ossidata in azoto, vapor d'acqua e una piccola quantità di NO_x, permettendo il funzionamento dell'SCR anche con rapporti stechiometrici NH₃/NO_x leggermente più alti di quelli usualmente utilizzati. Questo permette di diminuire il volume del catalizzatore e di aumentare l'efficienza. Normalmente l'SCR opera con rapporti stechiometrici in un campo 1.05-1.10 e il sistema di riduzione ha un'efficienza dell'ordine del 96-98% con concentrazioni di NO_x in ingresso dell'ordine di 500-700 ppm. La rimozione dell'SO₂ è fortemente dipendente dall'efficienza di ossidazione dell'SO₂ in SO₃ nel letto di ossidazione catalitica. L'efficienza è funzione principalmente di due fattori: la velocità di

attraversamento del letto e la temperatura operativa. L'efficienza di rimozione è dell'ordine del 98% per concentrazioni in ingresso di circa 2000 ppm.

Inoltre utilizzando la tecnologia SNOX, l'incremento delle emissioni di CO₂ risulta minimo grazie a due fattori: l'utilizzo di reagenti non a base di carbonio, con assenza di rilascio della CO₂, e la parziale compensazione dell'energia necessaria per il processo SNOX attraverso il preriscaldamento dell'aria in entrata al boiler. Pertanto il rendimento globale di impianto, come verrà mostrato più avanti, si riduce solo di qualche decimo di punto percentuale.

Ai fini del presente studio il processo SNOX testé descritto è stato simulato mediante un codice di calcolo dedicato appositamente sviluppato con il software Aspen-Plus.

In figura 2.2.6 viene rappresentato lo schema del processo SNOX in ambiente ASPEN.

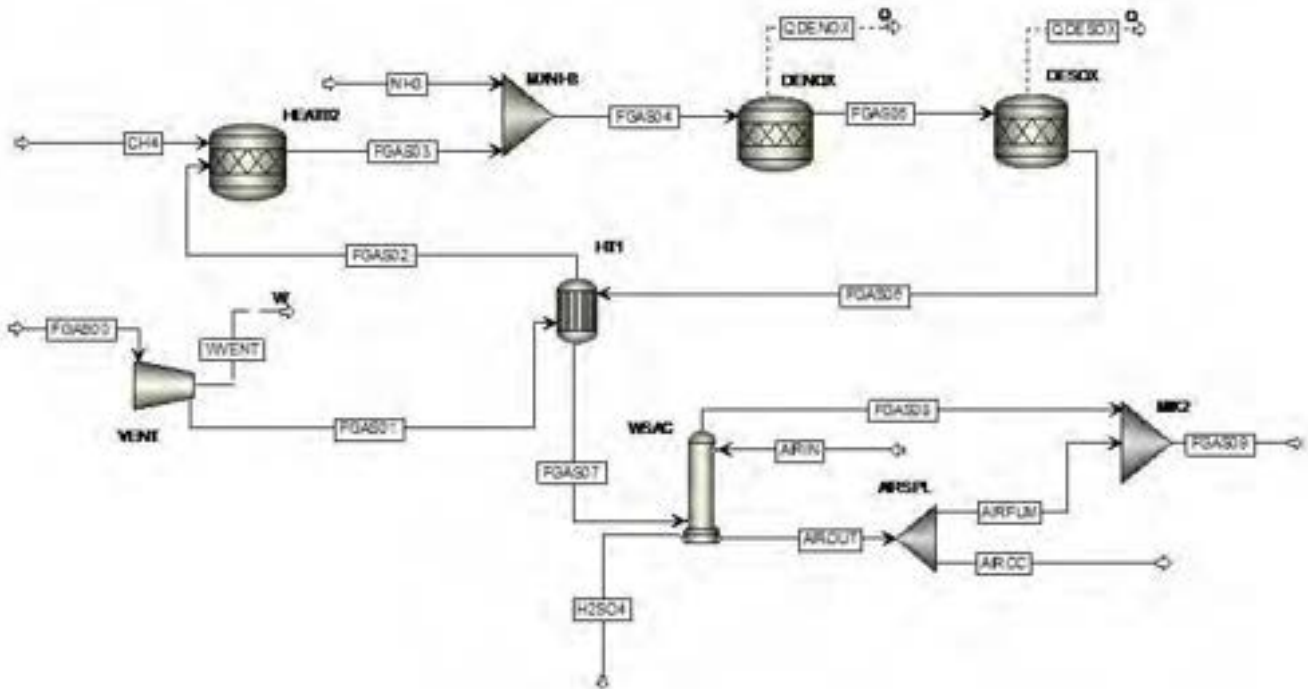


Figura 2.2.6 Schema ASPEN del processo SNOX

2.2.3 SEZIONE DI DENITRIFICAZIONE

La bontà del processo di denitrificazione nell'impianto SNOX è valutata attraverso un rendimento di rimozione, definito come il rapporto tra la massa (o la portata) di NO_x ridotta ad azoto molecolare nella sezione e la massa (o la portata) di NO_x in ingresso.

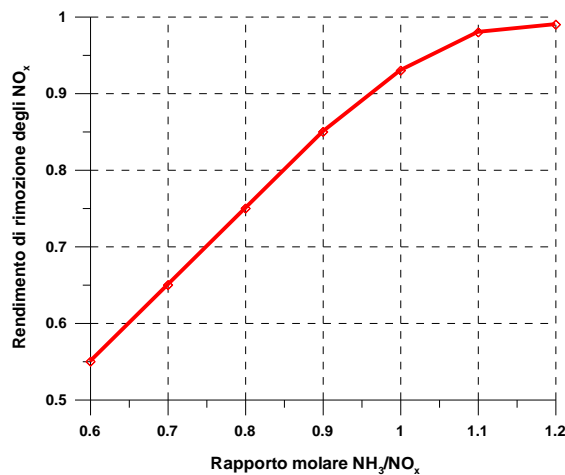


Figura 2.2.7 Rendimento di rimozione degli NO_x in funzione del rapporto molare NH₃/NO_x.

Il rendimento di rimozione è funzione della quantità di ammoniaca NH₃ introdotta nel sistema. Come emerge anche dalla figura 2.2.7 esso presenta un legame pressoché lineare con il rapporto molare NH₃/NO fino a valori del 90% circa; per incrementi del rendimento di rimozione oltre tale valore sono necessari incrementi crescenti del rapporto molare NH₃/NO.

Nell'impianto SNOX in esame nel presente studio è stato fissato un rapporto NH₃/NO_x pari a 1.2 che garantisce un rendimento di rimozione del 99%.

2.2.4 SEZIONE DI DESOLFORAZIONE

La reazione di ossidazione catalitica degli SO₂ in SO₃ è una reazione esotermica che per gli impianti SNOX presenta di norma un rendimento attorno al 98%. Nel presente studio è stata invece svolta una analisi più approfondita sulle prestazioni della sezione WSAC, dove avviene la condensazione dell'acido solforico. Nella sezione WSAC la quantità di H₂SO₄ rimossa sotto forma liquida dipende dalla temperatura alla quale avviene la condensazione. La riduzione della temperatura permette di ridurre la quantità di acido solforico nel gas purificato in uscita, ma nel contempo implica anche la

produzione di una miscela liquida in uscita dall'assorbitore caratterizzata da una frazione massica inferiore di acido solforico per la presenza di maggiori portate di acqua condensata.

In figura 2.2.8 è mostrata la frazione massica di H₂SO₄ nel condensato in uscita dall'WSAC in funzione della temperatura di condensazione (il complemento a 1 è costituito dall'acqua). Dalla figura emerge come per ottenere una miscela di acido solforico con purezza del 95% sia necessario operare con temperature di condensazione di poco maggiori a 70 °C.

Per valutare le prestazioni del processo si introduce un rendimento di assorbimento dell'H₂SO₄ definito come rapporto tra la portata di H₂SO₄ nella miscela liquida in uscita e la portata totale di H₂SO₄ (miscela liquida + gas di scarico). Come mostra la figura 2.2.9, per ottenere un assorbimento pressoché completo dell'acido solforico presente nei gas di scarico è necessario ridurre la temperatura fino a valori intorno a 60 °C, ma questo comporterebbe una purezza dell'H₂SO₄ nella fase liquida inferiore al 90% e pertanto questa soluzione non rappresenta una scelta opportuna. Con una temperatura dei gas intorno a 70-75 °C, d'altra parte, si ottengono rendimenti di rimozione intorno o superiori al 98%, soluzione che può rappresentare invece un giusto compromesso, permettendo anche di ottenere una purezza dell'H₂SO₄ nella fase liquida attorno al 95%.

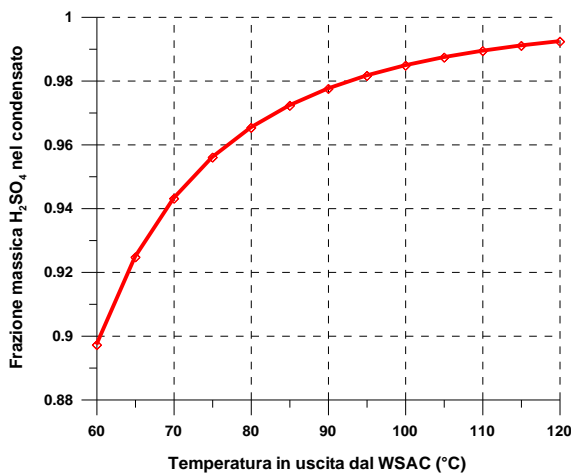


Figura 2.2.8 Frazione massica di H₂SO₄ nel condensato in uscita dal WSAC.

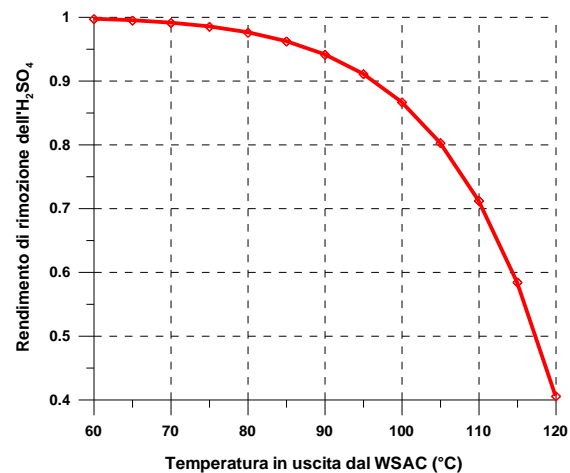


Figura 2.2.9 Rendimento di rimozione dell'H₂SO₄ nella sezione WSAC.

La potenza termica ceduta durante il raffreddamento del gas in uscita dallo scambiatore gas-gas e per la condensazione dell'acido solforico viene utilizzata per effettuare il preriscaldamento dell'aria in ingresso al generatore di vapore dell'impianto USC. In figura 2.2.10 è riportata la potenza termica ceduta dalla sezione WSAC in funzione della temperatura operativa.

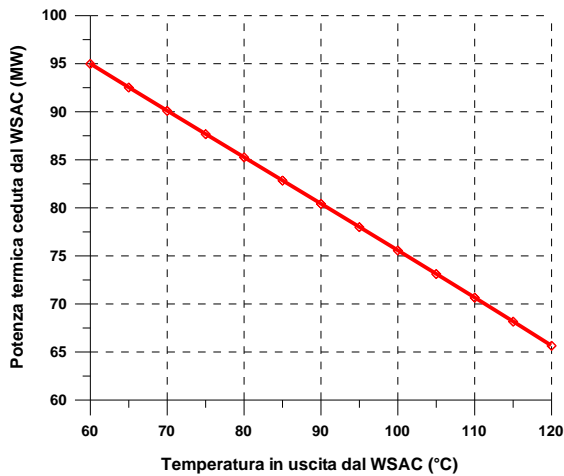


Figura 2.2.10 Potenza termica ceduta nella sezione WSAC.

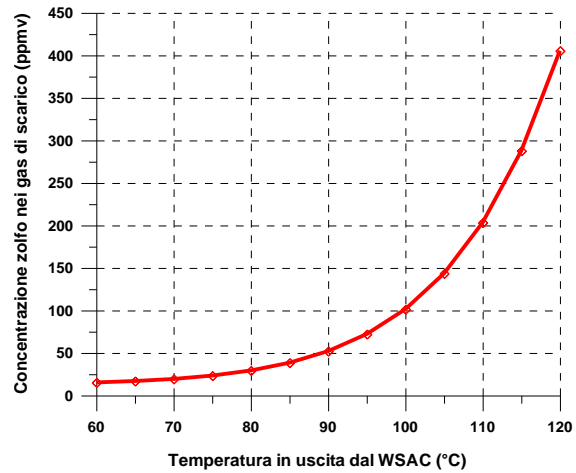


Figura 2.2.11 Concentrazione di zolfo nei gas di scarico all'uscita della sezione WSAC.

Una riduzione della temperatura operativa della sezione WSAC oltre ad assicurare una maggiore rimozione dell'acido solforico permette di ottenere una maggiore potenza termica disponibile per il riscaldamento dell'aria. Come detto però la temperatura operativa della sezione WSAC non può scendere al di sotto dei 70 °C per non ottenere in uscita una miscela liquida (H₂SO₄ + H₂O) caratterizzata da una percentuale di acqua superiore al 5%.

La quantità di zolfo presente infine nei gas di scarico è data dalla somma di SO₂, SO₃ e H₂SO₄. La presenza di SO₂ nei gas reflui è data dalla mancata ossidazione in SO₃ di parte di esso nell'impianto SNOX, l'SO₃ risulta invece praticamente assente, mentre la quantità di H₂SO₄ presente nei fumi dipende dalla temperatura di condensazione nel WSAC.

La figura 2.2.11 mostra la concentrazione di zolfo residuo nei gas reflui in funzione della temperatura di condensazione dell'H₂SO₄.

Mentre la quantità di SO₂ rimane costante e non è funzione della temperatura di condensazione dell'H₂SO₄, al contrario la quantità di acido solforico ne è pesantemente influenzata.

In particolare nell'impianto in esame la temperatura di condensazione dell'acido solforico è stata fissata con l'obiettivo di ottenere una fase liquida pura in H₂SO₄ intorno al 95%. Tale valore è garantito da una temperatura del gas purificato leggermente superiore a 72 °C e permette di ottenere una concentrazione di zolfo nel gas di scarico intorno a 20 ppm.

2.2.5 INFLUENZA DELLA SEZIONE SNOX SULLE PRESTAZIONI DELL'IMPIANTO USC

La presenza del processo SNOX comporta una riduzione del rendimento dell'impianto USC rispetto alla situazione base di riferimento (priva dei sistemi di abbattimento degli inquinanti). Il rendimento dell'impianto USC diminuisce per due principali motivi:

- l'assorbimento elettrico del ventilatore necessario per vincere le perdite di carico nello SNOX
- l'incremento di potenza primaria in ingresso nell'intero impianto dovuta al combustibile (in questo caso metano) che alimenta il bruciatore necessario per completare il processo di riscaldamento dei gas da purificare a valle dello scambiatore gas-gas.

Nel contempo però l'impianto SNOX ha anche un effetto benefico sulle prestazioni dell'impianto USC grazie al suo contributo al preriscaldamento dell'aria nel WSAC. Infatti grazie al calore recuperato nel WSAC l'aria entra nel generatore di vapore a temperatura più elevata (nella fattispecie intorno a circa 235 °C invece che a 200 °C), risultando di conseguenza, per la medesima potenza termica in ingresso nel generatore di vapore (1000 MW_t), una potenza elettrica in uscita lievemente maggiore rispetto a quella di riferimento.

Nell'impianto USC in esame in questa ricerca, si è imposta una caduta di pressione nell'impianto SNOX pari a 0.07 bar, a cui consegue un assorbimento di potenza del ventilatore pari a circa 6,4 MW. Avendo poi imposto una temperatura dei gas in uscita dalla sezione di denitrificazione e desolfurazione pari a 405 °C, la portata di metano necessaria per l'alimentazione del bruciatore dipende dalla differenza di temperatura minima nella parte calda dello scambiatore gas-gas (ΔT_{scamb}). Infatti al netto dell'incremento di temperatura dovuto all'esotermicità delle reazioni di riduzione catalitica degli NO_x e di ossidazione catalitica degli SO₂ in SO₃ (che si può quantificare per il caso in esame in circa 5-6 °C), tale differenza minima di temperatura è stabilita attraverso la combustione nel bruciatore.

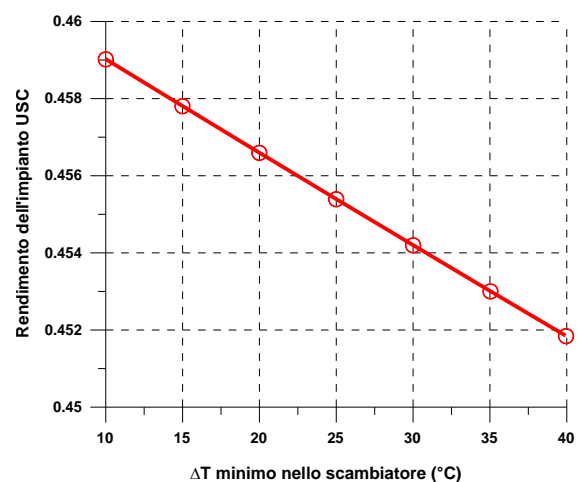
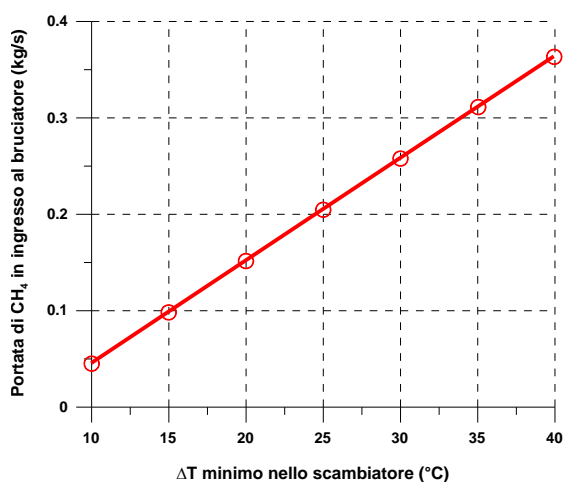


Figura 2.2.12 Portata di metano in ingresso al bruciatore in funzione del ΔT minimo nello scambiatore.

Figura 2.2.13 Rendimento dell'impianto USC in funzione del ΔT minimo nello scambiatore.

In figura 2.2.12 viene riportata la portata massica di metano richiesta dal bruciatore in funzione della differenza di temperatura nel lato caldo dello scambiatore gas-gas.

È evidente come al diminuire del ΔT tra i gas nello scambiatore diminuisca la portata di metano necessaria per riscaldare il flusso gassoso fino alla temperatura operativa della sezione DeNO_x (405 °C). Per inciso si avrebbe una portata nulla di metano per un ΔT dello scambiatore di circa 5-6 °C, che corrisponde all'incremento di temperatura dei gas dovuto all'esotermicità delle reazioni. D'altra parte, a minori valori del ΔT_{scamb} corrispondono maggiori superfici di scambio termico dello scambiatore di calore gas-gas e pertanto questo aspetto richiede la ricerca della soluzione ottimale che rappresenti il miglior compromesso tra costi di impianto e costi di esercizio.

La Figura 2.2.13 riporta il rendimento globale dell'impianto USC in funzione della differenza di temperatura nello scambiatore ΔT_{scamb} . La relazione tra rendimento globale dell'impianto e differenza minima di temperatura nello scambiatore di calore gas-gas è pressoché lineare e l'incidenza di questa caratteristica sul rendimento dell'impianto non è affatto trascurabile: un incremento di 10 °C di tale differenza comporta infatti una riduzione maggiore di 0.3 punti di rendimento.

In tabella 2.2.6 sono riportate in sintesi le prestazioni dell'impianto USC, con un confronto tra impianto USC base (privo di sistemi di abbattimento degli inquinanti) e impianto USC dotato di SNOX.

Tabella 2.2.6 Prestazioni dell'impianto USC con e senza impianto SNOX

| | | USC | USC + SNOX |
|------------------------------------|----|---------|------------|
| Potenza effettiva impianto USC | MW | 459.55 | 460.40 |
| Potenza sezione a vapore | MW | 459.55 | 466.79 |
| Potenza ventilatore SNOX | MW | - | 6.39 |
| Potenza termica ingresso (carbone) | MW | 1000.00 | 1000.00 |
| Potenza termica ingresso (metano) | MW | - | 10.24 |
| Rendimento Impianto | % | 45.95 | 45.57 |

L'introduzione della sezione di SNOX comporta un aumento della potenza dell'impianto USC, dovuto al preriscaldamento dell'aria, pari a 7.24 MW (da 459.55 MW a 466.79 MW), ma nel

contempo comporta una richiesta di potenza del ventilatore pari a 6.39 MW, quindi globalmente la potenza effettiva in uscita dall’impianto USC aumenta di poco meno di un 1 MW, ma a causa della potenza termica in ingresso al bruciatore a metano, pari a circa 10 MW, il rendimento globale dell’USC diminuisce di quasi mezzo punto percentuale, dal 45.95% al 45.57%.

È d’altra parte importante puntualizzare che l’impianto USC privo del sistema SNOX deve comunque essere dotato di sistemi tradizionali di rimozione degli ossidi di azoto e di zolfo che presentano assorbimenti energetici superiori. Gli assorbimenti elettrici caratteristici dei sistemi tradizionali di desolforazione a umido, ad esempio, sono dell’ordine del 2% della potenza complessivamente prodotta dall’impianto.

2.2.6 SEZIONE DI RIMOZIONE DELLA CO₂

I processi di rimozione dei composti acidi, e nello studio in oggetto della CO₂, da un gas, generalmente appartengono ad una delle seguenti categorie generali:

- Assorbimento (fisico o chimico) in un solvente liquido;
- Adsorbimento (fisico o chimico) in un solido;
- Permeazione attraverso una membrana;
- Separazione criogenica;
- Separazione per condensazione.

Fra tutte l'assorbimento (o assorbimento) è indubbiamente il più importante e diffuso processo di purificazione di un gas, ed è usato per un'ampia gamma di processi. L'assorbimento è il passaggio di un componente presente nel gas da purificare in fase gassosa, in una fase liquida, in cui il componente gassoso stesso è solubile. Il processo di desorbimento successivo, meglio conosciuto con il nome di stripping, prevede invece il passaggio del componente dalla fase liquida in cui è disciolto, ad una fase gassosa. I processi di assorbimento chimico, in particolare sono caratterizzati da una rimozione del componente gassoso attraverso una reazione chimica con il solvente con la formazione di differenti composti. Per separare l'anidride carbonica, si utilizzano principalmente solventi a base di alcanolammine.

In figura 2.2.14 viene rappresentato lo schema della sezione di decarbonizzazione basata su un processo di assorbimento chimico.

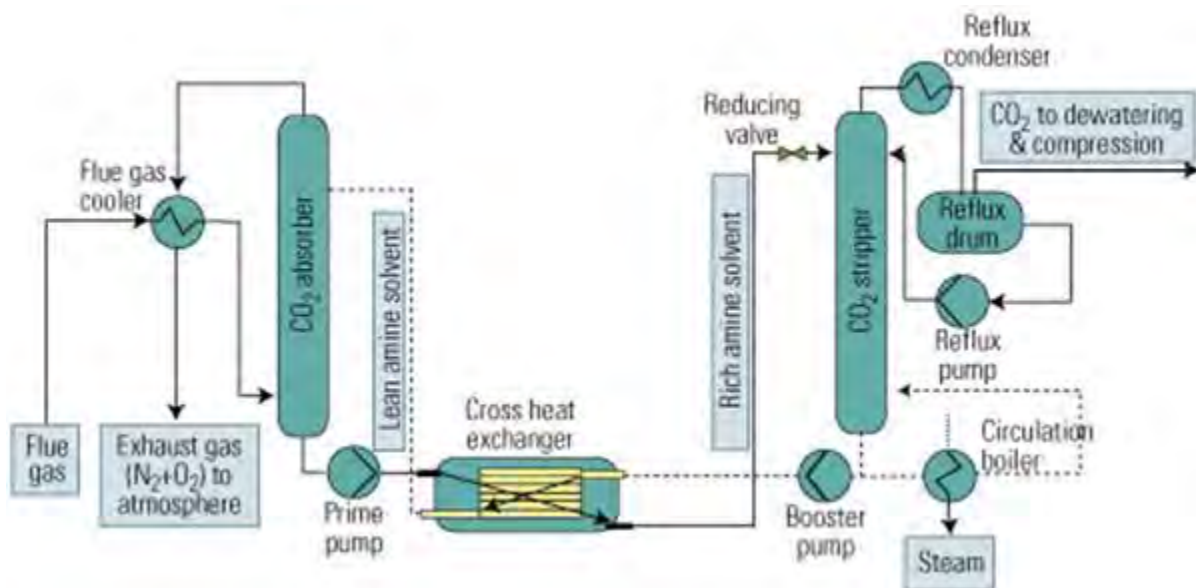


Figura 2.2.14 Schema della sezione di decarbonizzazione

Nella sezione di decarbonizzazione con solvente chimico è presente una colonna di assorbimento, nella quale parte della CO₂ presente nel gas in ingresso viene assorbita dal solvente liquido povero in CO₂. Nella sezione è presente anche una colonna di desorbimento, nella quale la CO₂ assorbita dal solvente viene rilasciata sotto forma gassosa. Sono presenti degli scambiatori di calore al fine di riscaldare il solvente ricco in CO₂ prima dell'ingresso nella sezione di desorbimento e di raffreddare il solvente povero in CO₂ in ingresso alla colonna di assorbimento. Inoltre la circolazione del solvente nella sezione è garantita da alcune pompe.

Principali caratteristiche delle ammine

In questo paragrafo verranno analizzate le caratteristiche delle principali tipologie di ammine. L'utilizzo delle ammine risale agli anni '30 del secolo scorso: le prime ammine utilizzate e divenute commercialmente disponibili furono le trietanolammine (TEA), che vennero usate proprio negli impianti di trattamento dei gas. Al giorno d'oggi, invece, si ha un'ampia scelta nel campo delle alcanolammine, che possono essere utilizzate in una svariata gamma di applicazioni. Il loro impiego sempre più diffuso nella separazione dei componenti acidi quali CO₂ e H₂S da altri gas, è dovuto alla loro capacità di reagire facilmente e in modo reversibile con tali composti; inoltre, possedendo le ammine un gruppo ossidrilico, esse presentano una tensione di vapore relativamente bassa e una solubilità in acqua elevata.

Le ammine che hanno riscontrato un maggiore interesse commerciale nel campo della purificazione del gas, sono la monoetanolammina (MEA), la dietanolammina (DEA) e la metildietanolammina (MDEA).

Come accennato le prime ammine sviluppate sono state le trietanolammine, che però sono state soppiantate dalle altre ammine a causa della loro bassa capacità produttiva, della bassa reattività (essendo ammine terziarie) e della loro relativamente modesta stabilità. Ancora in uso sono le diisopropanolammine (DIPA), che però, nel settore del trattamento dei gas, stanno subendo una graduale sostituzione da parte della MDEA; quest'ultima sta infatti assumendo un ruolo rilevante nelle applicazioni industriali, soprattutto per la capacità di assorbire selettivamente l'H₂S in presenza di CO₂. La diglicolammina (DGA), raggruppa in sé la stabilità e la reattività della monetanolammina con una bassa tensione di vapore e con l'igroscopicità del glicoldietilene, pertanto può essere usata in concentrazioni maggiori rispetto alla MEA.

In aggiunta alle semplici soluzioni di acqua e alcanolammine, precedentemente menzionate, sono stati brevettati dei solventi composti da diverse miscele di ammine con vari additivi, che vengono preparati appositamente per particolari applicazioni. Tali miscele sono spesso a base di MDEA, ma contengono altre ammine, che si comportano come inibitori della corrosione, della schiuma, come tamponi e come promotori di miscele per specifiche applicazioni.

Le formule di struttura delle principali alcanolammine sono riportate in figura 2.2.15. Ciascuna di esse ha almeno un gruppo ossidrilico e un gruppo amminico: il gruppo ossidrilico ha la funzione di ridurre la tensione di vapore ed aumentare la solubilità in acqua, mentre il gruppo amminico mantiene la basicità necessaria della soluzione acquosa in modo da garantire l'assorbimento dei gas acidi.

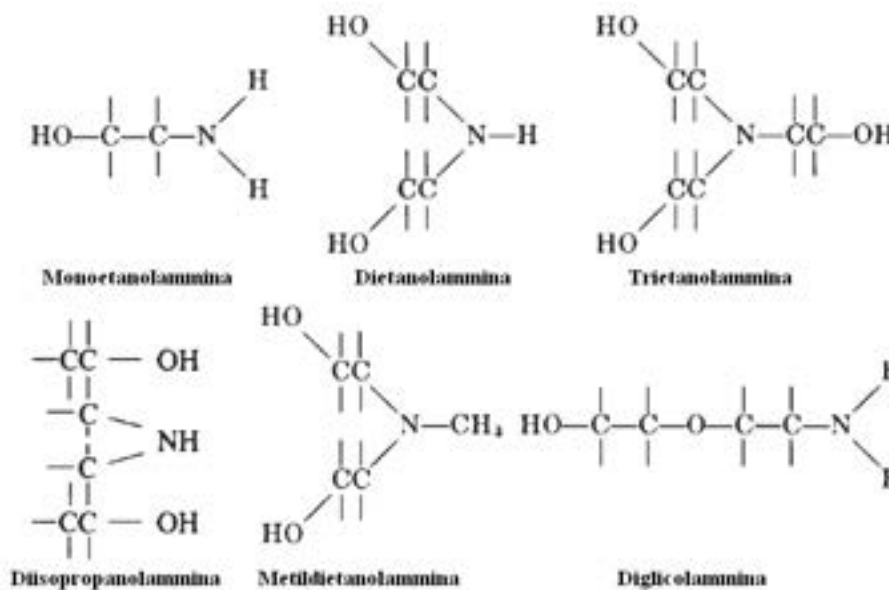


Figura 2.2.15. Formule di struttura delle principali ammine usate per la purificazione dei gas.

I gruppi di ammine si distinguono per il numero di atomi di idrogeno del gruppo amminico sostituiti con un gruppo alcolico R (HO-CH₂-CH₂). Le ammine che hanno due atomi di idrogeno (H) direttamente legati all'atomo di azoto (N) (le monoetanolammine MEA e le diglicolammine DGA), sono chiamate ammine primarie e sono generalmente le più alcaline. Le dietanolammine (DEA) e le diisopropanolammine (DIPA), presentano solo un atomo di idrogeno attaccato direttamente all'atomo di azoto e sono dette ammine secondarie. Infine le trietanolammine (TEA) e le metildietanolammine (MDEA) rappresentano una completa sostituzione delle molecole di ammoniaca, con neanche un atomo di idrogeno associato all'azoto, e sono chiamate ammine terziarie.

Le ammine primarie sono chimicamente più forti delle secondarie, che a loro volta sono più forti delle terziarie. Al diminuire della forza chimica, le ammine guadagnano in selettività per l'H₂S rispetto alla CO₂. Questa selettività è particolarmente elevata per le terziarie, dove l'azoto non ha l'atomo di idrogeno rendendo impossibile la formazione del gruppo carbammato (R₂NCOO').

La scelta della migliore metodologia di assorbimento tiene conto della pressione parziale e delle condizioni di temperatura alla quale si trova la corrente gassosa da trattare, della composizione, e dalla purezza richiesta del gas. Nella tabella 2.2.7 seguente, sono riassunte le proprietà fisiche delle alcanolammine usate per la purificazione di un gas.

Tabella 2.2.7. Proprietà fisiche delle alcanolammine.

| Proprietà | MEA | DEA | TEA | MDEA | DIPA | DGA |
|---|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Peso molecolare | 61.09 | 105.14 | 149.19 | 119.17 | 133.19 | 105.14 |
| T di ebollizione ad 1 atm (°C) | 171 | dec. | 360 | 247,2 | 248,7 | 221 |
| Tensione di vapore a 20 °C (10 ⁻⁴ atm) | 4.7 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 |
| Punto di congelamento (°C) | 10.5 | 28 | 21.12 | -21 | 42 | -9.5 |
| Solubilità in acqua (% in peso a 20 °C) | Comp. | 96.4 | Comp. | Comp. | 87 | Comp. |
| Viscosità assoluta a 20 °C (Pa·s) | 0.024 | 0.38 | 0.001 | 0.101 | 0.198 | 0.026 |
| | | (30°C) | | | (45°C) | (24°C) |
| Calore di Vaporizzazione a 1 atm (kJ/kg) | 826 | 670 | 535 | 519 | 429 | 510 |

Monoetanolamina (MEA). Le soluzioni acquose di monoetanolamina, molto usate per molti anni come principale solvente per la rimozione dell'H₂S e della CO₂ dal gas naturale e da alcuni gas di sintesi, sono state gradualmente sostituite da sistemi di rimozione più efficienti, specialmente nel trattamento di efflussi gassosi ad elevata pressione. Tuttavia la MEA è ancora il solvente preferito per la purificazione di gas contenenti basse concentrazioni di H₂S e CO₂ nel caso di ridottissime concentrazioni di agenti contaminanti quali COS e CS₂; infatti la MEA reagisce irreversibilmente con tali composti che, insieme all'ossigeno la degradano.

La rimozione con MEA risulta efficace quando il gas che deve essere trattato è a bassa pressione (inferiore a 20-25 bar) ed è richiesta la massima rimozione dei componenti acidi.

Il basso peso molecolare della monoetanolamina, permette di rimuovere una quantità maggiore di gas acidi rispetto alle altre ammine, anche con concentrazioni basse in soluzione; inoltre la sua alta alcalinità, la relativa semplicità con cui è possibile recuperarla dalla soluzione contaminata e il suo basso costo rispetto alle altre ammine, la fanno preferire in molte applicazioni di purificazione, anche perché, a parità di rimozione, necessita di una minor quantità di solvente. I legami irreversibili che si formano con composti quali COS e CS₂, comporta che le soluzioni contenenti

MEA siano molto corrosive rispetto alle altre alcanolammine, ciò accade in particolar modo se la MEA si trova in concentrazioni superiori al 20% e le soluzioni contengono molti composti acidi. Questa caratteristica limita l'assorbimento delle soluzioni con monoetanolammina nei gas dove i composti acidi sono presenti ad elevate pressioni parziali. In ogni modo, in alcuni sistemi, si utilizzano inibitori di corrosione che riescono ad ovviare a queste limitazioni, oppure, in molte applicazioni, si affida alla presenza del H₂S nei gas la formazione di uno strato di solfuro di ferro che riduce la corrosione da acidi carbonici.

Un aspetto negativo dell'uso della MEA riguarda l'elevato calore sprigionato nella reazione di assorbimento della CO₂ e dell' H₂S, in quanto sarà richiesta una maggior energia in fase di rigenerazione della soluzione assorbente; inoltre l'elevata tensione di vapore comporta perdite per vaporizzazione, specialmente alle basse pressioni. Tali difficoltà comunque possono essere ovviate da un semplice lavaggio con acqua del gas purificato.

Dietanolammina (DEA). Soluzioni acquose di dietanolammina sono state usate per molti anni per il trattamento di gas di raffineria che contengono apprezzabili quantità di COS e CS₂, in aggiunta alla CO₂ e all'H₂S. Queste ammine sono molto meno reattive nei confronti di COS e CS₂ rispetto alle ammine primarie, e in ogni caso le poche reazioni che si verificano non danno luogo a composti particolarmente corrosivi. Per tale ragione le dietanolammine, e con esse tutte le ammine secondarie, si prestano meglio alla purificazione di gas con alti tenori di COS e CS₂. La loro bassa tensione di vapore le rende adatte al trattamento a basse pressioni e le perdite per vaporizzazione sono irrilevanti. Uno svantaggio che accompagna l'impiego della DEA sono le operazioni di distillazione sotto vuoto richieste in fase di rigenerazione della soluzione contaminata. Inoltre, a causa delle reazioni irreversibili che essa instaura con la CO₂, formando prodotti corrosivi che la degradano, l'uso in applicazioni di purificazione di correnti gassose ad elevato tenore di anidride carbonica è sconsigliata. La DEA è generalmente utilizzata in soluzioni, con concentrazioni che vanno dal 10% al 30% in peso.

Diglicolammine (DGA). Questo tipo di solvente è in molti aspetti simile alla MEA, eccezion fatta per una più bassa tensione di vapore che ne permette l'impiego anche con elevate concentrazioni in acqua, tipicamente da 40 a 60% (ma anche fino al 90%), con una conseguente minor portata di solvente in circolazione e quindi un minor consumo di vapore, se comparato alla MEA. La DGA è non corrosiva nei confronti degli acciai al carbonio, ma presenta un costo superiore rispetto alla MEA e alla DEA.

Metildietanolammina (MDEA). La MDEA è l'ammina che trova maggiore utilizzo nei processi di desolfurazione. Infatti l'assorbimento selettivo dell'H₂S in presenza della CO₂, specialmente da gas caratterizzati da un elevato rapporto tra la concentrazione di anidride carbonica e di idrogeno solforato, sta diventando in tempi recenti oggetto di un sempre maggior numero di progetti di studio e ricerca. Questa esigenza è sentita in particolare misura nel campo della purificazione di gas non idrocarburi, come i gas derivanti dai processi di gassificazione del carbone (ad esempio i gas di sintesi dell'impianto IGCC che verrà trattato nel capitolo 3 del presente rapporto). Con l'utilizzo di

MDEA è possibile ottenere, per mezzo della sua elevata selettività, concentrazioni di H₂S nel gas trattato molto basse, permettendo ad una grande percentuale di CO₂ di passare inassorbita durante il trattamento, a causa della bassa velocità di reazione dell'MDEA con l'anidride carbonica.

A causa della sua bassa tensione di vapore, la metildietanolammina può essere usata spesso in concentrazioni superiori al 60% in soluzioni acquose, senza il pericolo di incorrere in perdite di solvente a causa di evaporazione dello stesso. Inoltre la MDEA è resistente sia alla degradazione termica, sia a quella chimica, è fondamentalmente non corrosiva, ha un basso calore specifico ed un basso calore di reazione con H₂S e CO₂, infine si miscela poco con gli idrocarburi e non forma carbammati come le ammine primarie e le secondarie, a causa dell'assenza di atomi di idrogeno legati all'azoto. La metildietanolammina riveste comunque una grande importanza nella purificazione di gas con elevate concentrazioni di composti acidi per la ridotta richiesta di energia in sede operativa, per l'elevata produttività e per l'eccellente stabilità. Il suo principale svantaggio è la scarsa propensione a reagire (e quindi ad assorbire) con la CO₂. Dove quindi è necessaria un'alta percentuale di rimozione anche dell'anidride carbonica, è possibile l'aggiunta di una o due ammine più reattive, primarie o secondarie (MEA o DEA), che possono migliorare molto la velocità di reazione totale della soluzione senza inficiare le vantaggiose proprietà della MDEA. Una soluzione con il 40% di MDEA e il 10% di DEA, presenta una capacità di assorbimento della CO₂ superiore fino a 3-4 volte, rispetto ad una soluzione con sola MDEA al 50%.

Solventi con proprietà riservata. Esistono poi solventi di proprietà riservata che utilizzano vari componenti e additivi per ottimizzare la separazione dei composti acidi e in particolare della CO₂. I solventi di proprietà riservata hanno una capacità di assorbimento più alta rispetto alla MEA, dal 20 all'80%, e richiedono per la rigenerazione una temperatura di 5-10 °C più bassa rispetto alla MEA. Questo vuol dire una richiesta di energia pari al 55-85% di quella richiesta dalle ammine convenzionali. Gli altri benefici dei solventi di proprietà riservata sono il basso grado di degradazione e di corrosione. Rispetto alla MEA, la degradazione dei solventi di proprietà riservata è infatti più bassa del 70-90% grazie alla sua composizione e alla bassa temperatura nel reboiler, che porta alla riduzione dei costi per il reintegro del solvente. Il grado di corrosione è più basso a parità di condizioni di pressione, temperatura e saturazione del solvente con la CO₂, ma considerando anche che la temperatura del reboiler può tenersi su valori più bassi, il grado di corrosione risulta globalmente del 30-60% più basso.

Nel presente studio si è considerato un sistema di rimozione della CO₂, integrato con gli impianti USC, basato su un processo di assorbimento chimico con una soluzione acquosa di MEA (Metil-Etanolammina). Sebbene siano state sviluppate numerose tecnologie di decarbonizzazione, molte delle quali anche energeticamente più convenienti, la scelta è ricaduta sulla MEA in quanto è una delle tecnologie più consolidate ed applicate commercialmente.

Come noto, peraltro, i processi di assorbimento chimico con ammine sono attualmente i più idonei per la separazione della CO₂ dai gas reflui di impianti a vapore convenzionali essendo i gas a pressione pressoché atmosferica.

In figura 2.2.16 viene presentato lo schema della sezione di decarbonizzazione utilizzato in ambiente ASPEN.

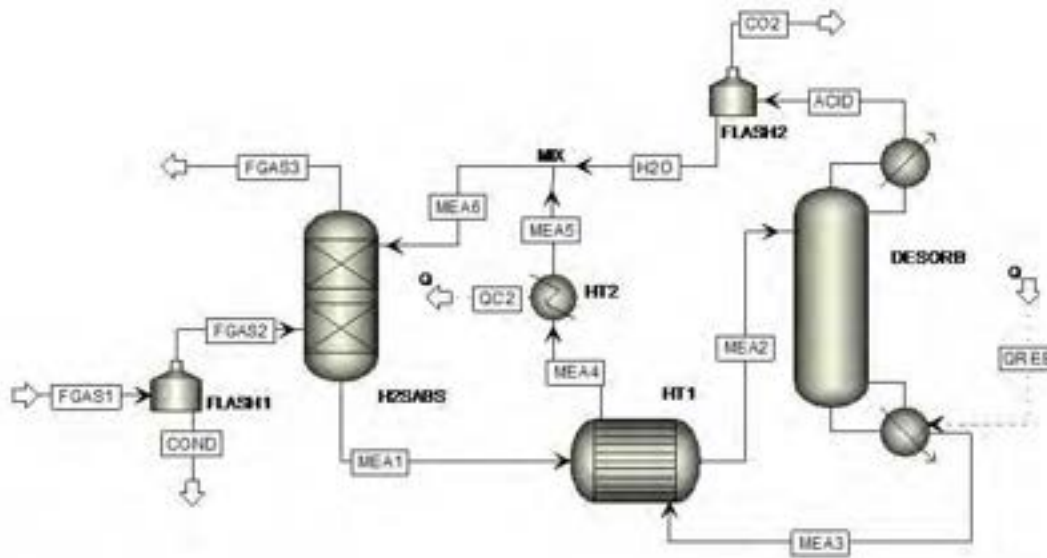


Figura 2.2.16 Schema ASPEN della sezione di decarbonizzazione

Dopo la sezione di desolforazione i gas di scarico vengono raffreddati e inviati ad un ventilatore che serve a fornire la sovrappressione necessaria a vincere le perdite di carico della sezione di decarbonizzazione (imposte pari al 5%). La potenza richiesta dal ventilatore è pari a 3.0 MW. In uscita dal ventilatore i gas entrano nella colonna di assorbimento, dove avviene la rimozione della CO₂ attraverso l'utilizzo di un solvente chimico (soluzione MEA + acqua). Il solvente concentrato, ricco in CO₂, viene prelevato dal fondo della colonna di assorbimento e inviato alla colonna di rigenerazione nella quale avviene lo stripping dei gas acidi, con il ricircolo del solvente povero in CO₂, alla colonna di assorbimento. Nella sezione sono presenti anche alcuni scambiatori di calore destinati allo scambio termico tra la soluzione ricca in CO₂ e quella povera. I gas depurati dopo il processo di assorbimento vengono infine inviati al camino.

L'analisi delle prestazioni dell'impianto di decarbonizzazione è stata condotta all'equilibrio. In realtà, il processo di assorbimento della CO₂ da parte di una soluzione acquosa di MEA è un processo chimico regolato dalla cinetica di reazione e pertanto avrà una efficienza di rimozione inferiore rispetto a quanto calcolato all'equilibrio. Tuttavia le differenze sono molto modeste e pertanto all'assunzione di reazione all'equilibrio consegue un'approssimazione accettabile nel calcolo degli scambi energetici del sistema. Ovviamente questo approccio non potrebbe essere adottato nella progettazione della colonna di assorbimento, ma questa problematica esula dallo

scopo di questo progetto di ricerca. Inoltre nel processo di decarbonizzazione il solvente è destinato all’assorbimento di un solo gas acido e pertanto lo studio del processo in condizioni di equilibrio non crea problematiche legate alla valutazione della selettività del solvente.

L’analisi delle prestazioni della sezione di decarbonizzazione è stata condotta al variare dei principali parametri operativi al fine di valutare in determinate condizioni la portata di solvente e la potenza termica richiesta dal reboiler nella colonna di stripping necessarie a raggiungere un prefissato grado di rimozione della CO₂ dal gas di sintesi.

I principali parametri operativi che influenzano le prestazioni della sezione di assorbimento dell’anidride carbonica sono:

- Tipologia di Ammina;
- Concentrazione di ammina nel solvente;
- Temperatura del solvente in ingresso alla colonna di assorbimento;
- Temperatura del syngas in ingresso alla colonna di assorbimento;
- Rapporto molare CO₂/ammina nella soluzione povera in ingresso;
- Numero di stadi dell’assorbitore;
- Numero di stadi del desorbitore;
- Reflux Ratio nel desorbitore.

Non essendo la CO₂ un inquinante, non è necessaria una sua completa rimozione dai gas di scarico. Differente approccio sarebbe richiesto se la rimozione della CO₂ fosse servita per ottenere un gas molto ricco in idrogeno. Pertanto, al fine di valutare le prestazioni del sistema di cattura della CO₂, è importante introdurre una efficienza di rimozione del sistema definita quale il rapporto tra la CO₂ assorbita dall’impianto di decarbonizzazione e la CO₂ presente nei gas di scarico in ingresso alla colonna di assorbimento.

L’efficienza di rimozione della CO₂ è funzione della frazione massica di MEA e del rapporto tra le frazioni molari di CO₂ e MEA nella soluzione povera acqua/ammina in ingresso alla colonna di assorbimento, e delle temperature dei gas di sintesi e della soluzione, assunte uguali in questa analisi. Detta efficienza, a parità di portata di solvente in ingresso alla colonna, aumenta grazie alla maggiore capacità di assorbimento della soluzione all’aumentare della frazione massica di MEA, al diminuire della temperatura nella colonna di assorbimento e al diminuire del rapporto molare CO₂/MEA. Tuttavia, mentre il limite massimo della frazione massica della MEA nella soluzione è dovuto a problemi di corrosione, per la temperatura e il rapporto molare le limitazioni sono di natura economica in quanto per valori troppo piccoli di questi due parametri la richiesta energetica per il raffreddamento del syngas e della soluzione e per la rigenerazione del solvente sarebbe troppo gravosa.

Nelle figure 2.2.17 e 2.2.18 viene rappresentata l’efficienza di rimozione della CO₂ in funzione della portata massica di solvente per differenti valori della frazione massica di MEA nella soluzione

povera acqua/ammina in ingresso alla colonna di assorbimento, e delle temperature del syngas e della soluzione.

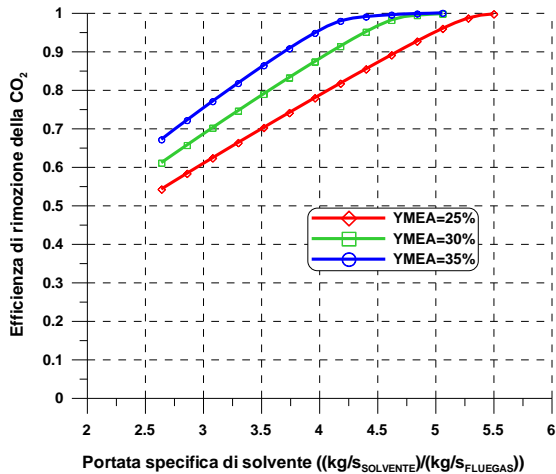


Figura 2.2.17 Efficienza di rimozione della CO₂ in funzione della portata di solvente per differenti valori della percentuale in peso di MEA nel solvente.

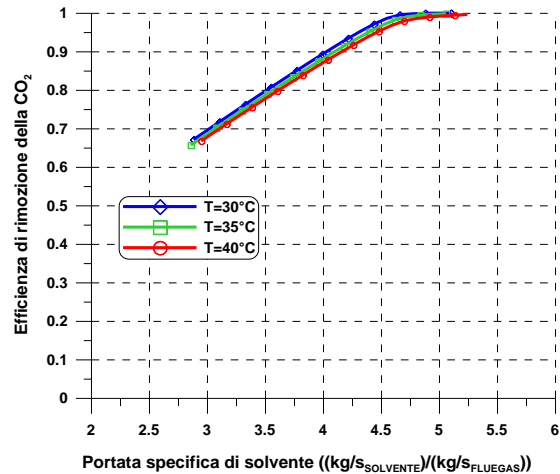


Figura 2.2.18 Efficienza di rimozione della CO₂ in funzione della portata di solvente per differenti valori della temperatura della colonna di assorbimento.

In figura 2.2.19 viene inoltre rappresentata l'efficienza di rimozione della CO₂ in funzione della portata massica di solvente per differenti valori del rapporto tra le frazioni molari di CO₂ e MEA nella soluzione povera acqua/ammina in ingresso alla colonna di assorbimento.

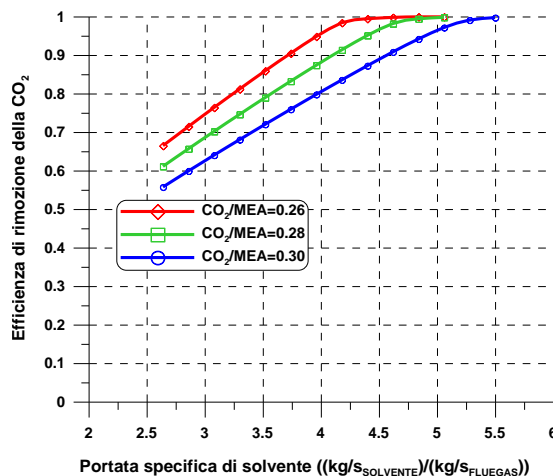


Figura 2.2.19 Efficienza di rimozione della CO₂ in funzione della portata di solvente per differenti valori del rapporto CO₂/MEA.

Dall'analisi di queste figure emerge come per ottenere valori sufficientemente elevati dell'efficienza di rimozione (80-90%) siano richieste portate specifiche di solvente dell'ordine di 3-4,5 kg per kg di gas di scarico in ingresso alla colonna di assorbimento, a seconda della efficienza di rimozione richiesta e dei differenti parametri operativi prescelti.

Le figure 2.2.20 e 2.2.21 che seguono riportano la potenza termica specifica (espressa in GJ per tonnellata di CO₂ rimossa) richiesta nel reboiler in funzione della portata massica specifica di solvente e dell'efficienza di rimozione per differenti valori della frazione massica di MEA nella soluzione povera acqua/ammina in ingresso alla colonna di assorbimento. La potenza termica richiesta aumenta sia con la portata massica di solvente che con l'efficienza di rimozione, parametri legati tra loro come emerge dalle figure 2.2.17-2.2.19. La potenza termica richiesta aumenta anche al diminuire della frazione massica di MEA perché aumenta la quantità di acqua da vaporizzare nella colonna di desorbimento. L'incremento risulta pressoché lineare fino a valori di efficienza dell'ordine di 0.90-0.95, dopo aumenta esponenzialmente.

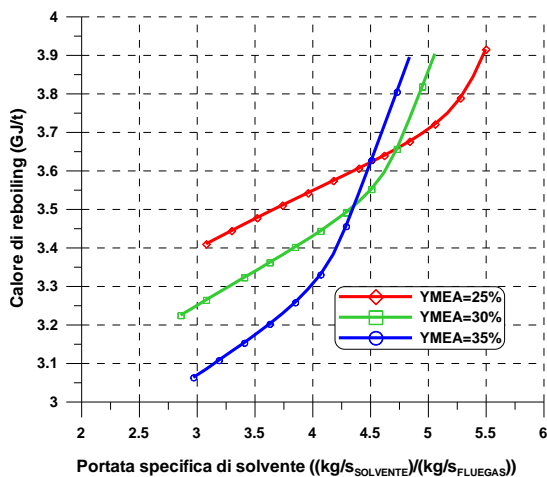


Figura 2.2.20 Calore di reboiling in funzione della portata di solvente per differenti valori della percentuale in peso di MEA nel solvente.

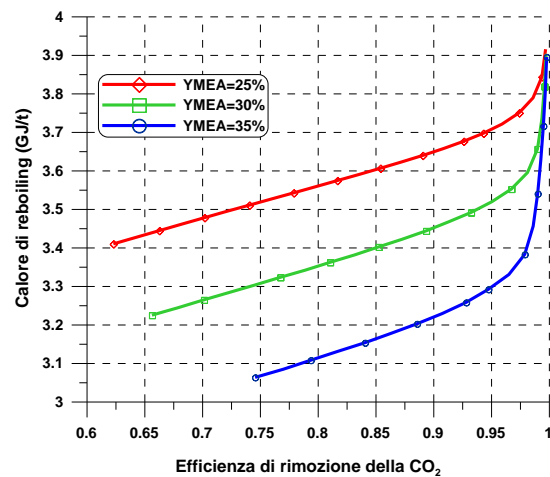


Figura 2.2.21 Calore di reboiling in funzione della efficienza di rimozione per differenti valori della percentuale in peso di MEA nel solvente.

Nelle figure 2.2.22 e 2.2.23 viene rappresentata la potenza termica richiesta nel reboiler in funzione della portata massica specifica di solvente e dell'efficienza di rimozione per differenti valori delle temperature dei gas reflui e della soluzione povera acqua/ammina in ingresso alla colonna di assorbimento.

L'andamento in funzione della portata massica specifica di solvente e dell'efficienza di rimozione è analogo alle precedenti figure 2.2.20 e 2.2.21. Al diminuire della temperatura oltre ad aumentare l'efficienza di rimozione si riduce anche la potenza termica richiesta durante il desorbimento. Al diminuire della temperatura aumenta però la richiesta energetica per il raffreddamento del syngas e della soluzione e per temperature troppo basse non è possibile operare con un semplice processo di

raffreddamento ad aria. Pertanto come si è scelto di operare con una temperatura di riferimento per la colonna di assorbimento pari a 35 °C.

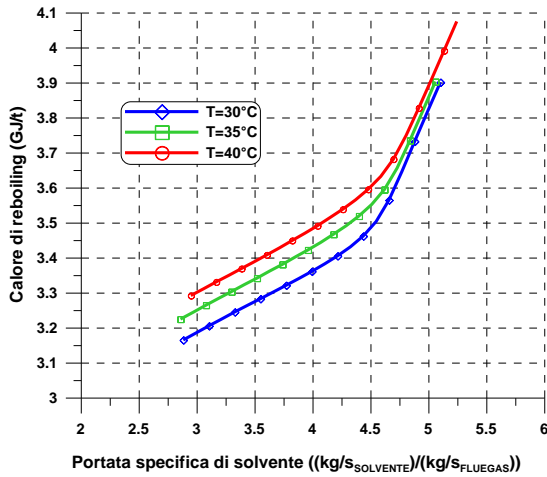


Figura 2.2.22 Calore di reboiling in funzione della portata di solvente per differenti valori della temperatura della colonna di assorbimento.

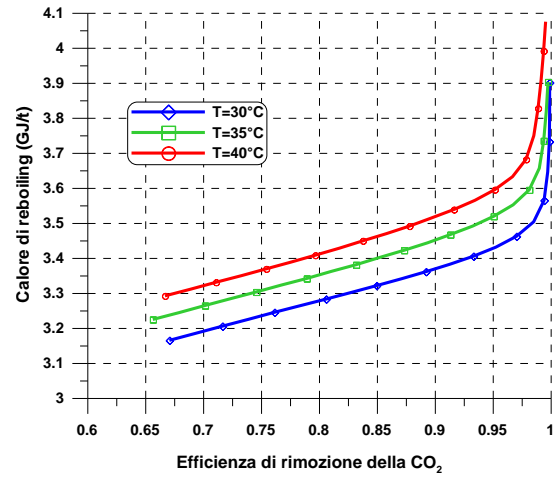


Figura 2.2.23 Calore di reboiling in funzione della efficienza di rimozione per differenti valori della temperatura della colonna di assorbimento.

Nelle figure 2.2.24 e 2.2.25 viene rappresentata la potenza termica richiesta nel reboiler in funzione della portata massica di solvente e dell'efficienza di rimozione della CO₂ per differenti valori del rapporto molare CO₂/MEA nella soluzione povera acqua/ammina in ingresso alla colonna di assorbimento.

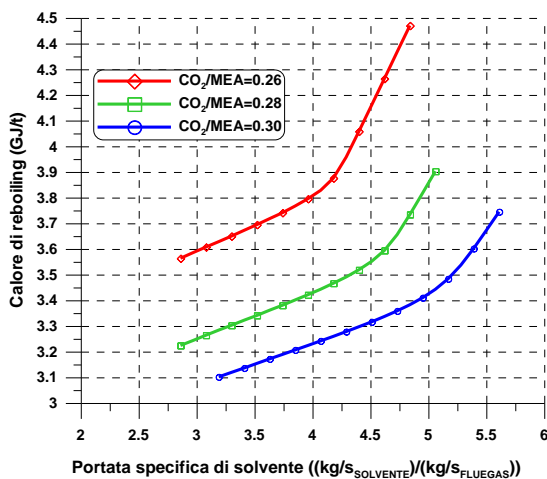


Figura 2.2.24 Calore di reboiling in funzione della portata di solvente per differenti valori del rapporto CO₂/MEA.

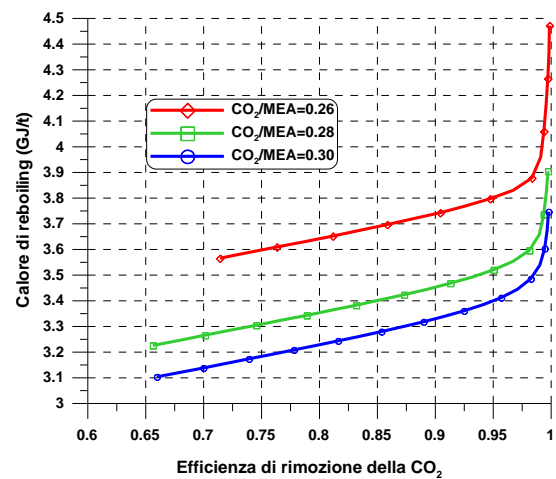


Figura 2.2.25 Calore di reboiling in funzione della efficienza di rimozione per differenti valori del rapporto CO₂/MEA.

L'andamento in funzione della portata massica specifica di solvente e dell'efficienza di rimozione è analogo alle precedenti figure 2.2.20 e 2.2.21. Dalle figure emerge come al diminuire del rapporto molare CO₂/MEA, a parità di portata di solvente, aumenta la potenza termica richiesta perché nella

soluzione in uscita dal desorbitore viene richiesta una maggiore purezza. Tuttavia, come si evince dalla precedente figura 2.2.19, alti valori del rapporto molare CO₂/MEA nella soluzione povera acqua/ammina in ingresso alla colonna di assorbimento determinano una ridotta efficienza di assorbimento della CO₂ dai gas reflui.

In ragione delle precedenti considerazioni sono state scelte come condizioni operative per la colonna di assorbimento una frazione massica di MEA pari al 30% e un rapporto molare CO₂/MEA pari a 0.28 e una temperatura di 35°C.

In figura 2.2.26 è rappresentata la potenza termica richiesta dalla sezione di assorbimento in funzione della efficienza di rimozione per le condizioni operative di riferimento. Dalla figura emerge come per ottenere una rimozione della CO₂ pari al 90% siano necessari circa 297 MWt, per ottenere una rimozione della CO₂ pari all'80% 257 MWt, mentre per ottenere una rimozione della CO₂ pari al 70% sono richiesti circa 219 MWt. La potenza termica richiesta varia pressoché linearmente sino ad una efficienza di rimozione del 95%, dopo cresce con legge esponenziale.

In figura 2.2.27 è infine presentata la composizione del gas in uscita dalla sezione di decarbonizzazione in funzione dell'efficienza di rimozione. La frazione molare della CO₂ nei gas di scarico all'ingresso della sezione di decarbonizzazione è pari al 14%, mentre nei gas depurati ovviamente diminuisce al crescere dell'efficienza di rimozione. I gas di scarico sono principalmente composti da azoto, presente con una frazione molare sempre superiore al 70-75%, con valori oltre l'80% per efficienze di rimozione superiori al 95%, efficienze per le quali si ha una forte riduzione della frazione molare di vapore nei gas di scarico, che per efficienze di rimozione sino al 90% si attesta sul 15%. L'ossigeno e l'argon sono presenti in percentuali rispettivamente del 4% e dell'1%.

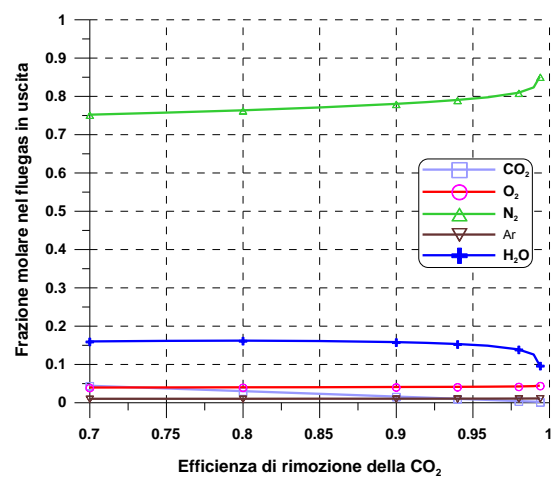
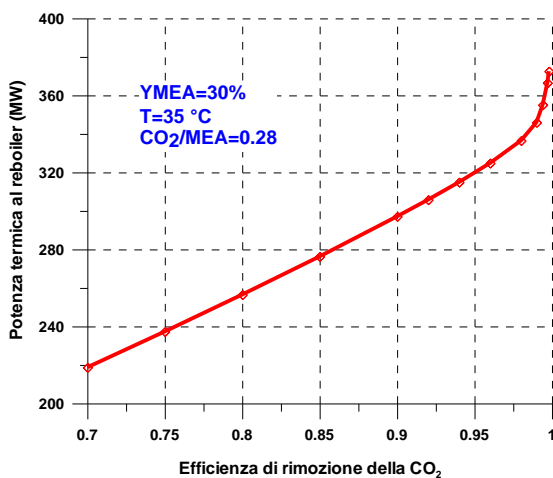


Figura 2.2.26 Potenza termica al reboiler in funzione della efficienza di rimozione della CO₂.

Figura 2.2.27 Composizione dei gas reflui in uscita in funzione della efficienza di rimozione della CO₂.

In tabella 2.2.8 vengono riportate le principali caratteristiche dei gas reflui (portata, temperatura e composizione molare) all'ingresso e all'uscita della sezione di decarbonizzazione per una efficienza di rimozione della CO₂ pari al 70%, all'80% e al 90%, una frazione massica di MEA e un rapporto molare CO₂/MEA nella soluzione povera acqua/ammina in ingresso alla colonna di assorbimento rispettivamente pari a 0.3 e a 0.28, e una temperatura operativa della colonna di assorbimento pari a 35 °C.

Tabella 2.2.8 Composizione dei gas di scarico in ingresso e in uscita dalla sezione di decarbonizzazione.

| | Ingresso dec. | Uscita Dec. (rimozione 70%) | Uscita Dec. (rimozione 80%) | Uscita Dec. (rimozione 90%) |
|---|---------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Portata | 461.12 kg/s | 415.73 kg/s | 405.97 kg/s | 394.51 kg/s |
| Temperatura | 72 °C | 59 °C | 59 °C | 59 °C |
| Composizione molare gas di scarico | | | | |
| CO₂ | 0,1406 | 0.0430 | 0.0290 | 0.0148 |
| N₂ | 0,7379 | 0.7508 | 0.7622 | 0.7790 |
| O₂ | 0,0378 | 0.0383 | 0.0389 | 0.0397 |
| Ar | 0,0084 | 0.0089 | 0.0090 | 0.0092 |
| H₂O | 0,0752 | 0.1588 | 0.1607 | 0.1571 |

2.2.7 SEZIONE DI COMPRESIONE DELLA CO₂

La miscela ricca in CO₂ in uscita dalla sezione di assorbimento viene inviata alla sezione di compressione e condizionamento per poter essere portata alla pressione necessaria per il trasporto (nel caso in esame 110 bar). La compressione avviene dapprima tramite un sistema di tre compressori in serie fino ad una pressione leggermente superiore alla pressione critica della CO₂ e poi tramite una pompa. Il numero dei compressori viene scelto in fase di progetto attraverso una ottimizzazione della potenza richiesta e dei costi delle macchine e di norma si attesta su 3-4. Il gas in uscita da ogni compressore viene refrigerato con conseguente condensazione e separazione dell'H₂O liquida contenuta nella miscela. La condensazione dell'acqua permette di ottenere in uscita dalla sezione di compressione CO₂ quasi pura (frazione massica superiore al 99.5%), come richiesto per il trasporto e lo stoccaggio.

In figura 2.2.28 è mostrato lo schema di impianto della sezione di compressione della CO₂ in ambiente ASPEN.

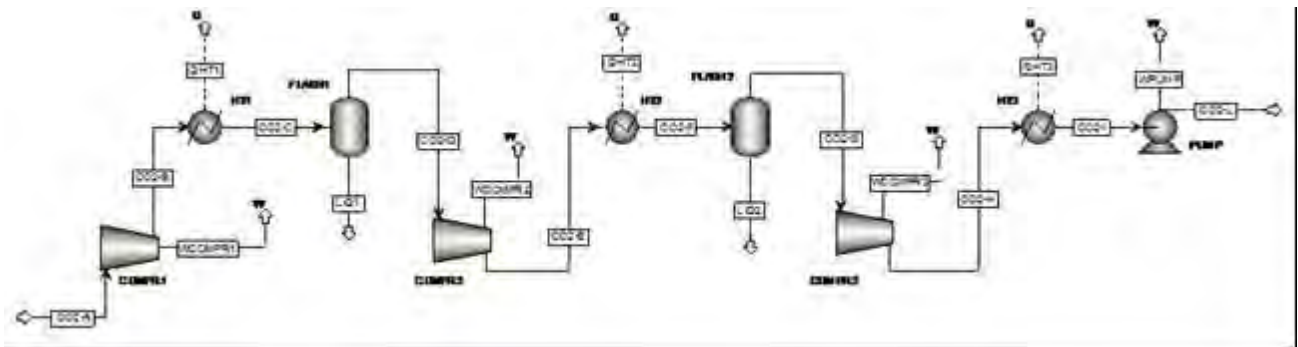


Figura 2.2.28 Schema ASPEN della sezione di compressione della CO₂

La potenza richiesta dalla sezione di compressione della CO₂ è funzione della portata della miscela da comprimere, che a sua volta dipende dal grado di rimozione della CO₂ nella sezione di decarbonizzazione. Nell'ipotesi di efficienza di rimozione pari al 70% la potenza di compressione è pari a 22.77 MW, mentre per efficienze di rimozione pari a 80% e 90% aumenta fino a valori rispettivamente di 26.01 MW e 29.25 MW.

2.2.8 EFFETTI DELLA DECARBONIZZAZIONE SULLE PRESTAZIONI DELL'IMPIANTO USC

La valutazione delle prestazioni dell'impianto USC è stata condotta considerando tre casi basati su tre differenti valori dell'efficienza di rimozione della CO₂ pari al 70%, all'80% e al 90%.

Una variazione dell'efficienza di rimozione della CO₂ influenza le prestazioni dell'impianto USC a causa di due differenti effetti. La rimozione della CO₂ richiede una elevata potenza termica al reboiler che comporta uno spillamento di vapore di bassa pressione dall'impianto a vapore, con conseguente riduzione della potenza in uscita dall'USC ed inoltre nella sezione di compressione della CO₂ si ha una richiesta di energia elettrica per il funzionamento del compressore.

La potenza termica richiesta al reboiler nei tre casi risulta rispettivamente pari a 297.15 MW (90%), 256.55 MW (80%) e 218.75 MW (70%), mentre la potenza richiesta dalla sezione di compressione risulta rispettivamente pari a 29.25 MW_e, 26.01 MW_e e 22.77 MW_e.

La tabella 2.2.9 seguente riporta una sintesi delle prestazioni dell'impianto USC nelle diverse configurazioni considerate.

Tabella 2.2.9 Prestazioni impianto USC in funzione dell'efficienza di rimozione della CO₂

| | | USC | USC + DeC. 70% | USC + DeC. 80% | USC + DeC. 90% |
|---|-----------------|---------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Potenza effettiva USC | MW _e | 460.40 | 376.36 | 363.46 | 350.00 |
| Rendimento Impianto | % | 45.57 | 37.25 | 35.98 | 34.65 |
| Potenza effettiva sezione vapore | MW _e | 466.79 | 408.52 | 398.86 | 388.64 |
| Potenza Ventilatore SNOX | MW _e | 6.39 | 6.39 | 6.39 | 6.39 |
| Potenza Ventilatore sezione Dec. | MW _e | - | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| Potenza Compressore CO ₂ | MW _e | - | 22.77 | 26.01 | 29.25 |
| McHi (carbone) | MW _t | 1000.00 | 1000.00 | 1000.00 | 1000.00 |
| McHi (metano) | MW _t | 10.24 | 10.24 | 10.24 | 10.24 |
| Emissioni di CO ₂ | kg/s | 95.60 | 28.68 | 19.12 | 9.56 |
| Emissioni specifiche di CO ₂ | g/kWh | 747.5 | 274.3 | 189.4 | 98.3 |

Globalmente emerge come l'introduzione della sezione di rimozione della CO₂ comporti una riduzione della potenza effettiva dell'impianto pari a circa 80-110 MW, infatti oltre alla riduzione

della potenza in uscita dalla sezione a vapore (60-80 MW), nel bilancio va considerata la potenza della sezione di compressione della CO₂. L’introduzione della sezione di rimozione della CO₂ comporta una riduzione del rendimento pari a 8-11 punti percentuali. L’impianto USC integrato con la sezione di SNOX presenta un rendimento pari a circa il 45.5%, mentre la rimozione della CO₂ riduce il rendimento a valori del 35-37%, in funzione del grado di rimozione della CO₂.

Le emissioni specifiche di CO₂ che per l’impianto di riferimento erano pari a 747.5 g/kWh si riducono notevolmente, arrivando anche a 98.3 g/kWh nell’ipotesi di efficienza di rimozione del 90%.

2.3. SIMULAZIONE E ANALISI DI IMPIANTI IGCC

In questa seconda parte dello studio è presentata l'analisi di un impianto integrato di gassificazione e ciclo combinato (IGCC) costituito da un gassificatore a letto trascinato, da una sezione di rimozione degli inquinanti e da una sezione di potenza costituita da un ciclo combinato a tre livelli di pressione. E' stata inoltre prevista la possibilità di studiare il processo di rimozione della CO₂ con l'introduzione di una sezione di shift-conversion e una sezione di assorbimento fisico della CO₂.

Allo stato attuale gli impianti IGCC sono l'applicazione più diffusa dei gassificatori per la produzione di energia. Essi hanno il particolare pregio di diversificare notevolmente la produzione a partire dal gas di sintesi prodotto tramite il combustibile primario. Presentano lo svantaggio di produrre un combustibile notevolmente diverso da quello utilizzato per alimentare la sezione turbogas dell'impianto combinato (tipicamente gas naturale). A causa dell'immissione in turbina del gas di sintesi risultano diverse le prestazioni fornite dalla macchina rispetto a quelle attese. Per il resto l'impianto presenta molteplici vantaggi che saranno descritti nel seguito.

La diffusione mondiale degli impianti IGCC ha subito un notevole incremento grazie alle politiche di salvaguardia dell'ambiente. Complessivamente gli impianti IGCC operativi nel mondo sono 19 e molti altri sono in via di costruzione. La maggior parte degli impianti IGCC viene utilizzata per produrre potenza e idrogeno utilizzando il carbone come combustibile primario e si trova dislocata negli Stati Uniti e in Europa. Alcuni impianti, soprattutto in Europa, sono destinati a servire processi di raffinazione dei prodotti petroliferi e riciclano il TAR petrolifero per produrre idrogeno, vapore per il ciclo di raffinazione e potenza per la rete elettrica. La distribuzione mondiale di tali impianti è rappresentata nella figura 2.3.1 seguente:

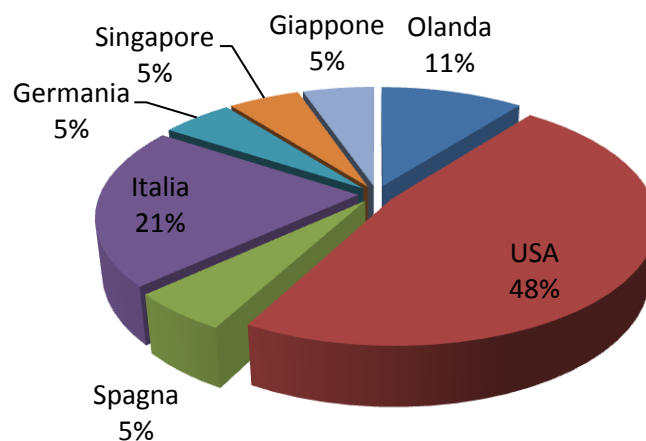


Figura 2.3.1 Disposizione degli impianti IGCC nel mondo

Le prestazioni degli impianti IGCC sono fortemente legate alla qualità del gas di sintesi prodotto e alle condizioni operative della turbina a gas, che lavora con un combustibile più pulito dal punto di vista delle emissioni, ma avente un potere calorifico inferiore rispetto al gas naturale. La taglia degli impianti IGCC è di norma nel campo 300 ÷ 800 MWe, con un rendimento globale variabile in un campo 39÷44%. L'aumento della potenza dell'impianto viene ottenuto attraverso l'installazione di più gassificatori in parallelo. La tendenza attuale è quella di innalzare le potenze degli impianti per usufruire del fattori di scala; vi sono impianti in via di avviamento negli Stati Uniti che superano anche 1 GW di potenza netta prodotta. Un quadro riassuntivo delle caratteristiche degli impianti esistenti è riportato nella tabella 2.3.1.

Tabella 2.3.1 Impianti IGCC operativi nel mondo

| <i>Impianto</i> | <i>Sito</i> | <i>Nazione</i> | <i>Avv.</i> | <i>Pot.(MW)</i> | <i>Gass.</i> | <i>Tipo</i> | <i>Comb.</i> | <i>Ossidante</i> | <i>Turbogas</i> |
|----------------------|------------------------|----------------|-------------|-----------------|--------------|------------------|-----------------------|------------------------------|----------------------|
| <i>SCE</i> | <i>Cool Water</i> | <i>USA</i> | <i>1984</i> | <i>120</i> | <i>1</i> | <i>Texaco</i> | <i>carbone</i> | <i>O₂- vapore</i> | <i>GE 107 E</i> |
| <i>DOW</i> | <i>Plaquermine</i> | <i>USA</i> | <i>1987</i> | <i>160</i> | <i>1</i> | <i>Destec</i> | <i>lignite</i> | <i>aria - vapore</i> | <i>GE 107 E</i> |
| <i>Demkolec</i> | <i>Buggenum</i> | <i>NL</i> | <i>1994</i> | <i>253</i> | <i>1</i> | <i>Shell</i> | <i>Carb., Biom</i> | <i>O₂</i> | <i>Siemens V94.2</i> |
| <i>Wabash River</i> | <i>W. Terre Haute</i> | <i>USA</i> | <i>1995</i> | <i>262</i> | <i>2</i> | <i>Destec</i> | <i>Petcoke</i> | <i>O₂</i> | <i>GE 7001 FA</i> |
| <i>El Dorado</i> | <i>El Dorado</i> | <i>USA</i> | <i>1996</i> | <i>35</i> | <i>1</i> | <i>Texaco</i> | <i>Petcoke, olii</i> | <i>O₂</i> | <i>GEMS6541B</i> |
| <i>TampaElectric</i> | <i>PolkCountry</i> | <i>USA</i> | <i>1996</i> | <i>250</i> | <i>1</i> | <i>Texaco</i> | <i>carbone</i> | <i>O₂</i> | <i>GE MS7001FA</i> |
| <i>Puertollano</i> | <i>Repsol ref.</i> | <i>ESP</i> | <i>1998</i> | <i>310</i> | <i>1</i> | <i>Prenflo</i> | <i>carbone</i> | <i>O₂</i> | <i>Siemens V94.3</i> |
| <i>Pinon Pine</i> | <i>Reno</i> | <i>USA</i> | <i>1998</i> | <i>100</i> | <i>1</i> | <i>KRW</i> | <i>carbone</i> | <i>aria</i> | <i>GEMS6001FA</i> |
| <i>Shell Per</i> | <i>Pernis ref.</i> | <i>NL</i> | <i>1998</i> | <i>115</i> | <i>3</i> | <i>Lurgi</i> | <i>Residui petr.</i> | <i>O₂</i> | <i>GE-MS6541B</i> |
| <i>APIEnergia</i> | <i>API Ref.</i> | <i>ITA</i> | <i>1999</i> | <i>244</i> | <i>2</i> | <i>Texaco</i> | <i>TAR</i> | <i>O₂</i> | <i>ABB GT13E2</i> |
| <i>ISAB Energy</i> | <i>ERG Ref. Priolo</i> | <i>ITA</i> | <i>2000</i> | <i>521</i> | <i>2</i> | <i>Texaco</i> | <i>TAR, olii</i> | <i>O₂</i> | <i>Siemens V94.2</i> |
| <i>Sarlux</i> | <i>Saras Ref.</i> | <i>ITA</i> | <i>2000</i> | <i>452</i> | <i>3</i> | <i>Texaco</i> | <i>TAR, Bitume</i> | <i>O₂</i> | <i>GE MS9001E</i> |
| <i>SVZ Sustec</i> | <i>Schwarz Pumpe</i> | <i>GER</i> | <i>1997</i> | <i>45</i> | <i>11</i> | <i>Lurgi BGL</i> | <i>Carb, olii</i> | <i>O₂- vapore</i> | <i>GE MS6551B</i> |
| <i>Delaware</i> | <i>Premcor Ref.</i> | <i>USA</i> | <i>2002</i> | <i>120</i> | <i>2</i> | <i>Texaco</i> | <i>Petcoke fluido</i> | <i>O₂</i> | <i>GEMS6001FA</i> |
| <i>Esso</i> | <i>Exxon chem.</i> | <i>SIN</i> | <i>2001</i> | <i>180</i> | <i>2</i> | <i>Texaco</i> | <i>Etilene, olio</i> | <i>O₂</i> | <i>GEMS6241FA</i> |
| <i>AGIP</i> | <i>Sannazzaro</i> | <i>ITA</i> | <i>2006</i> | <i>250</i> | <i>2</i> | <i>Shell</i> | <i>TAR</i> | <i>O₂</i> | <i>Siem. V94.2K</i> |
| <i>Mitsubishi</i> | <i>Iwaki,</i> | <i>Japan</i> | <i>2007</i> | <i>220</i> | <i>2</i> | <i>MHI</i> | <i>carbone</i> | <i>aria (arr..)</i> | <i>M701DA</i> |
| <i>Excelsior</i> | <i>Mesaba Iron</i> | <i>USA</i> | <i>2011</i> | <i>603</i> | <i>2</i> | <i>E-GAS</i> | <i>carbone</i> | <i>aria</i> | <i>Siem GT-5000F</i> |

2.3.1 IMPIANTO DI GASSIFICAZIONE

La gassificazione è un processo chimico mediante il quale a partire da un combustibile o da una sostanza di scarto si può ottenere una miscela di gas contenente sostanze chimiche elementari e combustibili puliti da utilizzare nei cicli di potenza per la produzione di energia elettrica con ridotti impatti ambientali. Considerando la gassificazione di sostanze a base di carbonio, il processo di gassificazione può essere schematizzato nella figura 2.3.2 seguente:

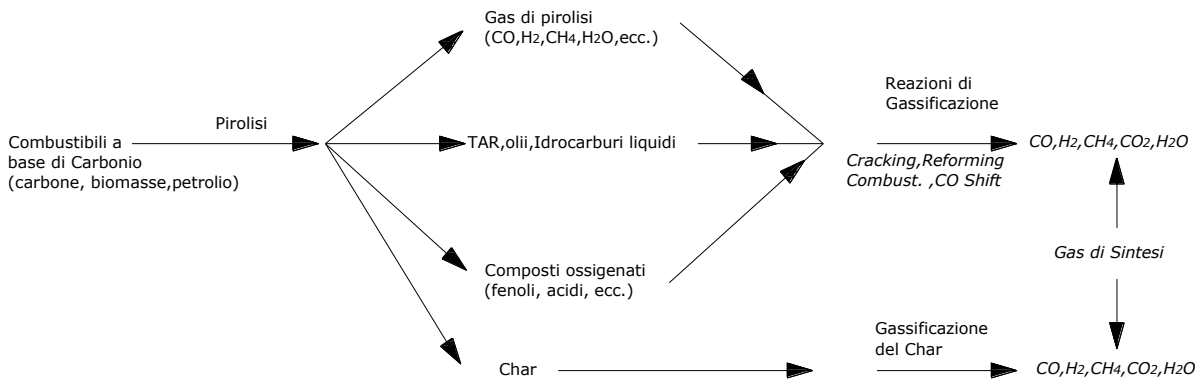


Figura 2.3.2 Schematizzazione del processo di gassificazione

Generalmente, perché le reazioni avvengano, sono necessari combustibile da gassificare, ossidante e moderatore. I prodotti della gassificazione vengono nominati come gas di sintesi o syngas. Il gas di sintesi è composto sostanzialmente da idrogeno e monossido di carbonio, ma sono anche presenti metano, acqua, solfati, e altre sostanze in quantità minori in funzione della materia prima da gassificare.

Chimica della gassificazione

La gassificazione avviene con diverse modalità di processo, ma tutte sono essenzialmente basate sulle seguenti reazioni chimiche:

- | | |
|---|----------------------|
| 1. $C + O_2 \leftrightarrow CO_2 + \Delta H$ | combustione totale |
| 2. $C + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO + \Delta H$ | combustione parziale |
| 3. $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 - \Delta H$ | gassificazione |
| 4. $C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2 - \Delta H$ | gassificazione |
| 5. $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO + \Delta H$ | gassificazione |

- | | |
|--|--------------------|
| 6. $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + \Delta H$ | idrogassificazione |
| 7. $CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2 + \Delta H$ | shift conversion |
| 8. $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O + \Delta H$ | metanazione |
| 9. $C_nH_m + \frac{2n-m}{2}H_2 \leftrightarrow nCH_4 + \Delta H$ | hydrocracking |
| 10. $C_nH_m + nH_2O \leftrightarrow nCO + \frac{n+m}{2}H_2 - \Delta H$ | gassificazione |

Le reazioni di combustione totale e parziale forniscono il calore necessario portando la temperatura del reattore a valori tali per cui le reazioni di gassificazione, shift e metanazione possano avvenire. Una prima decomposizione del combustibile si ha a temperature dell'ordine di 200÷300°C. a queste temperature infatti vengono liberate l'acqua e i composti volatili. All'aumentare della temperatura avvengono poi le reazioni di gassificazione. Facendo un bilancio qualitativo, la combustione parziale del carbone produce il 25÷30% del calore ottenibile mediante una combustione totale dello stesso. Il restante 70÷75% risulta disponibile come potere calorifico del gas di sintesi. Le reazioni di gassificazione vengono favorite dall'introduzione nel gassificatore assieme alla sostanza da gassificare di acqua, ossigeno o aria; in particolare parte dell'acqua introdotta nel reattore sottoforma di vapore e parte di quella liberata dalla sostanza da gassificare, costituiscono un agente moderatore della temperatura.

Se la temperatura nel reattore è bassa si ha il fenomeno della metanazione, in cui parte dell'idrogeno presente e del monossido appena formatosi nella combustione, possono reagire formando metano che può essere utilizzato come combustibile nelle turbine a gas che lavorano in ciclo combinato.

Una particolare attenzione inoltre è rivolta alla reazione di shift conversion che determina il rapporto idrogeno su monossido di carbonio nel syngas, rapporto che è di fondamentale importanza per il funzionamento corretto degli apparati a valle del gassificatore, come ad esempio la sezione di condizionamento. Tutte le reazioni dipendono chiaramente dalla particolare configurazione di impianto e dai parametri di funzionamento del gassificatore. In base al combustibile da gassificare si hanno numerose reazioni secondarie i cui prodotti si ritrovano nel gas di sintesi. I componenti fondamentali che originano queste reazioni sono lo zolfo e l'azoto, quest'ultimo specialmente quando si utilizza come ossidante l'aria anziché ossigeno. Lo zolfo, presente in certi combustibili come il carbone, in atmosfera povera di ossigeno, si può convertire in solfuro di idrogeno H₂S e in minima parte in solfuro di carbonile COS. Per l'azoto invece si possono ritrovare tracce di ammoniaca NH₃ e di acido cianidrico HCN, ma più frequentemente l'azoto entrante nel gassificatore lo si ritrova in larga parte come azoto molecolare N₂ nei prodotti della gassificazione.

Altre sostanze inquinanti sono spesso presenti nel syngas sottoforma di composti alogenati come l'acido cloridrico HCl, il TAR (miscele liquide di idrocarburi pesanti), sali di sodio e potassio (alcali), fenoli e particolato.

La presenza di tutte queste sostanze, rende indispensabile un sistema a valle del gassificatore che consente la depurazione ed il condizionamento. Il sistema di condizionamento ha lo scopo di abbassare la temperatura del gas di sintesi tramite scambiatori di calore a recupero che possono produrre vapore per il gassificatore stesso o per l’espansione in turbina qualora l’impianto fosse inserito in un sistema IGCC. Il sistema di rimozione invece ha lo scopo di eliminare tutte le sostanze nocive e recuperare quelle che possono essere utili ai fini tecnologici come ad esempio lo zolfo elementare che risulta nocivo se emesso in atmosfera ma può risultare utile per l’industria agricola o come fertilizzante.

Per identificare i parametri di funzionamento del gassificatore, si possono considerare i seguenti rapporti:

$$\alpha = \frac{m_{ox}}{m_c}$$

$$\mu = \frac{m_{vap}}{m_c}$$

dove α rappresenta il rapporto tra la massa di ossidante e la massa di combustibile da gassificare, mentre μ rappresenta il rapporto tra la quantità d’acqua introdotta (sottoforma di vapore) e la quantità di combustibile da gassificare. Generalmente, all’aumentare di α diminuiscono le frazioni molari di CO e H₂ mentre aumentano quelle di CO₂, H₂O e CH₄, mentre aumentando μ si nota un aumento della percentuale di CO₂, H₂O e H₂, mentre si ha una diminuzione del CO e CH₄.

Un altro parametro particolarmente importante per la gassificazione, specialmente in caso di gassificazione con ossigeno è il grado di purezza dell’ossidante:

$$\varphi = \frac{m_{O_2}}{m_{ox}}$$

definito dal rapporto φ tra la massa di ossigeno e la massa complessiva di ossidante. I principali processi di gassificazione operano attualmente con un grado di purezza dell’ossigeno pari a 95÷98%.

Gli impianti IGCC di grande potenza si basano prevalentemente su gassificatori a letto trascinato. Tra le diverse tecnologie di gassificazione a letto trascinato oggi disponibili si è fatto qui riferimento alla tecnologia Texaco GE, che garantisce le migliori prestazioni in integrazione con i cicli combinati e, grazie alla presenza dello slurry riduce i problemi dovuti alle elevate temperature. Uno sviluppo successivo della ricerca potrà eventualmente considerare differenti tecnologie di gassificazione (quali in particolare Shell, Prenflo, ecc.). Di seguito viene fornita una breve descrizione delle principali tecnologie di gassificazione a letto trascinato.

Il processo Texaco

Il processo Texaco è un processo di gassificazione del carbone a letto trascinato che ha le sue origini dall'esperienza nella gassificazione di oli combustibili pesanti. Il carbone, polverizzato mediante mulini fino a dimensioni dell'ordine dei 50÷100 µm, viene alimentato al reattore sotto forma di slurry. Lo slurry contiene tra il 60% e il 70% in massa di carbone. L'alimentazione con slurry consente di immettere la miscela mediante pompe che pressurizzano il flusso; il reattore si trova pertanto ad operare in pressione (tra 25 e 85 bar) utilizzando come ossidante l'ossigeno al 95÷99.5% in purezza. Il syngas prodotto ha una temperatura compresa tra 1200 e 1500 °C, ed è caratterizzato da un potere calorifico medio dell'ordine dei 10÷14 MJ/Nm³. Il syngas è composto prevalentemente da idrogeno, monossido di carbonio, anidride carbonica e vapor d'acqua, con tracce di azoto, metano ed ossidi di zolfo (tipicamente idrogeno solforato H₂S e solfuro di carbonile COS). Le temperature elevate non consentono la formazione di TAR, fenoli e altri composti indesiderati. La figura 2.3.3 illustra uno schema semplificato del gassificatore Texaco.

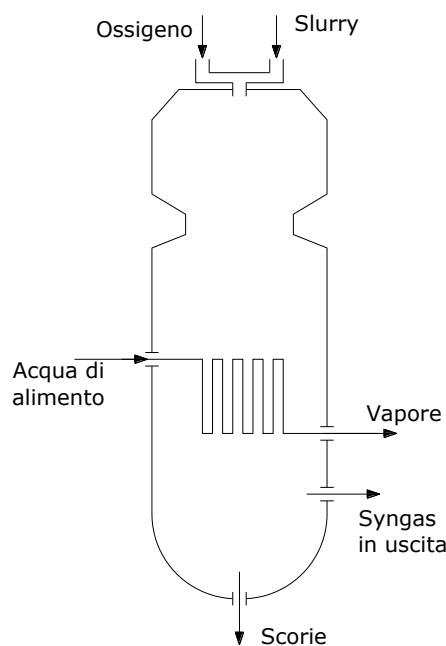


Figura 2.3.3 Schema del gassificatore Texaco

Il raffreddamento del syngas avviene in vari modi, a seconda dell'impiego finale. Nel caso in cui si utilizzi il gas di sintesi in un impianto IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) il raffreddamento si effettua tramite uno scambiatore di calore a fascio tubiero che produce vapore saturo ad alta pressione inviato poi al generatore di vapore a recupero. Una seconda metodologia di raffreddamento consiste nel raffreddare il gas di sintesi attraverso l'iniezione diretta di acqua per mezzo di spruzzatori (quenching), processo che risulta adatto quando il gas deve subire un processo di shift-conversion. Tale processo è adatto per la gassificazione di diverse tipologie di carbone

comprese quelle caratterizzate da alti tenori di zolfo, ma i risultati migliori si ottengono con i carboni ad elevato potere calorifico che limitano il consumo di ossigeno.

Il processo Shell

Tale processo utilizza un reattore a letto trascinato alimentato a polverino di carbone allo stato secco. Il polverino viene posto in sospensione utilizzando come vettore un gas inerte in pressione. Il reattore, che è isolato termicamente, viene progettato per contenere la fiamma. Le pressioni di lavoro sono approssimativamente nel campo 20÷40 bar, mentre la temperatura del processo è generalmente compresa tra 1400 e 1700 °C e viene controllata agendo sui rapporti carbone/vapore e carbone/ossigeno. A causa delle alte temperature il processo richiede elevate quantità di ossigeno (circa 0.95 kg di ossigeno per kg di carbone su base secca privo di ceneri). In certe applicazioni, il vapore viene immesso soltanto in piccole quantità come moderatore della temperatura. La figura 2.3.4 illustra uno schema semplificato del gassificatore Shell.

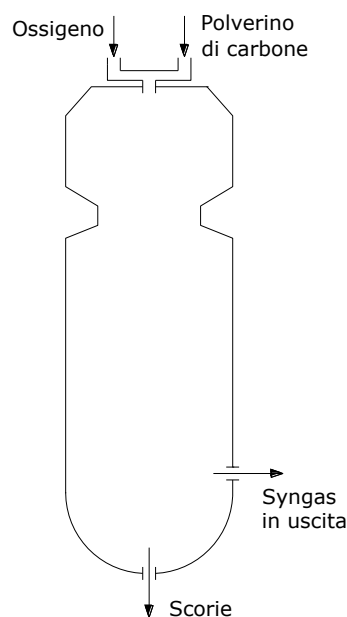


Figura 2.3.4 Schema del gassificatore Shell

I gas di sintesi sono composti prevalentemente da idrogeno e monossido di carbonio e sono praticamente privi di idrocarburi di massa superiore a quella del metano. Il potere calorifico per contro non è molto elevato. Il raffreddamento avviene attraverso dei syngas coolers che producono vapore surriscaldato che può essere utilizzato per il reattore o, nel caso di integrazione in impianti

IGCC, per l'espansione in turbina e la produzione di potenza. Date le condizioni operative, tale processo è adatto alla gassificazione di tutti i tipi di carbone anche di bassa qualità e rappresenta la tecnologia più diffusa a livello commerciale data la semplicità costruttiva, nonostante i complessi sistemi di alimentazione.

Il processo Koppers-Totzek

Tale processo utilizza un gassificatore rivestito di refrattario dotato di due o quattro bruciatori funzionanti in leggera sovrappressione. Il polverino di carbone è immesso mediante sistemi a vite (coclee) in un flusso di ossigeno e di vapore a bassa pressione e successivamente inviato verso i bruciatori. In questo modo le reazioni di gassificazione risultano particolarmente veloci. Il processo opera a temperature molto elevate dell'ordine di 1800÷1900 °C superiori alla temperatura di fusione delle ceneri. Le ceneri che arrivano sul fondo del reattore, vengono evacuate tramite tramogge e raffreddate in acqua. Il vapore necessario viene prodotto tramite scambio termico con i gas di sintesi tramite scambiatori interni al reattore. Date le elevate temperature viene prodotto vapore ad alta pressione. La depurazione del syngas viene effettuata attraverso depolveratori e torri di lavaggio.

Il processo PRENFLO

Tale processo fu sviluppato dalla Krupp-Koppers; esso rappresenta l'evoluzione del processo Koppers-Totzek ed è adatto per la gassificazione di moltissimi combustibili primari. Il processo utilizza generalmente come alimentazione il polverino di carbone opportunamente essiccato in un'apposita sezione. Generalmente il polverino in entrata al reattore ha una granulometria di 0.1mm e un tenore di umidità del 2% circa. L'alimentazione avviene assieme all'ossigeno ed eventualmente al vapore. Il reattore è rivestito di refrattario e la temperatura viene controllata per mezzo un sistema a circolazione forzata che produce vapore saturo ad alta pressione che può essere utilizzato per produrre potenza o per l'utilizzo nel reattore. Le reazioni di gassificazione avvengono a temperature altissime, dell'ordine dei 2000 °C mentre il syngas abbandona il reattore a temperature comprese tra 135 e 1600°C ad opera dello scambio termico. Le scorie dal fondo del reattore finiscono in una vasca di raccolta e vengono vetrificate in acqua fredda, prima di essere frantumate e rimosse dalle tramogge. Le ceneri più leggere vengono trasportate dal gas di sintesi e rimosse in un ciclone ad elevata efficienza. Le altre scorie presenti vengono rimosse per mezzo del lavaggio in un sistema Scrubbing Venturi. Il vantaggio dei sistemi PRENFLO consiste nella facilità di regolazione: è possibile operare variazioni di carico tra il 35 e il 110% del carico nominale.

Il processo E-Gas (Destec)

Tale processo opera con un reattore pressurizzato alimentato con slurry avente una concentrazione di carbone pari a 50÷70%. La gassificazione avviene in due fasi, dislocate in due differenti zone del reattore. Il 75-80% dello slurry viene alimentato assieme all'ossigeno utilizzato dal fondo del reattore che è costituito a forma di corpo cilindrico avente due bruciatori opposti al punto di immissione. In questa zona, si hanno le reazioni esotermiche di combustione e le reazioni di gassificazione. Tali reazioni avvengono rapidamente a causa delle elevate temperature raggiunte (1300÷1450 °C) consentendo la fusione e la precipitazione delle ceneri sul fondo del reattore. Le ceneri vengono raffreddate in bagno d'acqua nel quale si ha la vetrificazione. La restante parte dello slurry viene immessa in corrispondenza del secondo stadio del reattore. Le reazioni endotermiche di gassificazione sono sostenute dal calore ceduto dai gas caldi che vengono prodotti nel primo stadio e quindi salgono verso la parte alta del reattore raffreddandosi fino ad una temperatura di circa 1000°C. La produzione del char avviene esclusivamente nel secondo stadio ed è estremamente limitata dato che l'alimentazione avviene con la portata di slurry residuo. Il char prodotto tende allora a precipitare verso il primo stadio dove viene gassificato completamente. Il gassificatore non viene raffreddato ma è completamente rivestito di materiale refrattario.

Il syngas viene prodotto ad una temperatura di circa 1000°C e viene raffreddato all'esterno del reattore a temperature di 550-600°C, con produzione di vapore che può essere inviato in turbina nel caso di integrazione in impianto IGCC.

Il processo Bi-Gas

Tale processo utilizza un gassificatore a due stadi che opera a pressioni elevate 70÷100 bar. L'alimentazione del carbone avviene sottoforma di slurry in acqua. Lo slurry viene pompato ad una pressione di poco superiore a quella di esercizio e preriscaldato sino ad una temperatura di 250 °C e successivamente spruzzato all'interno di un flusso di gas caldi che vaporizzano l'acqua contenuta nella miscela. Il flusso di gas umidi insieme al carbone attraversa un ciclone che separa le particelle solide presenti e le invia nella parte alta del gassificatore. In questo modo si ha la devolatilizzazione e la gassificazione del carbone, mentre i gas e il vapore vengono riciclati. La dinamica del processo consente di ottenere un gas ricco di char e metano che fuoriescono dal reattore ad una temperatura di 950 °C circa. Nella sezione di depurazione e condizionamento si ha un processo di "quench" che porta il gas a 450 °C e un ciclone che separa le particelle pesanti. Il char separato viene ricircolato nella parte centrale del reattore dove a contatto con l'ossidante può gassificare a temperature dell'ordine di 1500÷1700 °C. Il syngas prodotto nella parte bassa del gassificatore risale verso la testa assieme ai residui del char non gassificato che viene ricircolato. Le scorie formate nel processo precipitano per gravità in un bagno d'acqua fredda situato al di sotto del reattore, subendo un processo di vetrificazione. Il gas uscente nella parte superiore viene condizionato e depurato ed eventualmente desolfato.

Il processo DOW

Tale processo, sviluppato dalla DOW chemical company intorno al 1970, impiega un gassificatore a letto trascinato a doppio stadio che utilizza ossigeno come ossidante ed è dotato di un sistema di rimozione delle ceneri allo stato fuso. Il carbone viene polverizzato in un mulino a barre e miscelato con acqua dando origine ad uno slurry col 46÷48% in acqua. Una parte dello slurry è introdotta assieme all'ossigeno nel primo stadio del gassificatore, mentre la parte restante viene pompata al secondo stadio. Per il resto la dinamica del processo si svolge come per la tecnologia Bi-Gas.

2.3.2 ANALISI DEL PROCESSO

Nel presente lavoro il ciclo combinato è stato studiato mediante un modello di simulazione sviluppato attraverso il software Gate-Cycle, le altre sezioni con modelli sviluppati tramite il software Aspen-Plus.

Il gassificatore è alimentato con il carbone a basso tenore di zolfo le cui caratteristiche costitutive sono riportate in Appendice. Il carbone è introdotto nel gassificatore sotto forma di slurry in miscela con acqua. Il gassificatore è alimentato da un ossidante composto da ossigeno di elevata purezza (95% O₂, 2% N₂, 3% Ar) prodotto in una sezione di frazionamento criogenico dell'aria (ASU). Inoltre il gassificatore è stato supposto adiabatico.

In figura 2.3.5 viene rappresentato lo schema del gassificatore in ambiente ASPEN.

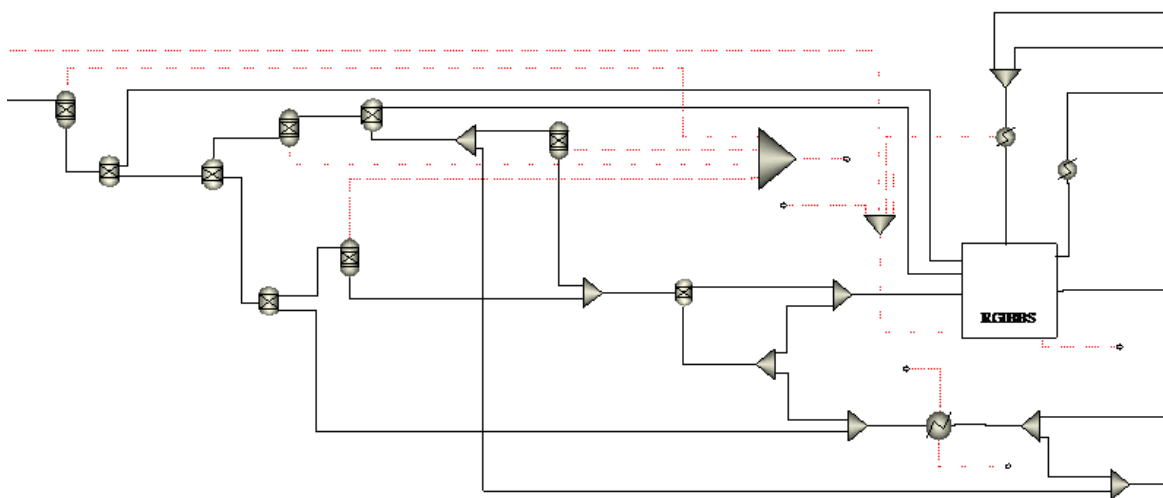


Figura 2.3.5 Schema ASPEN del gassificatore

Le prestazioni del gassificatore sono state valutate per diversi valori del rapporto ossidante/carbone α e della composizione massica nello slurry. In particolare il rapporto ossidante/carbone è stato fatto variare in un intervallo compreso tra 0.6 e 1. Per quanto riguarda lo slurry sono stati considerati tre diversi valori delle frazioni massiche di carbone e acqua nello slurry (percentuali carbone-acqua 70-30, 65-35, 60-40).

Con riferimento alla potenza termica in ingresso qui considerata pari a 1000 MW, a cui corrisponde una portata di carbone di 39.51 kg/s, la corrispondente portata d'acqua nello slurry, nei tre casi considerati, è pari rispettivamente a 16.93 kg/s, 21.27 kg/s e 26.34 kg/s.

Nelle figure 2.3.6-2.3.10 sono rappresentati in funzione del rapporto massico ossidante/carbone e della composizione dello slurry i principali parametri che caratterizzano il processo di gassificazione, quali temperatura di gassificazione, potere calorifico del syngas, rendimento di gas freddo, rapporto molare H₂/CO, rapporto molare H₂/CO₂.

La figura 2.3.6, in particolare, riporta la temperatura di gassificazione in funzione del rapporto massico ossidante/carbone e della composizione dello slurry.

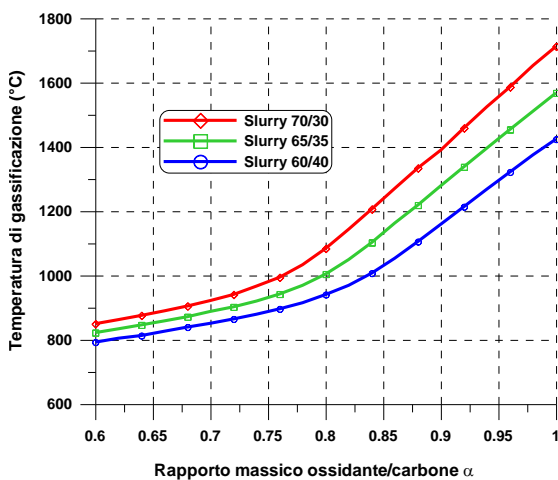


Figura 2.3.6 Temperatura di gassificazione in funzione del rapporto massico ossidante/carbone α e della composizione dello slurry.

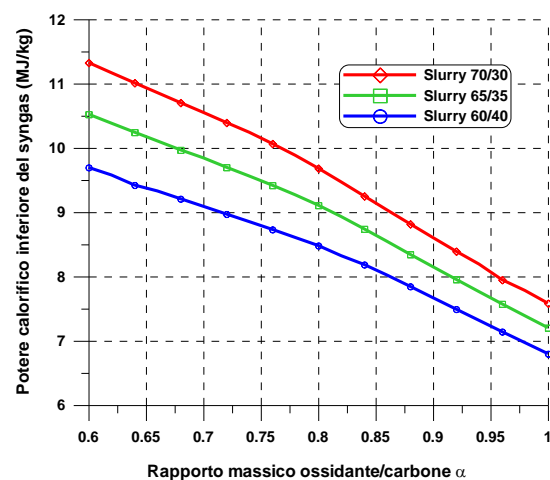


Figura 2.3.7 Potere calorifico del syngas in funzione del rapporto massico ossidante/carbone α e della composizione dello slurry.

La temperatura di gassificazione aumenta con l'aumentare del rapporto ossidante/carbone α , in misura maggiore per valori di tale rapporto superiori a 0.8, e con la riduzione della frazione massica di acqua nello slurry. Nel caso in esame si è imposta una temperatura di gassificazione attorno a 1400 °C e uno slurry con frazioni massiche di carbone e acqua pari al 65% e al 35% rispettivamente, con un corrispondente rapporto massico ossidante/carbone pari a 0.941.

In figura 2.3.7 viene rappresentato il potere calorifico del syngas in funzione del rapporto massico ossidante/carbone e della composizione dello slurry.

All'aumentare del rapporto ossidante/carbone α si riduce il potere calorifico del syngas in quanto si favoriscono le reazioni di combustione, con formazione di CO₂ a scapito delle reazioni di gassificazione, con formazione di CO. Ovviamente uno slurry con maggior contenuto di acqua genera un syngas con un minore potere calorifico inferiore. Con un rapporto massico α il potere calorifico inferiore del syngas risulta leggermente inferiore a 8 MJ/kg (7.77 MJ/kg).

In figura 2.3.8 viene rappresentato il rendimento di gas freddo del gassificatore in funzione del rapporto massico ossidante/carbone α e della composizione dello slurry.

Il rendimento di gas freddo del gassificatore è definito dalla relazione (2.5):

$$\eta_{GF} = \frac{(m_c H_i)_{syng}}{(m_c H_i)_{carb}} \quad (2.5)$$

in cui $(m_c H_i)_{syng}$ rappresenta il prodotto della portata massica di syngas in uscita dal gassificatore per il suo potere calorifico, mentre $(m_c H_i)_{carb}$ rappresenta il prodotto della portata massica di carbone per il suo potere calorifico (1000 MW_t nella fattispecie).

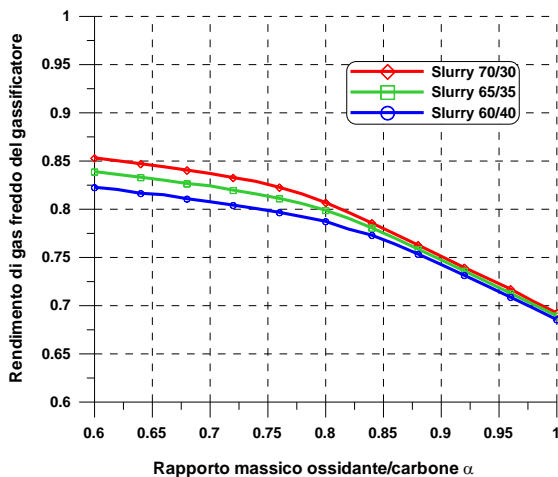


Figura 2.3.8 Rendimento di gas freddo del gassificatore in funzione del rapporto massico ossidante/carbone α e della composizione dello slurry.

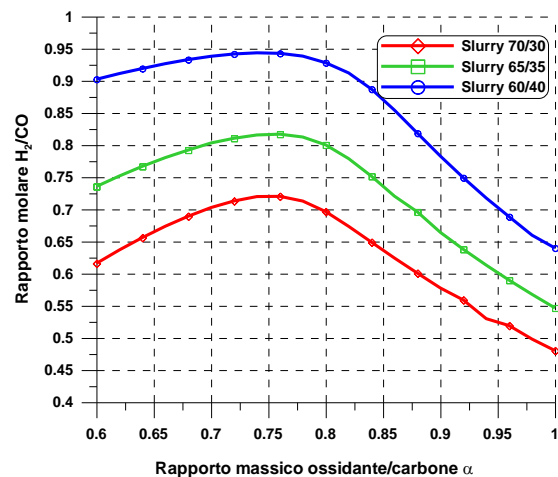


Figura 2.3.9 Rapporto molare H₂/CO in funzione del rapporto massico ossidante/carbone α e della composizione dello slurry.

Il rendimento di gas freddo diminuisce all'aumentare del rapporto massico ossidante su carbone in quanto l'incremento di portata massica di syngas in uscita non compensa la riduzione del potere calorifico. L'influenza della composizione dello slurry sul rendimento di gas freddo è invece molto modesta. Nel caso in esame il rendimento di gas freddo è pari a 0.742.

In figura 2.3.9 viene rappresentato il rapporto molare H₂/CO in funzione del rapporto massico ossidante/carbone e della composizione dello slurry.

Il rapporto molare H₂/CO è sempre inferiore all'unità e per bassi valori del rapporto massico ossidante/carbone α è leggermente crescente fino a raggiungere un massimo per valori di α attorno a 0.70-0.80, per poi decrescere in misura marcata con α . Valori maggiori del rapporto si ottengono per uno slurry composto al 60% da carbone e al 40% da acqua. Nel caso base di riferimento il rapporto molare H₂/CO vale 0.613.

Nelle figure 2.3.10 e 2.3.11 vengono infine rappresentati i rapporti molari H₂/CO₂ e CO/CO₂ in funzione del rapporto massico ossidante/carbone α e della composizione dello slurry.

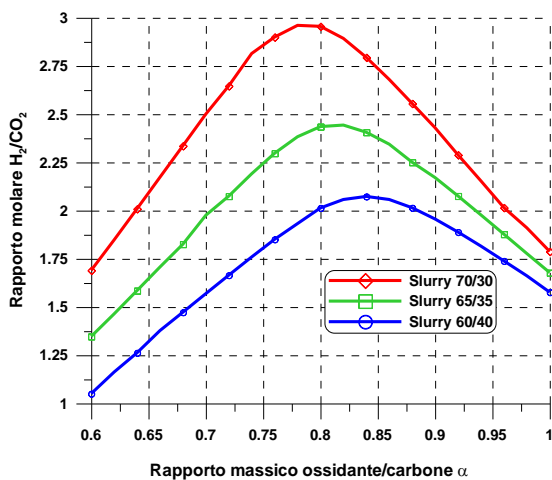


Figura 2.3.10 Rapporto molare H₂/CO₂ in funzione del rapporto massico ossidante/carbone α e della composizione dello slurry.

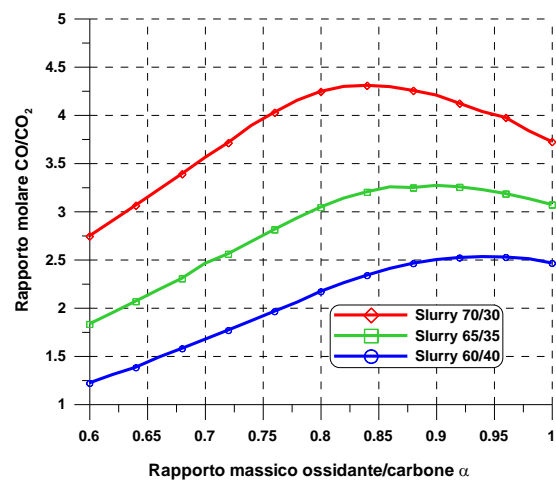


Figura 2.3.11 Rapporto molare CO₂/CO in funzione del rapporto massico ossidante/carbone α e della composizione dello slurry.

Il rapporto molare H₂/CO₂ è sempre superiore all'unità, cresce rapidamente per ridotti valori del rapporto massico ossidante/carbone α , presenta un massimo per valori di α attorno a 0.76-0.82, per poi tornare a decrescere rapidamente. I valori massimi del rapporto si ottengono per uno slurry composto al 70% da carbone e al 30% da acqua. Nel campo di valori del rapporto massico α tipici di un processo di gassificazione a letto trascinato Texaco il rapporto molare H₂/CO₂ assume valori compresi tra 1.5 e 2.5, e in particolare nel caso base di riferimento vale 1.978.

Il rapporto molare CO/CO₂ è sempre superiore al rapporto molare H₂/CO₂ per la maggior presenza di CO nel syngas rispetto all'idrogeno, raggiungendo valori massimi superiori a 4. Il valore del rapporto cresce con il rapporto massico ossidante/carbone α e presenta un massimo per valori di α attorno a 0.84-0.96, crescente con l'aumentare della percentuale di carbone nello slurry. Nel campo di valori del rapporto massico α tipici di un processo di gassificazione a letto trascinato Texaco il rapporto molare CO/CO₂ assume valori compresi tra 2.5 e 4.5, e in particolare nel caso base di riferimento vale 3.223.

Nelle figure 2.3.12-2.3.14 viene rappresentata, per differenti valori della composizione dello slurry, la composizione del syngas in uscita dal gassificatore in funzione del rapporto ossidante su carbone. In figura 2.3.12, in particolare, la composizione è rappresentata per uno slurry con il 70% di carbone, in figura 2.3.13 per uno slurry con il 65% di carbone e infine in figura 2.3.14 per uno slurry con il 60% di carbone.

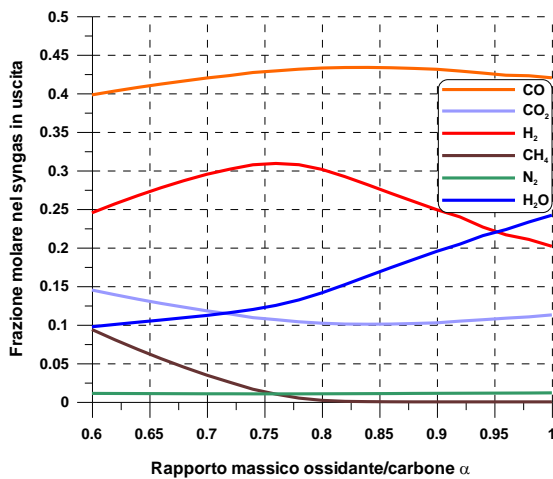


Figura 2.3.12 Composizione del syngas in funzione del rapporto massico ossidante/carbone α per una composizione dello slurry con il 70% di carbone.

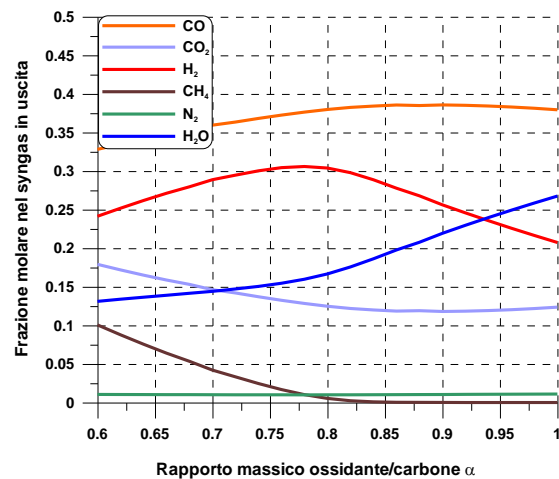


Figura 2.3.13 Composizione del syngas in funzione del rapporto massico ossidante/carbone α per una composizione dello slurry con il 65% di carbone.

I gassificatori a letto trascinato essendo alimentati con ossigeno quasi puro si caratterizzano per la quasi totale assenza di azoto nel syngas in uscita, che risulta composto per il 65-75% in volume da combustibili quali ossido di carbonio e idrogeno. Dalla figura 2.3.12 emerge come il componente presente in maggiore concentrazione nel syngas in uscita dal gassificatore sia il CO; infatti la sua frazione molare è compresa tra 0.4 e 0.45 per tutti i valori del rapporto ossidante/carbone α superiori a 0.6 e raggiunge un massimo di 0.434 per un rapporto α di 0.82. Il secondo componente più diffuso è l'idrogeno, la cui frazione molare risulta maggiormente influenzata da α . Anche essa presenta un valore massimo, pari a 0.309 per $\alpha=0.76$, ma varia in un campo più ampio, con un valore minimo pari a 0.202 per α uguale a 1.0. La frazione molare di vapore cresce invece

all'aumentare del rapporto α , perché vengono favorite le reazioni di combustione, passando da un valore minimo di 0.097 ($\alpha=0.6$) ad un valore massimo di 0.242 ($\alpha=1.0$). La CO₂ presenta invece un andamento opposto rispetto al CO essendo il carbonio totale costante, presentando un minimo di 0.101 per $\alpha=0.84$ e mantenendosi comunque in un campo compreso tra 0.10 e 0.15. Il metano si forma solo a basse temperature e pertanto è presente in misura significativa (superiore all'1%) solamente per rapporti α inferiori a 0.76. Tutti gli altri componenti sono presenti nel syngas in misura ridotta e concorrono circa per il 2% della frazione molare complessiva del syngas. L'azoto è presente nel syngas con una frazione molare attorno all'1%, mentre l'argon con una frazione molare attorno allo 0.7%, leggermente crescenti con α , perché presenti entrambi, anche se in misura ridotta, nell'ossidante in ingresso. Il syngas in uscita contiene anche 2300-2900 ppm di H₂S e 150-200 ppm di COS, legati alla quantità di zolfo presente nel carbone; valori che si riducono con α per la maggiore diluizione con l'ossidante.

Gli andamenti presentati in figura 2.3.13 per la composizione del syngas derivante da uno slurry composto per il 65% da carbone e il 35% da acqua sono analoghi a quelli della figura 2.3.12 precedente, ma caratterizzati da una maggiore diluizione con acqua. La frazione molare del vapore nel syngas è infatti sempre crescente con α , ma in questo caso compresa in un campo da 0.131 a 0.268. Il componente più presente nel syngas continua ad essere il CO che varia tra 0.328 e 0.386, con il valore massimo raggiunto per α uguale a 0.86. Nonostante la maggiore diluizione con vapore nel syngas in uscita l'idrogeno presenta frazioni molari analoghe al caso precedente perché la maggiore quantità di acqua nello slurry ne favorisce la formazione. La frazione molare dell'idrogeno presenta sempre un massimo pari a 0.306 per $\alpha=0.78$ e con valori di 0.241 e 0.207 per $\alpha=0.6$ e $\alpha=1.0$ rispettivamente. La CO₂ presenta un minimo di 0.118 per $\alpha=0.90$, mantenendosi comunque in un campo compreso tra 0.11 e 0.18. Anche in questo caso il metano è presente solo alle basse temperature, ma essendo il carbone in ingresso maggiormente diluito con acqua a parità di portata di ossidante si ottengono temperature di gassificazione leggermente più basse e frazioni di CH₄ nel syngas leggermente più alte rispetto al caso precedente di cui alla figura 2.3.12. La maggiore diluizione con vapore riduce leggermente la frazione molare degli altri componenti (N₂, Ar) che si mantiene comunque rispettivamente attorno all'1% e allo 0.7%. La concentrazione di H₂S nel syngas in uscita varia in un campo da 2200 a 2800 ppm, mentre quella del COS da 130 a 180 ppm.

Per quanto attiene agli andamenti presenti in figura 2.3.14 relativi alla composizione del syngas derivante da uno slurry composto per il 60% da carbone e il 40% da acqua valgono le stesse considerazioni enunciate per gli andamenti di figura 2.3.13 precedente. Aumenta ovviamente la frazione molare di vapore nel syngas che varia da 0.171 a 0.292. Si riduce la distanza tra la concentrazione del CO e quella dell'H₂, in quanto la frazione molare dell'idrogeno si riduce solo leggermente (massimo valore 0.300 per $\alpha=0.80$) mentre la frazione molare del CO si riduce di qualche punto percentuale (massimo valore 0.339 per $\alpha=0.94$). Continua a crescere rispetto al caso precedente la frazione molare della CO₂.

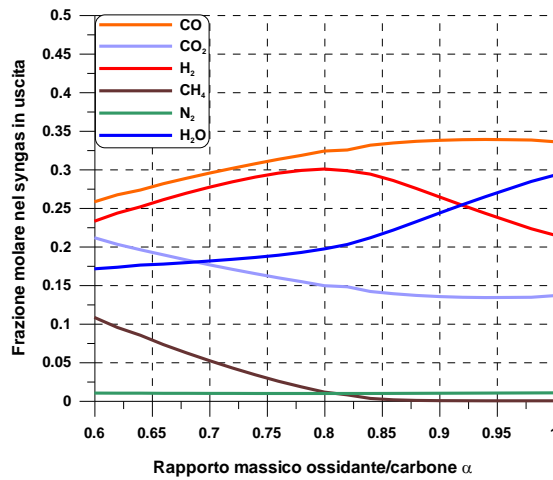


Figura 2.3.14 Composizione del syngas in funzione del rapporto massico ossidante/carbone α per una composizione dello slurry con il 60% di carbone.

Come anticipato le condizioni di riferimento per il gassificatore in esame prevedono l'adozione di un rapporto α pari a 0.94 e di uno slurry composto per il 65% da carbone e il 35% da acqua. In tabella 2.3.2 sono presentati i principali parametri operativi del processo di gassificazione basato sulle condizioni operative qui adottate.

Tabella 2.3.2 Parametri operativi del processo di gassificazione

| | | |
|---|-------|--------|
| Pressione di gassificazione | bar | 30 |
| Potenza termica in ingresso (carbone) | MW | 1000.0 |
| Potere calorifico inferiore del carbone | MJ/kg | 25.312 |
| Portata massica di carbone | kg/s | 39.51 |
| Portata massica di slurry | kg/s | 60.78 |
| Frazione massica di carbone nello slurry | | 0.65 |
| Frazione massica di acqua nello slurry | | 0.35 |
| Portata massica di ossidante | kg/s | 37.18 |
| Rapporto massico ossidante/carbone α | | 0.941 |
| Frazione molare di ossigeno nell'ossidante | | 0.95 |
| Frazione molare di azoto nell'ossidante | | 0.03 |
| Frazione molare di argon nell'ossidante | | 0.02 |

In tabella 2.3.3 sono invece presentate le prestazioni del gassificatore

Tabella 2.3.3 Parametri operativi del processo di gassificazione

| | | |
|---|-------|----------|
| Temperatura di gassificazione | °C | 1400 |
| Pressione del syngas in uscita | bar | 28.5 |
| Portata massica di syngas | kg/s | 92.28 |
| Potere calorifico inferiore del syngas | MJ/kg | 7.753 |
| Rendimento di gas freddo del gassificatore | | 0.7235 |
| Rapporto molare H ₂ /CO | | 0.61 |
| Rapporto molare H ₂ /CO ₂ | | 1.98 |
| Rapporto molare CO/CO ₂ | | 3.22 |
| Composizione del syngas (mol%) | | |
| CO | | 0.3842 |
| CO ₂ | | 0.1192 |
| H ₂ | | 0.2351 |
| H ₂ O | | 0.2402 |
| N ₂ | | 0.0107 |
| Ar | | 0.0081 |
| CH ₄ | | 11 ppm |
| H ₂ S | | 2266 ppm |
| COS | | 164 ppm |

2.3.3 SEZIONE ASU DI PRODUZIONE DELL'OSSIDANTE

La maggiore fonte di consumo energetico del gassificatore è data dalla di sezione di frazionamento criogenico dell'aria (ASU) di produzione di un ossidante composto da ossigeno di elevata purezza.

Il lavoro minimo necessario per la separazione dell'ossigeno dall'aria dipende dalla sua purezza. Nel caso di in esame l'ossidante in ingresso al gassificatore è composto per il 95% in volume da ossigeno, per il 3% da azoto e il 2% da argon. Negli impianti ASU il rendimento è di norma del 10-15% pertanto si può ipotizzare un consumo energetico di circa 1.8 MJ per kg di ossidante. Il caso base è caratterizzato da un rapporto massico ossidante su carbone pari a 0.941 e pertanto è richiesta

una produzione di ossidante pari a 37.185 kg/s. La potenza richiesta dalla sezione ASU è pari a 66.85 MW e a questa va aggiunta la potenza richiesta dalla sezione di compressione dell'ossidante dalla pressione di uscita dell'ASU fino alla pressione operativa del gassificatore che è pari a 7.15 MW. Globalmente quindi la potenza richiesta per la preparazione dell'ossidante per il processo di gassificazione viene assunta pari a 74.0 MW.

Il gas in uscita dal gassificatore è inviato alla sezione di purificazione per poter essere trattato prima di alimentare la turbina a gas del ciclo combinato.

2.3.4 SEZIONE DI PURIFICAZIONE DEL SYNGAS

La sezione di purificazione del syngas comprende le sezioni di raffreddamento del syngas, di rimozione del particolato e di desolfurazione. La sezione di purificazione è stata simulata attraverso modelli dedicati appositamente sviluppati con il software Aspen-Plus.

In figura 2.3.15 è riportato uno schema di processo semplificato della sezione di purificazione del syngas secondo la codifica Aspen.

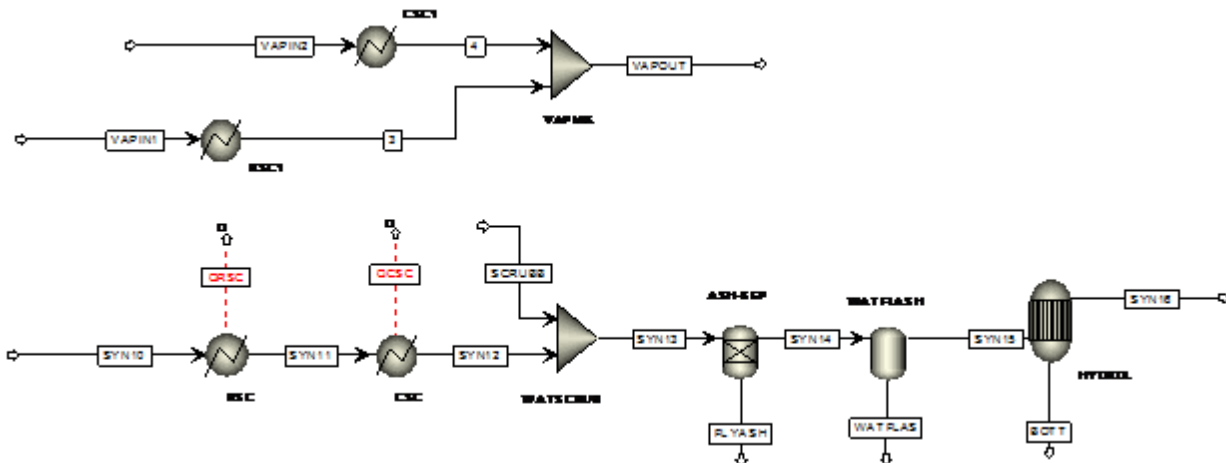


Figura 2.3.15 Schema ASPEN della sezione di purificazione del syngas

Nei gassificatori con tecnologia Texaco il raffreddamento del syngas è generalmente effettuato mediante due scambiatori in serie, uno radiante operante ad alta temperatura e uno convettivo operante a temperatura medio-bassa, oppure mediante un processo di “quench” a bassa temperatura. La prima soluzione consente un recupero dell’energia termica del syngas grezzo termodinamicamente molto più efficiente. Nel presente studio, mirato alla ricerca di prestazioni più elevate, si considera il raffreddamento mediante scambiatori radiante e convettivo in serie.

Il calore scambiato dal syngas durante il raffreddamento è utilizzato per produrre vapore saturo ad alta pressione che viene poi inviato al ciclo combinato integrato con il gassificatore per essere poi surriscaldato nel generatore di vapore a recupero a valle della turbina a gas ed espanso nella turbina a vapore. L’acqua di alimento utilizzata per il raffreddamento del syngas, proveniente dal ciclo combinato, può essere prelevata a valle dell’economizzatore a più alta temperatura della linea di alta pressione in condizioni di liquido praticamente saturo (o quasi), oppure da uno degli economizzatori a più bassa temperatura, in condizioni di liquido sotto-raffreddato. A causa delle alte temperature del syngas non è prevista alcuna sezione di surriscaldamento e il vapore in uscita dagli scambiatori è in condizioni di saturazione. I due scambiatori sono posizionati in serie nella linea del syngas e in parallelo nella linea dell’acqua. Nell’impianto in esame lo scambiatore radiante raffredda il syngas fino alla temperatura di circa 700 °C, lo scambiatore convettivo fino a circa 400 °C. Globalmente, nel caso specifico, il raffreddamento del syngas rende disponibile una potenza termica di circa 160 MW_t. Considerando una perdita di energia termica del 3% negli scambiatori si ha la produzione di una portata di vapore saturo pari a circa 120 kg/s nel caso di introduzione di liquido quasi saturo dall’ultimo economizzatore di alta pressione e pari a circa 90 kg/s nel caso di introduzione di acqua in uscita dal penultimo economizzatore di alta pressione.

A valle degli scambiatori è presente uno scrubber dove avviene la rimozione del particolato mediante lavaggio con acqua. La portata di acqua introdotta nello scrubber è quella necessaria a portare il syngas fino a circa 300 °C. A valle dello scrubber il syngas attraversa la sezione di desolfurazione, composta da una sezione ad alta temperatura con il reattore di idrolisi del COS e da una sezione a bassa temperatura con la colonna di assorbimento per la rimozione dell’H₂S.

Nella sezione ad alta temperatura il gas di sintesi subisce infatti un processo di idrolisi, in un apposito reattore catalitico, in cui il solfuro di carbonile (COS) reagisce con l’acqua formando solfuro di idrogeno (H₂S) e anidride carbonica (CO₂) secondo la reazione (2.6):



Questa conversione, che di solito avviene a temperature nel campo 200-300°C, viene eseguita perché la maggior parte dei processi di purificazione rimuovono con maggiore efficacia l’idrogeno solforato (efficienza di rimozione superiore al 98%) rispetto al solfuro di carbonile (efficienza di rimozione intorno al 20%).

A valle del reattore di idrolisi, prima di entrare nella colonna di assorbimento, il syngas da desolfurare viene raffreddato dapprima in uno scambiatore gas-gas, effettuando uno scambio

termico in controcorrente con il syngas che proviene dalla colonna di assorbimento stessa, e poi in scambiatori successivi dove viene portato fino alla temperatura di ingresso all'assorbitore e privato dell'acqua. Nella colonna di assorbimento avviene la rimozione dell'H₂S e di parte della CO₂ attraverso l'utilizzo di un solvente chimico. Il solvente concentrato viene prelevato dal fondo della colonna di assorbimento e inviato alla colonna di rigenerazione nella quale avviene lo stripping dei gas acidi, con il ricircolo del solvente diluito alla colonna di assorbimento. L'H₂S, dopo essere stato deidratato, è sottoposto ad un processo Claus per la sua trasformazione e il recupero dello zolfo elementare. Dopo il processo di assorbimento il syngas depurato prosegue attraverso lo scambiatore gas-gas per essere poi inviato all'impianto combinato.

In figura 2.3.16 è riportato uno schema funzionale semplificato della sezione di desolfurazione con ammine, mentre in figura 2.3.17 è riportato lo schema semplificato di processo della sezione di desolfurazione secondo la codifica Aspen.

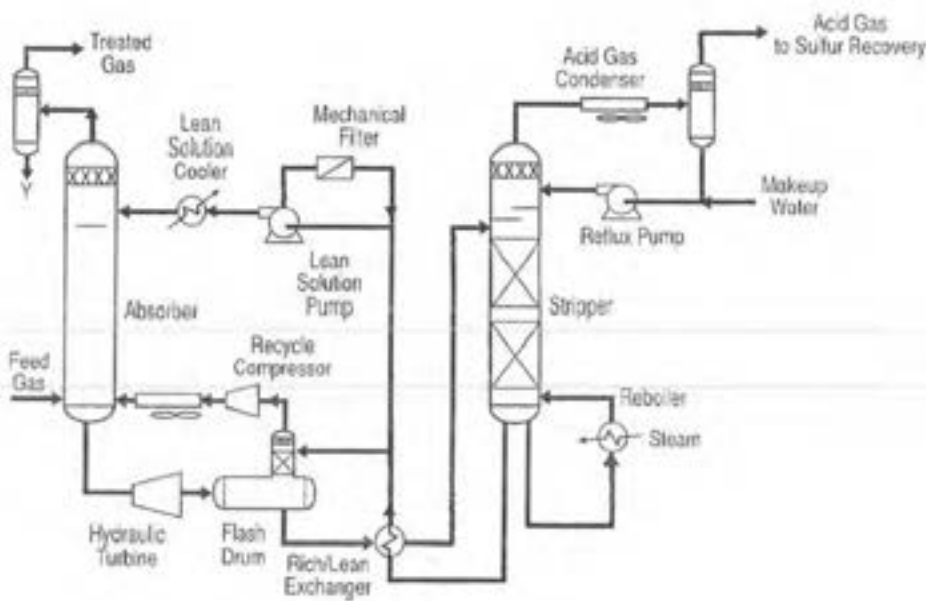


Figura 2.3.16 Schema della sezione di desolfurazione

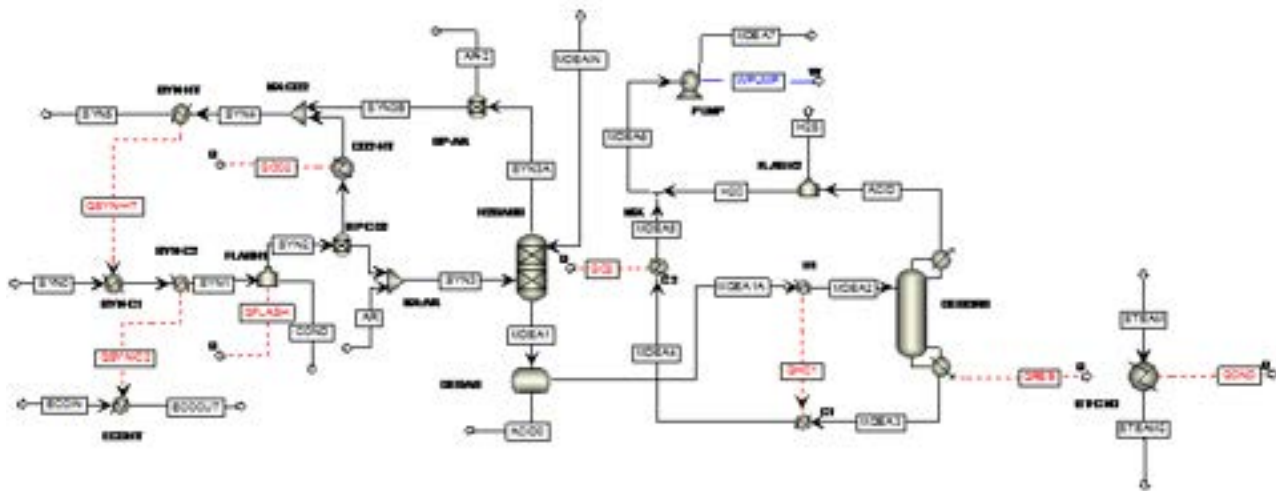


Figura 2.3.17 Schema ASPEN della sezione di desolfurazione

Normalmente il solfuro di idrogeno e l'anidride carbonica presenti nel syngas vengono rimossi selettivamente in due processi distinti, che utilizzano, la stessa tecnologia di assorbimento, sfruttando la maggiore propensione del solfuro di idrogeno a passare in soluzione. La selettività si riduce, però, quando la pressione parziale dell'anidride carbonica nel gas è maggiore di quella dell'H₂S, come risulta per i processi di condizionamento del gas di sintesi; in particolare il rapporto molare tra l'anidride carbonica e il solfuro di idrogeno è pari a circa 48 per il carbone qui considerato. In queste condizioni, qualora si voglia recuperare lo zolfo dai gas acidi per mezzo di un processo di tipo Claus, bisogna verificare che la concentrazione in volume dell'H₂S nel flusso di gas acidi in uscita dalla sezione, non sia inferiore al 20% circa. Per evitare di ottenere concentrazioni inferiori si è scelto di operare con un solvente caratterizzato da una elevata percentuale in peso dell'ammina, operazione che comporta una maggiore selettività rispetto al solfuro di idrogeno.

L'anidride carbonica e il solfuro di idrogeno si legano alle molecole di ammina creando un composto chimico la cui stabilità decresce passando dalle ammine primarie alle ammine terziarie. Ad un legame stabile corrisponde un maggiore potere assorbente, e di conseguenza vengono richieste minori quantità di solvente, ma per contro aumenta l'energia richiesta per la rigenerazione. Inoltre, come detto, le ammine sono corrosive nei confronti dei materiali utilizzati negli impianti, e il potere corrosivo è massimo per le ammine primarie, minimo per quelle terziarie.

L'elevata corrosività pone un limite alla concentrazione di ammina ammissibile nella soluzione acquosa che si utilizza come solvente, a meno di aggiungere la soluzione con composti che inibiscono la corrosione. Esistono anche additivi in grado di ridurre l'energia di rigenerazione del solvente, senza compromettere il potere assorbente. La composizione di tali additivi è tuttavia protetta dal segreto industriale, per cui tali processi sono stati qui studiati prevedendo semplici soluzioni acquose.

Tenendo conto dei limiti pratici delle concentrazioni tipiche delle diverse ammine, reperibili in letteratura, la scelta del solvente più opportuno dipende dai parametri fondamentali di progetto, individuati nell'energia di rigenerazione richiesta per unità di gas acido rimosso e nella portata di solvente; la prima perché caratterizza il consumo energetico del processo, la seconda perché è legata alle sezioni dei condotti e quindi, indirettamente, ai costi fissi dell'impianto. Un terzo parametro riguarda invece la selettività nei confronti dei componenti da rimuovere dal syngas. Sulla base di un confronto tra le diverse soluzioni acquose di ammine, si è ritenuto che la soluzione più idonea fosse la scelta di un solvente a base di MDEA (metil-dietanol-ammina, C₅H₁₃NO₂, ammina terziaria).

Il syngas proveniente dal processo di idrolisi catalitica viene raffreddato fino ad una temperatura di circa 35 °C, essendo il processo di assorbimento favorito dalle basse temperature. Non è conveniente ridurre ulteriormente la temperatura, perché il vantaggio ottenibile in termini di maggior assorbimento non compensa gli elevati costi energetici della refrigerazione.

Il syngas entra nella sezione inferiore della colonna di assorbimento e risale lungo tutti gli stadi della colonna, scambiando calore in controcorrente con il solvente. La portata massica di solvente, necessaria per raggiungere l'efficienza di rimozione del solfuro di idrogeno desiderata è funzione della temperatura della colonna e aumenta al crescere di questa. L'efficienza di rimozione viene determinata considerando la seguente relazione:

$$\eta_{\text{rim}} = \frac{\text{mol}_{\text{in}}^i - \text{mol}_{\text{out}}^i}{\text{mol}_{\text{in}}^i}$$

dove mol_{in}^i e $\text{mol}_{\text{out}}^i$ sono rispettivamente le moli in ingresso e in uscita del componente i -esimo del syngas.

Il solvente saturo uscente dalla colonna di assorbimento, dopo aver scambiato calore con il solvente rigenerato, più caldo, entra nella sezione superiore (primo stadio) della colonna di rigenerazione (stripper) e scambia calore in controcorrente con i gas acidi separati dal solvente che, essendo a temperatura più alta (circa 100 °C all'uscita della colonna di rigenerazione) cedono energia termica al solvente saturo che comincia a riscaldarsi. Nel reboiler posizionato nella sezione inferiore della colonna viene fornita energia termica al solvente. L'aumento di temperatura rompe i legami tra l'ammina e i gas acidi che vengono rilasciati e risalgono lungo la colonna. Nella sezione superiore della colonna è presente un condensatore in cui viene condensata la frazione di acqua e ammina evaporata assieme ai gas acidi, che viene ricircolata nella colonna. Il consumo di ammina è molto ridotto, ma occorre comunque prevedere una portata di ripristino, a causa della formazione di sali che non si decompongono alle temperature vigenti nel rigeneratore. Considerato l'alto costo delle ammine, nei processi industriali di separazione dell'H₂S spesso è previsto uno specifico processo (reclaimer) per il recupero delle ammine da tali sali, mediante decomposizione termica.

Il solvente rigenerato viene estratto dal fondo della colonna alla temperatura di reboiling. Dopo aver ceduto calore al solvente ricco, il solvente povero, viene miscelato con la portata di reintegro proveniente dal condensatore della colonna di rigenerazione. Il solvente povero viene ulteriormente raffreddato, prima della colonna di assorbimento, fino alla temperatura operativa, di norma leggermente maggiore della temperatura del syngas in ingresso alla colonna di assorbimento. La differenza di temperatura tra il syngas e il solvente varia da 5 a 10 °C, questa differenza aumenta la capacità di assorbimento del solvente nei confronti del syngas.

I gas acidi uscenti alla sezione superiore dello stripper, subiscono un processo di flashing in un apposito componente per separare l'acqua, che verrà successivamente reintegrata alle ammine riciclate nella colonna di assorbimento.

Tra le ammine la scelta è ricaduta sulla metil-dietanol-ammina (MDEA) in quanto essa assicura un assorbimento selettivo di H₂S e CO₂ ed inoltre è un'ammina non corrosiva. All'equilibrio la MDEA assorbe contestualmente H₂S e CO₂ e pertanto utilizzando condizioni di equilibrio per simulare il processo di rimozione dei gas acidi, il syngas in uscita dalla sezione risulterebbe quasi completamente privo oltre che di H₂S e anche di CO₂. Peraltro in condizioni reali l'assorbimento della CO₂ è penalizzato in maniera marcata dalla cinetica e pertanto al fine di simulare il comportamento reale è stata introdotta un'efficienza di piatto o efficienza di Murphree che tiene conto delle caratteristiche dinamiche dell'assorbimento.

Un aumento della concentrazione di MDEA nella soluzione povera in ingresso all'assorbitore comporta una riduzione dell'energia specifica di rigenerazione del solvente, ma anche un aumento della portata di solvente in circolo nella sezione di desolfurazione. La portata di solvente richiesta in funzione della concentrazione dell'MDEA in peso presenta un minimo in corrispondenza del valore per il quale si ha una dissociazione completa delle ammine. Per concentrazioni di MDEA superiori aumenta in maniera marcata la portata di solvente richiesta per raggiungere il livello di rimozione desiderato in quanto nella soluzione non è presente la quantità d'acqua necessaria a garantire la dissociazione completa delle ammine. Il calore richiesto per la rigenerazione del solvente è invece decrescente all'aumentare della concentrazione di ammine nel solvente povero. Questo andamento è dovuto alla minore portata d'acqua presente nella soluzione ricca all'interno della colonna di rigenerazione. In ragione di queste considerazioni nelle successive analisi si è stabilito di effettuare la separazione dell'H₂S considerando una soluzione povera in ingresso all'assorbitore avente una frazione massica di MDEA pari al 50%.

In tabella 2.3.4 vengono riportate le principali caratteristiche del gas di sintesi (portata, temperatura, potere calorifico inferiore e composizione molare) sia a monte che a valle della sezione di desolfurazione

Tabella 2.3.4 Caratteristiche del syngas a monte e a valle della sezione di desolfurazione

| | | Syngas ante desolfurazione | Syngas post desolfurazione |
|-----------------------------|-------|----------------------------|----------------------------|
| Portata | kg/s | 97.15 | 71.03 |
| Temperatura | °C | 300 | 270 |
| Pressione | bar | 26.55 | 23.05 |
| Potere calorifico Inferiore | MJ/kg | - | 9.874 |
| Composizione molare | | | |
| CO | | 0.3614 | 0.5065 |
| CO ₂ | | 0.1123 | 0.1496 |
| H ₂ | | 0.2211 | 0.3157 |
| N ₂ | | 0.0100 | 0.0143 |
| CH ₄ | | 11 ppm | 13 ppm |
| H ₂ S | | 2284 ppm | 70 ppm |
| COS | | 2 ppm | 2 ppm |
| Ar | | 0.0076 | 0.0087 |
| H ₂ O | | 0.2852 | 0.0050 |

Sulla scorta delle precedenti considerazioni e assunzioni è stata valutata l'influenza dei parametri operativi sulle prestazioni della sezione di desolfurazione. Nel seguito sono riportate le prestazioni della sezione in termini di concentrazione di H₂S nel syngas in uscita e di potenza termica richiesta nella colonna di desorbimento. In particolare, è stata valutata l'influenza esercitata sul processo di assorbimento dal rapporto molare H₂S/ammina nella soluzione povera in ingresso, determinando per diversi valori di tale rapporto i valori di concentrazione della H₂S nel gas di sintesi in uscita. La concentrazione di H₂S nel syngas in uscita è fortemente dipendente dal rapporto molare H₂S/MDEA nel solvente pulito in ingresso nella colonna di assorbimento. Una riduzione di questo rapporto permette un maggior assorbimento dell'H₂S a parità di solvente introdotto riducendo la concentrazione di H₂S nel syngas in uscita e condiziona fortemente il valore minimo che può essere raggiunto. Raggiunta la concentrazione minima di H₂S nel syngas permessa in funzione del rapporto molare H₂S/MDEA nel solvente pulito in ingresso un ulteriore aumento della portata di solvente in ingresso non riduce, se non impercettibilmente, la concentrazione di H₂S nel syngas in uscita, perché la soluzione è giunta a saturazione.

Nella figura 2.3.18 viene rappresentata la concentrazione dell'H₂S nel gas di sintesi in uscita in funzione della portata massica specifica di solvente per rapporti molari H₂S/MDEA compresi tra

$3 \cdot 10^{-3}$ e $7 \cdot 10^{-3}$. Dalla figura 2.3.18 emerge come qualunque sia il rapporto molare H₂S/MDEA la concentrazione minima raggiungibile nel gas di sintesi è al di sotto della decina di ppmv. In realtà è sufficiente raggiungere una concentrazione dell'H₂S nel syngas in uscita di 65-70 ppmv, valore che nel caso di integrazione dell'impianto IGCC con la sezione di rimozione della CO₂, è accettabile per il successivo processo di shift conversion. Avendo fissato il limite di 70 ppmv, la portata di solvente necessaria varia sensibilmente in funzione del un rapporto molare H₂S/MDEA.

L'introduzione nella colonna di assorbimento delle portate di solvente necessarie al raggiungimento della concentrazione minima di H₂S richiesta comporta anche l'assorbimento di parte della CO₂ presente nel syngas da purificare. Tuttavia l'MDEA assicura una forte selettività nella colonna di assorbimento e l'assorbimento della CO₂ è solamente parziale (quantificabile attorno al 7%).

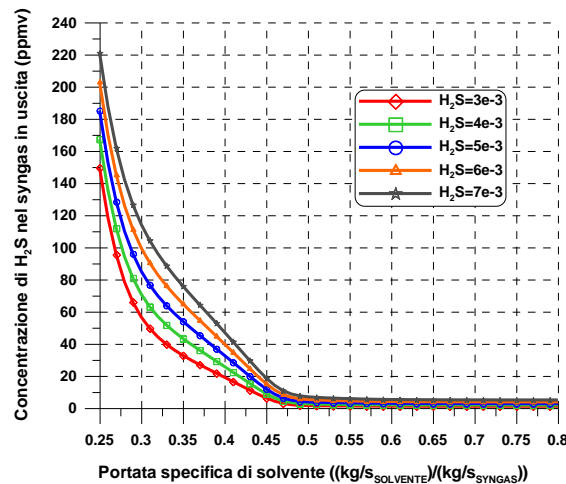


Figura 2.3.18 Concentrazione di H₂S nel syngas depurato in funzione della portata di solvente per differenti valori del rapporto molare H₂S/MDEA.

Al ridursi del rapporto molare H₂S/MDEA nel solvente in ingresso si raggiungono le concentrazioni desiderate all'uscita con portate di solvente più basse, ma viene richiesta una maggiore spesa energetica nel reboiler per la separazione del gas acido, che ovviamente aumenta anche in funzione della portata massica di solvente. Questo effetto è dovuto al maggior grado di purezza che la soluzione acquosa di MDEA deve raggiungere in uscita dalla colonna di desorbimento.

In figura 2.3.19 viene rappresentata la potenza termica da fornire al reboiler in funzione della portata massica di solvente per rapporti molari H₂S/MDEA compresi tra $3 \cdot 10^{-3}$ e $7 \cdot 10^{-3}$.

Dalla figura 2.3.19 emerge come la potenza termica aumenti in funzione della portata specifica di solvente e al ridursi del rapporto molare H₂S/MDEA. Tuttavia per raggiungere la concentrazione di

H₂S desiderata è necessaria una portata specifica di solvente crescente con il rapporto molare H₂S/MDEA e pertanto è importante rappresentare la potenza termica richiesta anche in funzione della rimozione dell'H₂S.

In figura 2.3.20 è invece rappresentata la potenza termica richiesta nel reboiler in funzione della concentrazione di H₂S presente nel syngas in uscita per rapporti molari H₂S/MDEA compresi tra $3 \cdot 10^{-3}$ e $7 \cdot 10^{-3}$.

Dalla figura 2.3.20 emerge come l'influenza del rapporto molare H₂S/MDEA sulla potenza termica richiesta dalla colonna di desorbimento sia abbastanza limitata nell'intervallo considerato ($3 \cdot 10^{-3}$ e $7 \cdot 10^{-3}$). In particolare per ottenere una concentrazione di H₂S nel syngas in uscita pari a 70 ppmv sono richiesti poco più di 5 MW di potenza termica, con il valore inferiore (5.1 MW) che si ottiene per un rapporto molare H₂S/MDEA pari a $5 \cdot 10^{-3}$. L'adozione nella colonna di assorbimento di rapporti molari H₂S/MDEA pari a $3 \cdot 10^{-3}$ e $7 \cdot 10^{-3}$ richiede rispettivamente una potenza termica di rigenerazione di 5.2 e 5.3 MW.

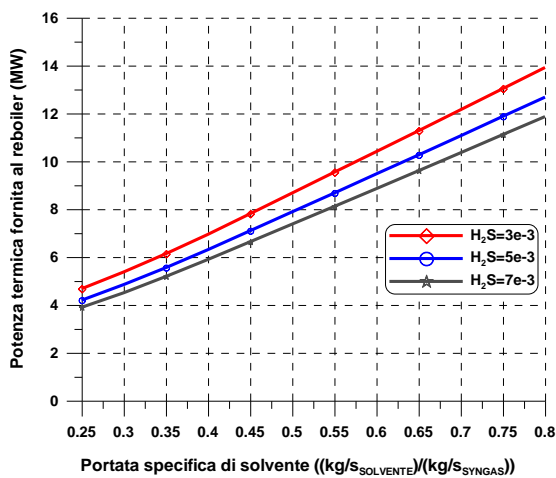


Figura 2.3.19 Potenza termica al reboiler in funzione della portata specifica di solvente per differenti valori del rapporto molare H₂S/MDEA.

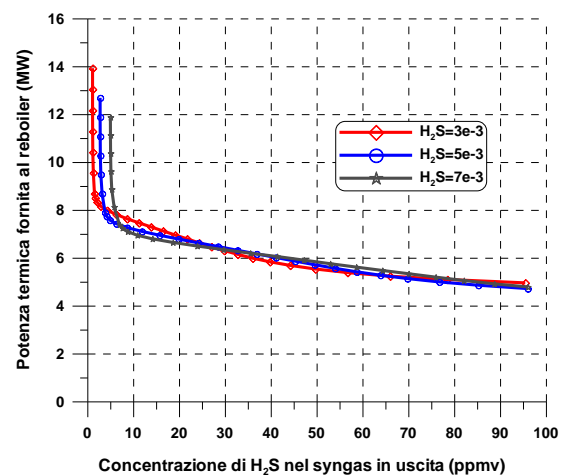


Figura 2.3.20 Potenza termica al reboiler in funzione della concentrazione di H₂S nel syngas depurato per differenti valori del rapporto molare H₂S/MDEA.

La potenza termica richiesta per la rigenerazione del solvente è ottenuta tramite uno spillamento di vapore dalla turbina di bassa pressione del ciclo combinato.

2.3.5 SEZIONE DI POTENZA

Il syngas prodotto dal gassificatore, dopo aver attraversato la sezione di purificazione alimenta un ciclo combinato a tre livelli di pressione. Il ciclo combinato è costituito da una turbina a gas, da un generatore di vapore a recupero a tre livelli di pressione, e da una sezione a vapore costituita da una turbina di alta pressione, una di media pressione e una di bassa pressione.

La tabella 2.3.5 riporta le principali caratteristiche del syngas depurato e condizionato, in uscita dalla sezione di desolfurazione, che alimenta la turbina a gas.

Tabella 2.3.5 Caratteristiche del syngas in ingresso alla TG

| | | |
|-----------------------------|-------|--------|
| Portata | kg/s | 71.03 |
| Temperatura | °C | 270 |
| pressione | bar | 23.05 |
| Potere calorifico Inferiore | MJ/kg | 9.874 |
| Composizione molare | | |
| CO | | 0.5065 |
| CO ₂ | | 0.1496 |
| H ₂ | | 0.3157 |
| N ₂ | | 0.0143 |
| CH ₄ | | 13 ppm |
| H ₂ S | | 70 ppm |
| COS | | 2 ppm |
| Ar | | 0.0087 |
| H ₂ O | | 0.0050 |

Il syngas in uscita dalla sezione di desolfurazione presenta una portata massica pari a circa 71 kg/s e un potere calorifico inferiore pari a circa 9.9 MJ/kg, con una potenza termica associata di circa 697 MW. La temperatura del syngas è 270 °C, mentre la pressione è superiore a 23 bar, sufficiente ad alimentare la camera di combustione di gran parte delle turbine a gas industriali che normalmente vengono utilizzate nei cicli combinati, senza dover fare ricorso ad ulteriori compressioni del syngas.

Il syngas è composto quasi completamente da monossido di carbonio (50.6%), idrogeno (31.6%), e biossido di carbonio (15.0%); sono inoltre presenti piccole quantità di azoto (1.4%), argon (0.9%) e vapore (0.5%), mentre metano, anidride solforosa e COS sono presenti in tracce.

In funzione delle caratteristiche del syngas in uscita dal gassificatore e dalla successiva sezione di purificazione (portata massica e potere calorifico inferiore) è stata individuata la turbina a gas più adatta ad essere alimentata con il syngas prodotto. La scelta è ricaduta sulla turbina a gas della General Electric GE PG9351(FA), la quale alimentata con gas naturale produce in ciclo semplice una potenza di 242.30 MW, con un rendimento del 35.5%. Considerando le altre perdite di impianto la potenza termica in ingresso nella turbina sotto forma di combustibile è risultata pari a circa 683 MW, valore compatibile con la potenza associata al syngas prodotto dalla sezione di gassificazione.

In tabella 2.3.6 vengono rappresentate le prestazioni della turbina a gas GE PG9351(FA) nel caso di alimentazione con gas naturale e nel caso di alimentazione con syngas:

Tabella 2.3.6 Prestazioni della turbina a gas alimentata con gas naturale e con syngas

| | | Gas naturale | Syngas |
|--|-------|---------------------|---------------|
| Potenza effettiva | MW | 242.30 | 264.09 |
| Rendimento globale della turbina a gas | % | 35.49 | 37.66 |
| Potenza termica in ingresso | MW | 682.72 | 701.28 |
| Portata di combustibile in ingresso | kg/s | 14.388 | 71.026 |
| Potere calorifico combustibile | MJ/kg | 47.451 | 9.875 |
| Temperatura massima dei gas | °C | 1331.1 | 1313.5 |
| Rapporto di compressione TG | | 14.92 | 15.99 |
| Portata di gas all'uscita della turbina | kg/s | 624.424 | 681.063 |
| Temperatura dei gas all'uscita della turbina | °C | 622.22 | 614.04 |
| Composizione molare dei gas | | | |
| CO ₂ | | 0.0412 | 0.0940 |
| N ₂ | | 0.7358 | 0.7065 |
| O ₂ | | 0.1167 | 0.1300 |
| Ar | | 0.0088 | 0.0092 |
| H ₂ O | | 0.0975 | 0.0602 |

Nell'ipotesi di alimentazione con syngas, grazie alla maggiore portata di combustibile in ingresso alla camera di combustione, aumenta la portata evolvente in turbina, e pertanto l'impianto turbogas presenta un incremento netto di potenza superiore ai 20 MW, con un conseguente incremento di rendimento di circa 2 punti (dal 35.5% al 37.7%). Il passaggio da alimentazione con gas naturale ad alimentazione con syngas comporta una leggera riduzione della temperatura massima del ciclo (18 °C) e un incremento del rapporto di compressione per la maggiore portata evolvente in turbina.

Nell'ipotesi di alimentazione con syngas si riscontra anche una leggera riduzione della temperatura dei gas allo scarico della turbina, effetto che produce una leggera penalizzazione nel caso di integrazione della turbina con un ciclo a vapore sottoposto. Anche la composizione del gas di scarico subisce delle modifiche; in particolare la frazione molare della CO₂ viene più che raddoppiata, passando dal 4.1% al 9.4%, con conseguente notevole incremento delle emissioni di gas serra.

Una volta scelta la turbina a gas è stato necessario individuare la configurazione di impianto per l'intero ciclo combinato. Le prestazioni del ciclo combinato sono state valutate mediante un modello di simulazione appositamente sviluppato attraverso il software Gate-Cycle.

In figura 2.3.21 è mostrato lo schema dell'impianto combinato in ambiente Gate-Cycle.

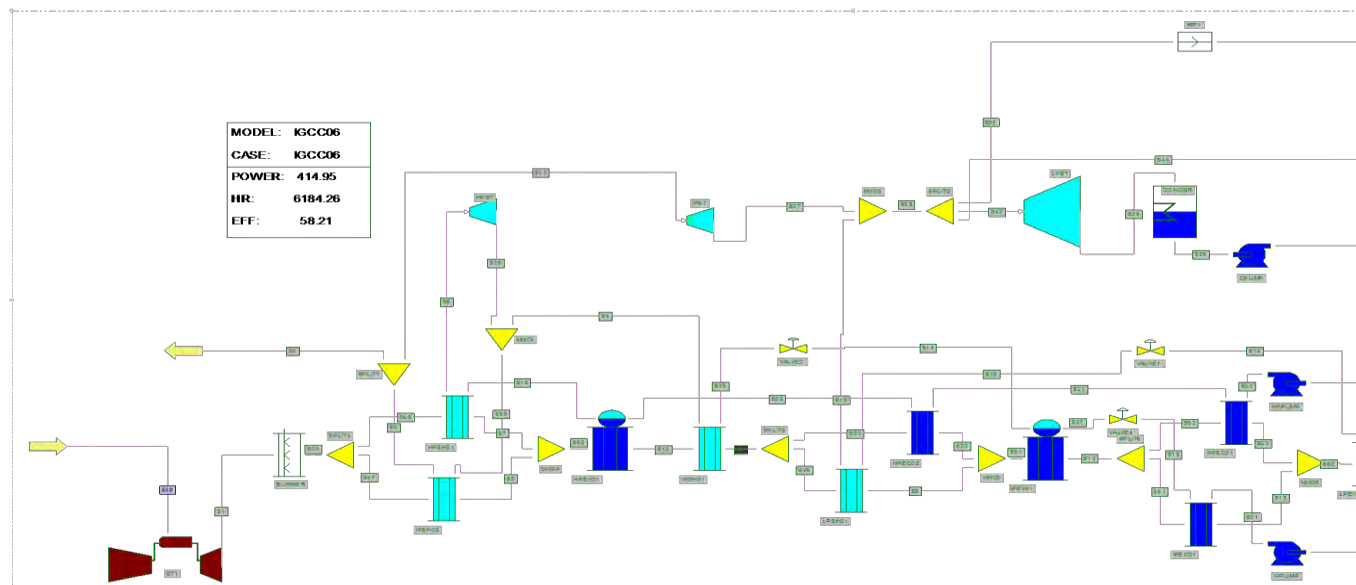


Figura 2.3.21 Schema Gate-Cycle dell'impianto combinato

Nel ciclo combinato si possono individuare tre sezioni principali: una turbina a gas, un generatore di vapore a recupero a tre livelli di pressione, e una sezione a vapore. Nella configurazione scelta quest'ultima si caratterizza per la presenza di surriscaldamento e risurriscaldamento del vapore, di tre turbine di alta, di media e di bassa pressione, di un degasatore alimentato con vapore dalla linea di bassa pressione e di un condensatore.

I gas di scarico prodotti dalla turbina a gas vengono inviati al GVR dove incontrano dapprima il surriscaldatore della linea di alta pressione e il risurriscaldatore disposti in parallelo.

Successivamente i gas incontrano in sequenza la sezione di vaporizzazione di alta pressione e il surriscaldatore della linea di media pressione. A valle di queste i gas incontrano in parallelo l'economizzatore di alta temperatura della linea di alta pressione e il surriscaldatore della linea di bassa pressione, prima di entrare nella sezione di vaporizzazione di media pressione. A valle di questa incontrano dapprima in parallelo i preriscaldatori di alta e di media pressione, poi il vaporizzatore di bassa pressione e, infine, il preriscaldatore di bassa pressione che alimenta il degasatore.

Nella tabella 2.3.7 sono mostrate le prestazioni del ciclo combinato in esame basato sulla turbina a gas GE PG9351(FA) e sul ciclo a vapore descritto sopra, sia nel caso di alimentazione con gas naturale che nel caso di alimentazione con syngas da gassificazione. Per poter effettuare un confronto tra i due diversi combustibili, in tabella 2.3.7, per il ciclo combinato alimentato con syngas, vengono riportate le prestazioni senza considerare le sezioni di produzione, purificazione e condizionamento del syngas. In pratica l'analisi è stata condotta come se non si trattasse di un impianto IGCC, ma di un ciclo combinato convenzionale alimentato con syngas, senza considerare le spese energetiche necessarie per avere disponibile il syngas.

Tabella 2.3.7 Prestazioni impianto combinato alimentato a gas naturale e a syngas

| | | Gas naturale | Syngas |
|---|-------|---------------------|---------------|
| Potenza effettiva impianto combinato | MW | 381.98 | 409.48 |
| Rendimento globale impianto combinato | % | 55.95 | 58.40 |
| Potenza termica in ingresso | MW | 682.72 | 701.28 |
| Portata combustibile in ingresso | kg/s | 14.388 | 71.026 |
| Potere calorifico combustibile | MJ/kg | 47.451 | 9.875 |
| Potenza effettiva turbina a gas | | 242.60 | 264.09 |
| Potenza effettiva sezione a vapore | | 139.38 | 145.39 |
| Rendimento turbina a gas | | 0.3549 | 0.3765 |
| Rendimento GVR | | | |
| Rendimento ciclo a vapore | | | |
| Potenza turbina HP | MW | 31.81 | 32.85 |
| Potenza turbina IP | MW | 56.77 | 59.28 |
| Potenza turbina LP | MW | 56.34 | 59.13 |
| Emissioni di CO ₂ | kg/s | 40.10 | 92.45 |
| Emissioni specifiche di CO ₂ | g/kWh | 377.88 | 812.85 |

Nelle figure 2.3.22 e 2.3.23 vengono presentate le curve di scambio termico gas-vapore nel generatore di vapore a recupero (GVR), per le due soluzioni con alimentazione con gas naturale e con syngas.

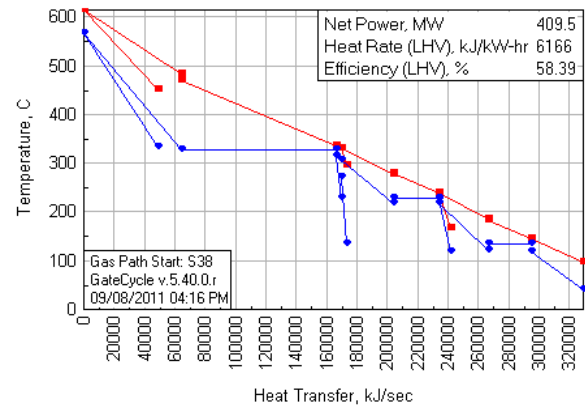
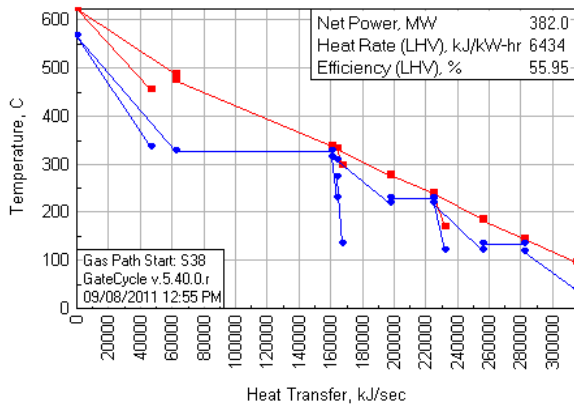


Figura 2.3.22 Curva di scambio termico gas-vapore per ciclo combinato alimentato a gas naturale.

Figura 2.3.23 Curva di scambio termico gas-vapore per ciclo combinato alimentato a syngas.

Dall'analisi delle figure emerge come l'andamento delle curve sia pressoché analogo, a causa delle minime differenze di temperatura dei gas in uscita dalla turbina a gas nei due casi (622°C e 612 °C rispettivamente per alimentazione con gas naturale e con syngas). Tuttavia grazie alla maggior portata dei gas di scarico all'uscita della turbina a gas, l'alimentazione con syngas permette una maggiore produzione di vapore. Dalle figure emerge anche come più di metà dell'energia termica ceduta dai gas venga utilizzata dalle sezioni di vaporizzazione e surriscaldamento della linea di alta pressione e dal risurriscaldatore.

In quanto segue le prestazioni del ciclo combinato sono state valutate con riferimento al funzionamento in un impianto IGCC e quindi si sono valutate le integrazioni con le sezioni di gassificazione, di condizionamento e di purificazione del syngas.

Come detto sono state valutate due possibili modalità di integrazione dell'impianto combinato con la sezione di gassificazione. Nella prima (IGCC-LST) l'acqua viene estratta direttamente a valle dell'economizzatore di alta temperatura della linea di alta pressione e si trova in condizioni molto prossime alla saturazione. Nella seconda soluzione (IGCC-LSR) si estrae dal ciclo combinato acqua in condizioni di liquido sotto raffreddato dal penultimo economizzatore della linea di alta pressione.

La configurazione del ciclo combinato su GateCycle è presentata nelle figure 2.3.24 e 2.3.25 rispettivamente per le due modalità di integrazione presentate sopra. Come si vede le tre configurazioni proposte sono molto simili e differiscono solamente per la presenza di un secondo vaporizzatore nella linea di alta pressione della configurazione IGCC-LST e per la presenza di un economizzatore e di un vaporizzatore nella linea di alta pressione nella configurazione IGCC-LSR.

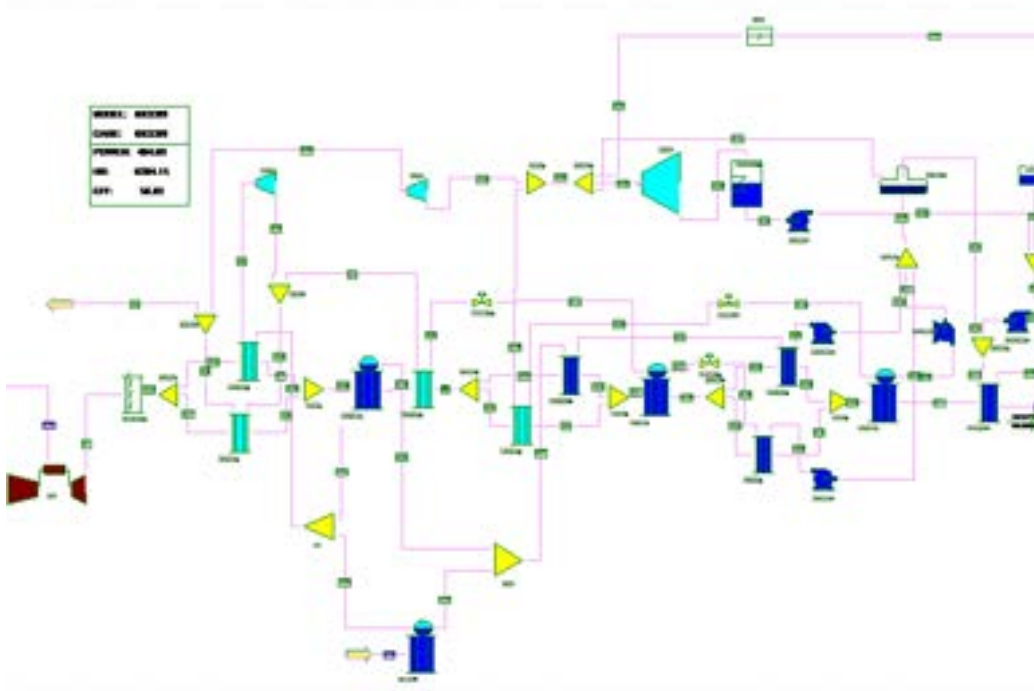


Figura 2.3.24 Schema Gate-Cycle dell'impianto combinato per la configurazione IGCC-LST

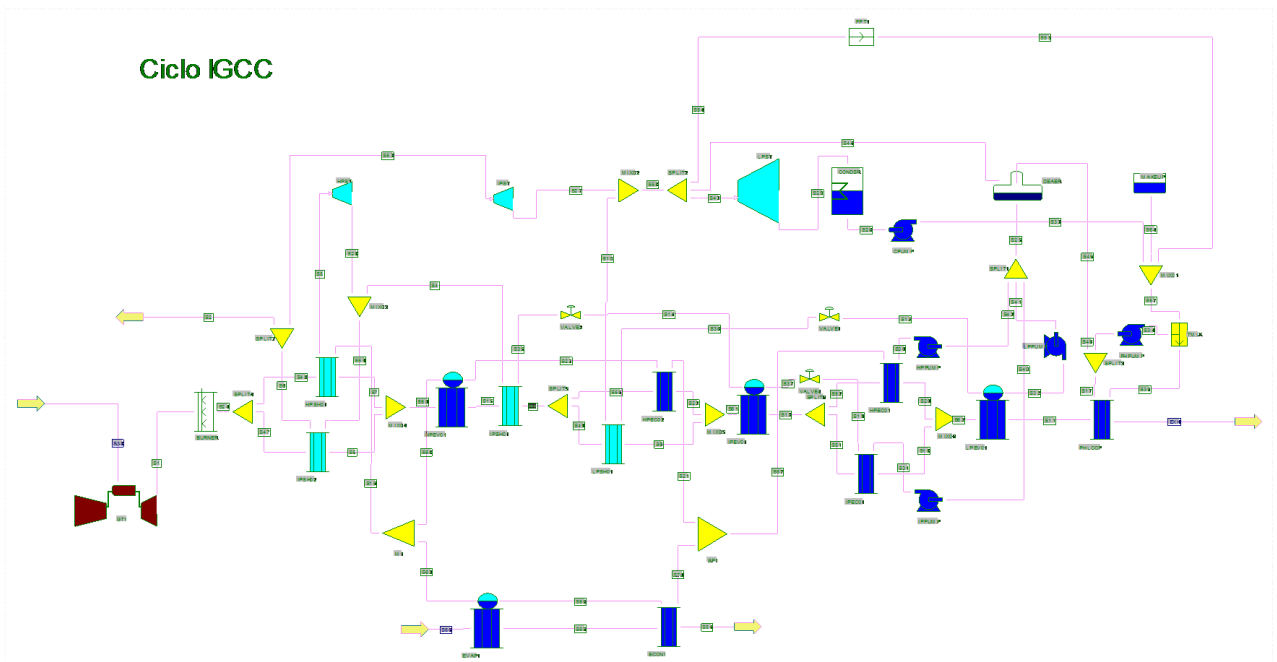


Figura 2.3.25 Schema Gate-Cycle dell'impianto combinato per la configurazione IGCC-LSR

In figura 2.3.26 è presentata la curva di scambio termico gas-vapore nel GVR per la configurazione IGCC-LST di figura 2.3.24.

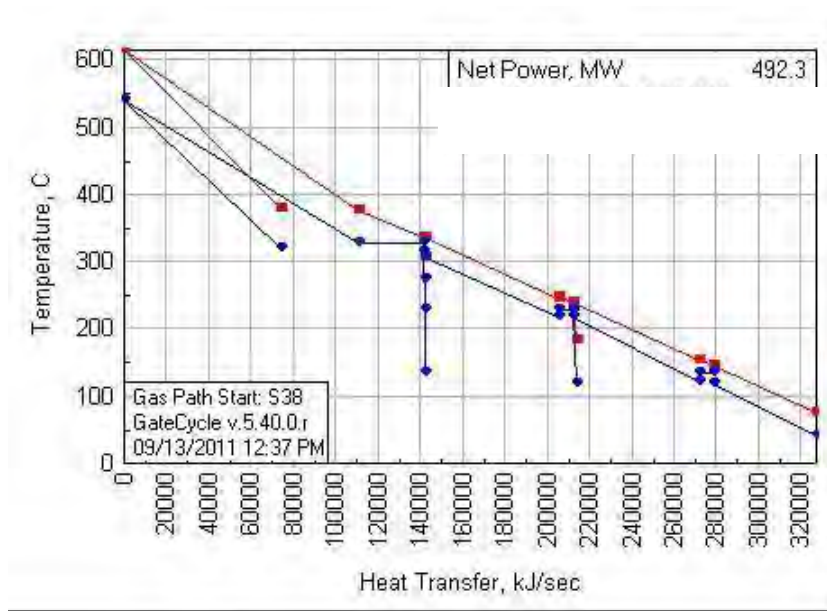


Figura 2.3.26 Curva di scambio termico gas-vapore per la configurazione IGCC-LST

In figura 2.3.27 è invece presentata la curva di scambio termico gas-vapore nel GVR per la configurazione IGCC-LSR di figura 2.3.25.

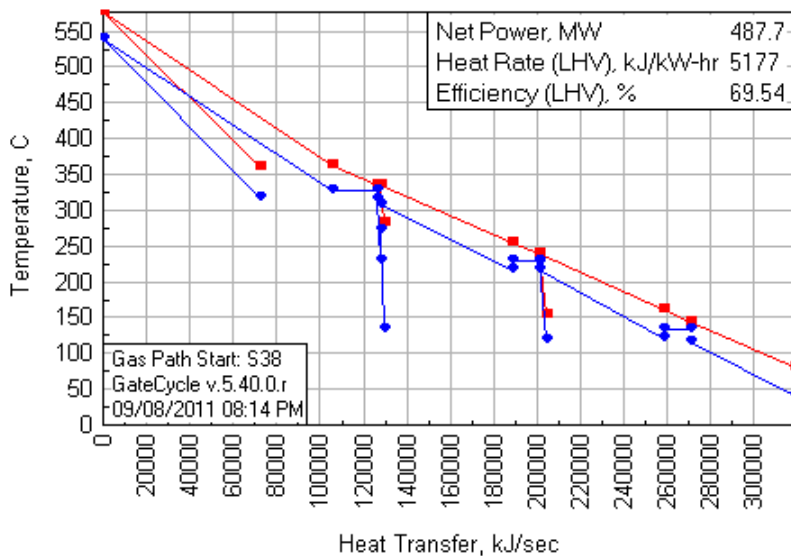


Figura 2.3.27 Curva di scambio termico gas-vapore per la configurazione IGCC-LSR

La configurazione IGCC-LST garantisce migliori prestazioni rispetto alla configurazione IGCC-LSR, con un incremento della potenza prodotta superiore a 4 MW però nel contempo causa un accoppiamento più critico tra le curve di scambio termico del gas e del vapore. Con la configurazione IGCC-LST l’impianto IGCC potrebbe trovare maggiori difficoltà a lavorare in condizioni di off-design. In ragione di queste considerazioni è stata scelta la configurazione IGCC-LSR e nel paragrafo successivo sono state determinate, a partire da essa, le prestazioni dell’impianto IGC integrato con la sezione di cattura e compressione della CO₂.

In tabella 2.3.8 vengono presentate le prestazioni dell’impianto IGCC nelle due configurazioni IGCC-LST e IGCC-LSR

Tabella 2.3.8 Prestazioni IGCC-LST e IGCC-LSR

| | | IGCC-LST | IGCC-LSR |
|---|-----------------|----------|----------|
| Potenza effettiva impianto IGCC | MW _e | 418.42 | 413.89 |
| Rendimento Impianto | % | 41.84 | 41.39 |
| Potenza termica in ingresso | MW _t | 1000.00 | 1000.00 |
| Potenza in uscita da impianto combinato | MW _e | 492.42 | 487.89 |
| Potenza richiesta impianto ASU | MW _e | 74.0 | 74.0 |
| Potenza effettiva turbina a gas | MW _e | 264.09 | 264.09 |
| Potenza effettiva sezione a vapore | MW _e | 228.33 | 223.80 |
| Emissioni di CO ₂ | kg/s | 93.80 | 93.80 |
| Emissioni specifiche di CO ₂ | g/kWh | 807.04 | 815.87 |

2.3.6 SEZIONE DI RIMOZIONE E COMPRESSIONE DELLA CO₂

Come già anticipato nel paragrafo 2.2.6 esistono diversi processi di rimozione dei composti acidi, e in particolare della CO₂, da un gas. Fra tutti l'assorbimento è indubbiamente il più importante e diffuso, ed è usato per un'ampia gamma di processi di purificazione di un gas. L'assorbimento è il passaggio di un componente presente nel gas da purificare in fase gassosa, in una fase liquida, in cui il componente gassoso stesso è solubile. Il processo di desorbimento successivo prevede invece il passaggio del componente dalla fase liquida in cui è disciolto, ad una fase gassosa, e può avvenire tramite la somministrazione di potenza termica, nel caso di assorbimento con solventi chimici e tramite la riduzione di pressione nel caso di rimozione con solventi fisici.

Nel processo di rimozione della CO₂ da un gas di sintesi prodotto da un gassificatore a letto trascinato, fra tutte le tecnologie la preferibile è certamente l'assorbimento fisico. Infatti sia i processi di assorbimento fisico, sia quelli di assorbimento chimico (con soluzioni alcaline) sono adatti al trattamento di elevati volumi di correnti gassose contenenti anidride carbonica, ma i processi di assorbimento fisico sono economicamente più competitivi quando la pressione parziale dell'impurità nella corrente gassosa è alta. Il funzionamento di un sistema che opera per mezzo di lavaggi di tipo fisico si basa principalmente sulla legge di Henry, con un legame di proporzionalità della capacità di assorbimento dei solventi con la pressione parziale del componente da rimuovere. Pertanto la quantità necessaria di soluzione, per una data pressione parziale, sarà proporzionale al volume di gas grezzo da trattare (Figura 2.3.28).

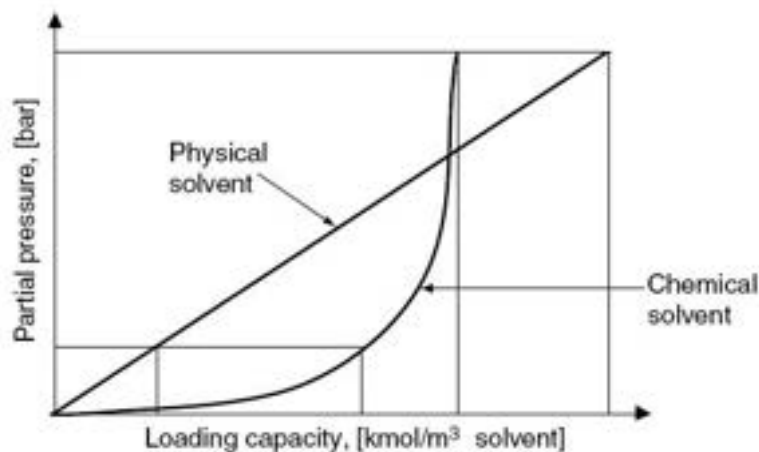
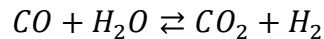


Figura 2.3.28 Equilibrio nei processi di assorbimento fisici e chimici.

A monte del processo di rimozione fisica della CO₂ è necessaria la presenza di una sezione di shift-conversion del CO. Infatti il gas di sintesi prodotto da un gassificatore a letto trascinato alimentato

con ossigeno quasi puro, è praticamente privo di azoto e molto ricco in CO, che deve essere trasformato prima della sezione di cattura della CO₂.

Il processo di shift conversion dell'ossido di carbonio (CO) è un processo chimico attraverso il quale il CO in miscela con vapore d'acqua (H₂O) reagisce con formazione di biossido di carbonio (CO₂) e idrogeno (H₂), secondo la reazione:



La reazione di shift-conversion del CO è una reazione esotermica ed è pertanto favorita dalla riduzione della temperatura, mentre non essendoci variazione del numero di moli tra reagenti e prodotti, non è influenzata dalla pressione.

La sezione di shift-conversion è costituita da due reattori, uno di alta e uno di bassa temperatura, operanti in serie. Il reattore di alta temperatura è caratterizzato da una più elevata velocità di reazione, ma non consente di ottenere un elevato grado di conversione del CO per via degli effetti della temperatura sulle condizioni di equilibrio; esso permette pertanto una più rapida conversione in CO₂ di gran parte del CO. Il secondo reattore, operante a temperatura inferiore, pur penalizzato da una minore velocità di reazione, permette di completare il processo di conversione, garantendo efficienze di conversione molto alte che possono raggiungere valori prossimi all'unità (in funzione della temperatura operativa e del rapporto molare H₂O/CO in ingresso). In entrambi i casi le reazioni di conversione del CO avvengono in presenza di opportuni catalizzatori da cui sostanzialmente dipende la possibilità di conseguire le condizioni di equilibrio pur operando a temperature relativamente basse.

La sezione di shift-conversion deve essere alimentata con vapore d'acqua per garantire un rapporto molare H₂O/CO almeno pari al valore stechiometrico, essendo, come emerge dalla tabella 2.3.9 successiva, il rapporto molare H₂O/CO nel syngas proveniente dalla sezione di desolfurazione molto basso (circa 0.01). Il vapore necessario al processo è in parte prodotto sfruttando il calore sviluppato dalla reazione di shift-conversion, in parte spillato dalla linea di media pressione del ciclo a vapore dell'IGCC.

Lo studio della sezione di shift-conversion del CO (e della successiva sezione di rimozione della CO₂) si basa su complessi modelli di simulazione appositamente sviluppati, basati sul codice industriale Aspen-Plus.

In figura 2.3.29 è riportato lo schema della sezione di shift-conversion del CO secondo la codifica Aspen.

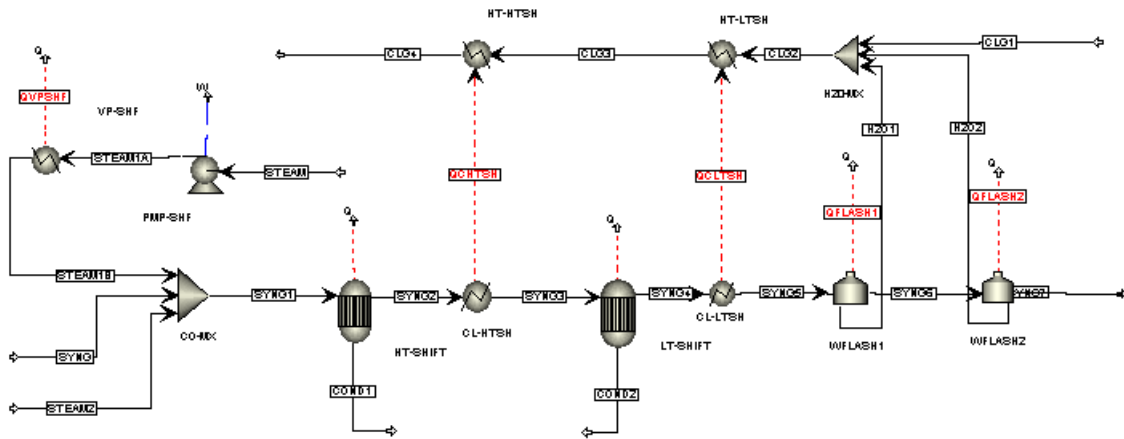


Figura 2.3.29 Schema ASPEN della sezione di shift-conversion del CO

La tabella 2.3.9 riporta le principali caratteristiche del syngas depurato e condizionato proveniente dalla sezione di desolforazione a freddo, all'ingresso della sezione di shift-conversion del CO.

Tabella 2.3.9 Caratteristiche del syngas in ingresso alla sezione di shift-conversion del CO

| | | |
|-----------------------------|-------|--------|
| Portata | kg/s | 71.03 |
| Temperatura | °C | 270 |
| Pressione | bar | 23.05 |
| Potere calorifico Inferiore | MJ/kg | 9.874 |
| Composizione molare | | |
| CO | | 0.5065 |
| CO ₂ | | 0.1496 |
| H ₂ | | 0.3157 |
| N ₂ | | 0.0143 |
| CH ₄ | | 13 ppm |
| H ₂ S | | 70 ppm |
| COS | | 2 ppm |
| Ar | | 0.0087 |
| H ₂ O | | 0.0050 |

Il syngas in ingresso alla sezione di shift-conversion del CO presenta una portata massica pari a circa 71 kg/s e un potere calorifico inferiore pari a circa 9.9 MJ/kg. La temperatura del syngas è pari a 270 °C, mentre la pressione è superiore a 23 bar. Il syngas è composto quasi completamente da monossido di carbonio (50.6%), idrogeno (31.6%), e biossido di carbonio (15.0%); sono inoltre presenti piccole quantità di azoto (1.4%), argon (0.9%) e vapore (0.5%), mentre metano, anidride solforosa e COS sono presenti in tracce.

Attraverso la modellistica sviluppata è stata effettuata un’analisi al fine di valutare le prestazioni della sezione di shift-conversion integrata con un impianto IGCC. Una descrizione dettagliata della sezione di shift-conversion del CO e delle sue prestazioni al variare dei principali parametri operativi è presentata nel rapporto separato intitolato “Analisi e modellazione di processi di Shift-conversion del CO in CO₂ integrati con impianti IGCC con rimozione della CO₂”.

In particolare dall’analisi effettuata emerge come nell’integrazione con un impianto IGCC dotato di sezione di rimozione della CO₂, le prestazioni della sezione di shift-conversion del CO sono ottimali con un rapporto molare “n” H₂O/CO nel syngas in ingresso pari ad 1.2. Un rapporto n pari a 1.2 garantisce una conversione del CO del 96.3%, una frazione molare del syngas in uscita pari all’1.2% e un rapporto molare CO/CO₂ pari a circa 0.03. Il raggiungimento di un rapporto molare H₂O/CO pari a 1.2 richiede una portata di vapore spillato pari a circa 18 kg/s e la presenza dello spillamento riduce la potenza effettiva del ciclo combinato di circa 15.5 MW.

La tabella 2.3.10 riporta le principali caratteristiche del syngas all’uscita della sezione di shift-conversion del CO.

Tabella 2.3.10 Caratteristiche del syngas in uscita dalla sezione di shift-conversion del CO

| | | |
|-----------------------------|-------|--------|
| Portata | kg/s | 105.69 |
| Temperatura | °C | 200 |
| Pressione | bar | 21.25 |
| Potere calorifico Inferiore | MJ/kg | 6.029 |
| Composizione molare | | |
| CO | | 0.0116 |
| CO ₂ | | 0.3977 |
| H ₂ | | 0.5013 |
| N ₂ | | 0.0089 |
| CH ₄ | | 8 ppm |
| H ₂ S | | 43 ppm |
| COS | | 2 ppm |
| Ar | | 0.0055 |
| H ₂ O | | 0.0748 |

Il syngas in uscita dalla sezione di shift-conversion si trova alla temperatura di 200 °C, e deve essere raffreddato fino a temperature prossime a 0 °C, prima di essere introdotto nella colonna di assorbimento. Durante questo processo di raffreddamento, nel quale il calore ceduto viene utilizzato per preriscaldare il syngas depurato, il syngas perde per condensazione la quasi totalità del vapore acqueo presente.

Il processo di assorbimento fisico della CO₂ adottato in questo studio si basa su un processo Rectisol, di cui sono licenziatari la Linde AG e la Lurgi AG, e nel quale il solvente è costituito da metanolo. Sebbene il costo del metanolo sia superiore a quello di solventi proprietari, quali Selexol o Purisol, il metanolo permette di operare una rimozione più spinta dei gas acidi, assicurando un syngas in uscita maggiormente purificato.

Il metanolo raffreddato fino a temperature molto basse, inferiori a 0 °C (in particolare nello studio in esame la temperatura del solvente è stata fatta variare in un campo compreso tra -10 °C e -40 °C), viene introdotto nella colonna di assorbimento dove assorbe parte della CO₂ contenuta nel syngas da purificare. Il solvente ricco di CO₂ all'uscita dalla colonna di assorbimento è poi inviato alla sezione di rigenerazione. A differenza degli impianti di rimozione della CO₂ attraverso solventi chimici, nei quali la rigenerazione avviene sfruttando la potenza termica ceduta dal vapore, gli impianti di rimozione fisica della CO₂ effettuano la rigenerazione del solvente attraverso una riduzione di pressione. Al diminuire della pressione della soluzione solvente-CO₂ si riduce infatti la solubilità della CO₂ nel metanolo e pertanto viene rilasciata una frazione della CO₂ precedentemente assorbita, che viene poi inviata alla sezione di compressione. Nella sezione di rigenerazione la CO₂ viene rilasciata dal solvente a diverse pressioni per ridurre il successivo lavoro di compressione. Nella sezione di rimozione e compressione della CO₂ i principali consumi energetici sono dovuti all'energia frigorifera richiesta per il raffreddamento del metanolo sino alla temperatura operativa all'ingresso della colonna di assorbimento e al lavoro di compressione della CO₂ separata dalla soluzione fino alla pressione richiesta per il trasporto.

La sezione di compressione e condizionamento della CO₂ è analoga a quella degli impianti per la rimozione della CO₂ con solventi chimici. In essa la miscela ricca in CO₂ in uscita dalla sezione di assorbimento viene portata alla pressione necessaria per il trasporto (nel caso in esame 110 bar). La compressione avviene dapprima tramite un sistema di tre compressori in serie fino ad una pressione leggermente superiore alla pressione critica della CO₂ e poi tramite una pompa. Il numero dei compressori viene scelto in fase di progetto attraverso una ottimizzazione della potenza richiesta e dei costi delle macchine e di norma si attesta su 3-4. Il gas in uscita da ogni compressore viene refrigerato con conseguente condensazione e separazione dell'H₂O liquida contenuta nella miscela. La condensazione dell'acqua permette di ottenere in uscita dalla sezione di compressione CO₂ quasi pura (frazione massica superiore al 99.5%), come richiesto per il trasporto e lo stoccaggio.

Il syngas decarbonizzato, principalmente composto da idrogeno, viene riscaldato fino alla temperatura di 270 °C prima di alimentare la camera di combustione della turbina a gas. Il riscaldamento avviene dapprima tramite uno scambio termico in controcorrente con il syngas ricco

di CO₂, proveniente dalla sezione di shift-conversion del CO, poi attraverso uno scambio termico in controcorrente con il syngas in uscita dal reattore di shift di alta temperatura.

In figura 2.3.30 è riportato lo schema della sezione di rimozione e compressione della CO₂ secondo la codifica Aspen.

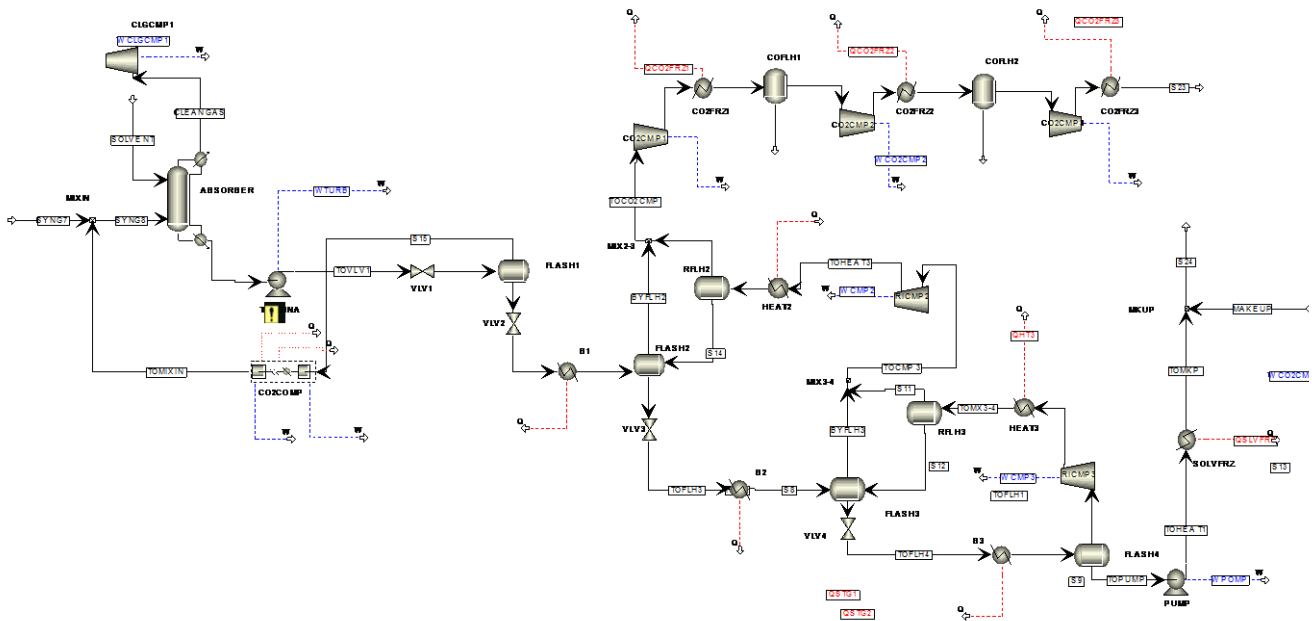


Figura 2.3.30 Schema ASPEN della sezione di rimozione e compressione della CO₂

Attraverso la modellistica sviluppata sono state valutate le prestazioni della sezioni della sezione di rimozione e compressione della CO₂ al variare dei principali parametri operativi, e, in particolare, della temperatura del solvente. Una riduzione della temperatura del solvente garantisce un miglior assorbimento della CO₂, e quindi una minore portata di solvente con conseguente minore potenza elettrica richiesta per il pompaggio della soluzione. Tuttavia al diminuire della temperatura del solvente aumenta notevolmente la spesa energetica per il raffreddamento dello stesso.

L'efficienza di rimozione della CO₂ dipende da portata, temperatura e pressione del solvente e in un processo Rectisol può raggiungere anche valori prossimi all'unità. In un impianto di rimozione è opportuno distinguere l'efficienza di assorbimento della CO₂, calcolata con riferimento alla sola colonna di assorbimento, dall'efficienza globale di rimozione della CO₂ nell'intero impianto. La prima efficienza è definita come il rapporto tra la CO₂ assorbita dal solvente nella colonna di assorbimento e la CO₂ contenuta nel syngas in ingresso, ed è sempre superiore alla seconda che computa anche le emissioni di CO₂ che hanno luogo in altre sezioni di impianto. Infatti una

frazione, seppur modesta, della CO₂ presente nel gas di sintesi all'uscita del gassificatore viene scaricata in atmosfera nella sezione di desolfurazione ed inoltre nel computo totale delle emissioni di CO₂ non va dimenticata anche la CO₂ presente nei gas di scarico della turbina a causa della combustione di CO e metanolo residui nel syngas decarbonizzato.

Nelle figure 2.3.31 e 2.3.32 vengono rappresentate l'efficienza di assorbimento della CO₂ nella colonna di assorbimento e l'efficienza di rimozione globale della CO₂ nell'intero impianto IGCC, in funzione della portata massica specifica di solvente per differenti valori della temperatura del solvente in ingresso alla colonna di assorbimento.

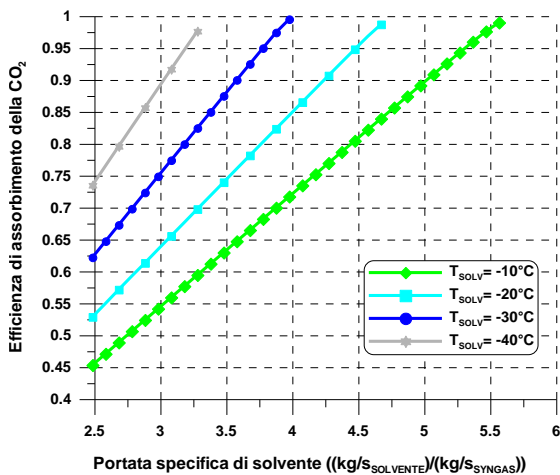


Figura 2.3.31 Efficienza di assorbimento della CO₂ in funzione della portata specifica di solvente per differenti valori della temperatura del solvente.

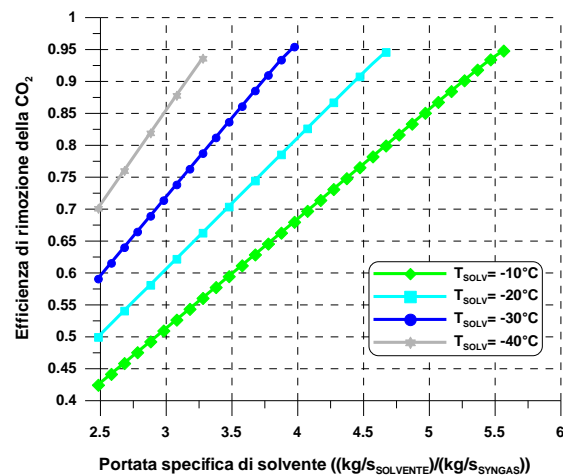


Figura 2.2.32 Efficienza di rimozione della CO₂ in funzione della portata specifica di solvente per differenti valori della temperatura del solvente.

L'efficienza di assorbimento della CO₂ cresce linearmente con la portata di solvente fino a raggiungere valori del 97-98% oltre i quali la crescita si riduce. La capacità del metanolo di assorbire la CO₂ aumenta al ridursi della temperatura, tanto che alla temperatura di -40 °C per garantire la medesima efficienza di assorbimento è richiesta una portata di solvente pari a circa il 40% in meno rispetto alla portata di solvente necessaria alla temperatura di -10 °C. Analoghi andamenti li presenta l'efficienza di rimozione dell'intero impianto che cresce linearmente con la portata di solvente fino a valori del 93-94% e raggiunge comunque valori inferiori per il contributo alle emissioni dovuto alla CO₂ rilasciata nella sezione di desolfurazione e alla CO₂ che si forma per la combustione del CO e del metanolo nella camera di combustione della turbina a gas.

Nella figura 2.2.33 viene rappresentata la potenza elettrica specifica richiesta dalla sezione di rimozione e compressione della CO₂ in funzione della portata specifica di solvente per differenti valori della temperatura del solvente. Come era lecito aspettarsi la potenza elettrica necessaria

crece con la portata di solvente. A parità di portata specifica di solvente circolante nel circuito la potenza aumenta al ridursi della temperatura, per la maggior spesa energetica per il raffreddamento del solvente, ma come appare dalle precedenti figure 2.3.31 e 2.3.32, anche l’efficienza di rimozione si riduce notevolmente, quindi è opportuno rappresentare la potenza richiesta anche in funzione dell’efficienza di rimozione della CO₂.

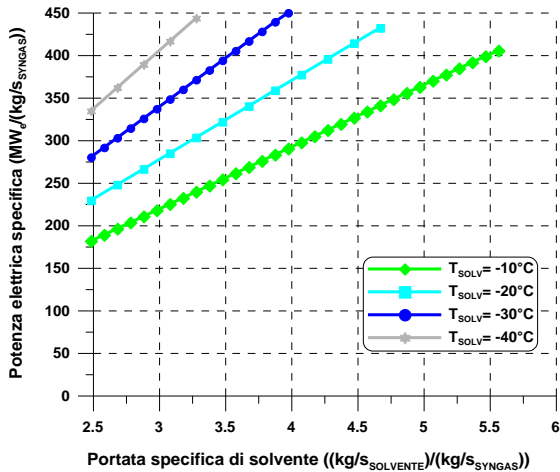


Figura 2.3.33 Potenza elettrica specifica richiesta dalla sezione di rimozione e compressione della CO₂ in funzione della portata specifica di solvente per differenti valori della temperatura del solvente.

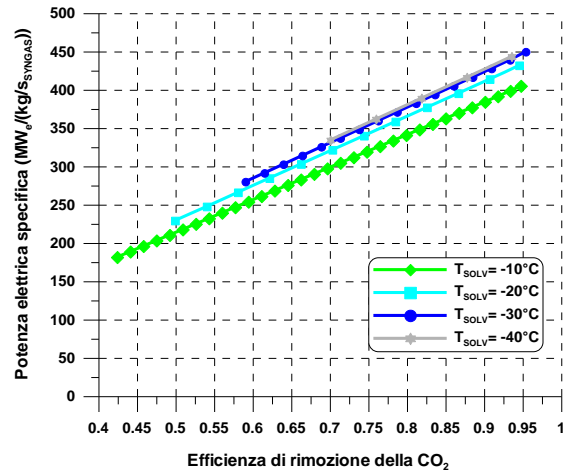


Figura 2.3.34 Potenza elettrica specifica richiesta dalla sezione di rimozione e compressione della CO₂ in funzione dell’efficienza di rimozione della CO₂ per differenti valori della temperatura del solvente.

Nella figura 2.3.34 viene rappresentata la potenza elettrica specifica richiesta dalla sezione di rimozione e compressione della CO₂ in funzione dell’efficienza di rimozione della CO₂ per differenti valori della temperatura del solvente.

Dalla figura emerge come, con la riduzione della temperatura del solvente, la minore portata di solvente necessaria a garantire l’efficienza di rimozione della CO₂ richiesta non compensi la spesa energetica per il raffreddamento dello stesso fino ad una temperatura inferiore. Pertanto al ridursi della temperatura del solvente in ingresso alla colonna di assorbimento si riscontra un aumento della potenza elettrica specifica richiesta dalla sezione di rimozione e compressione della CO₂. Benché le prestazioni della sezione di assorbimento siano penalizzate da una riduzione della temperatura del solvente, un aumento di questa al di sopra di determinati valori rischia di non garantire in condizioni reali una rimozione della CO₂ altrettanto efficace rispetto alle condizioni di equilibrio. In ragione di ciò nel proseguo la temperatura del solvente in ingresso alla colonna di assorbimento è stata imposta pari a -20 °C.

In figura 2.3.35 è rappresentata la potenza elettrica richiesta dalla sezione di rimozione e compressione della CO₂ in funzione della efficienza di rimozione per una temperatura del solvente in ingresso alla colonna di assorbimento pari a -20 °C. Dalla figura emerge come la sezione di

rimozione e compressione della CO₂ richiede una potenza di 41.3 MW, 36.8 MW e 32.2 MW per ottenere una efficienza di rimozione della CO₂ rispettivamente pari al 90%, 80% e 70%. La potenza richiesta varia pressoché linearmente sino al massimo valore di efficienza di rimozione considerato, pari a circa il 95%.

In figura 2.3.36 è infine presentata la composizione del syngas secco in uscita dalla sezione di decarbonizzazione in funzione dell'efficienza di rimozione della CO₂. La frazione molare della CO₂ nel syngas all'ingresso della colonna di assorbimento è di poco superiore al 40%, mentre nel syngas depurato ovviamente diminuisce al crescere dell'efficienza di rimozione, raggiungendo valori attorno al 4.5% per una efficienza di rimozione del 90%. Il syngas purificato è quasi completamente composto da idrogeno, presente con una frazione molare di circa il 75% per una efficienza di rimozione della CO₂ del 70% e quasi del 90% per una efficienza del 90%. L'ossido di carbonio, l'azoto e l'argon sono presenti in percentuali ridotte, rispettivamente del 2%, dell'1.5% e dell'1%.

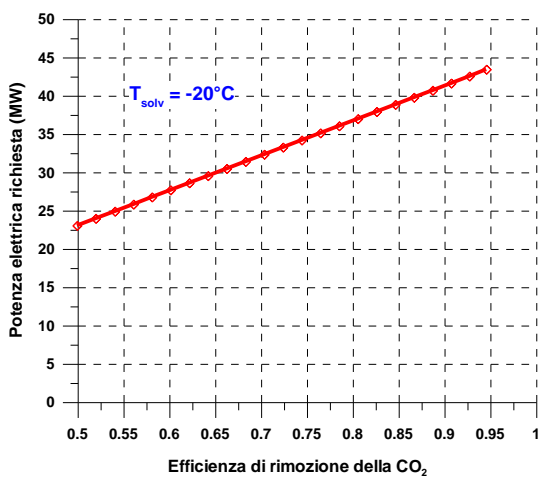


Figura 2.3.35 Potenza elettrica richiesta in funzione della efficienza di rimozione della CO₂.

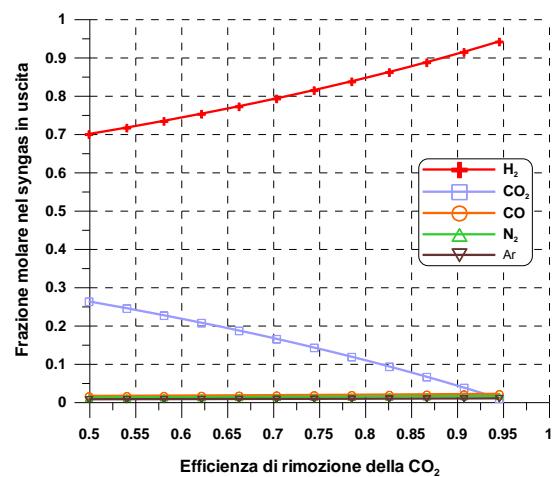


Figura 2.3.36 Composizione del syngas secco in uscita in funzione della efficienza di rimozione della CO₂.

In tabella 2.3.10 vengono riportate le principali caratteristiche del syngas (portata, temperatura, pressione, potere calorifico e composizione molare) all'ingresso e all'uscita della sezione di decarbonizzazione per una efficienza di rimozione della CO₂ pari al 70%, all'80% e al 90%, un rapporto molare H₂O/CO nel syngas in ingresso alla sezione di shift-conversion pari a 1.2 e una temperatura del solvente in ingresso alla colonna di assorbimento pari a -20 °C.

Tabella 2.3.10 Composizione del syngas all'ingresso e all'uscita dalla sezione di decarbonizzazione.

| | Ingresso dec. | Uscita Dec. (rimozione 70%) | Uscita Dec. (rimozione 80%) | Uscita Dec. (rimozione 90%) |
|---|----------------------|--|--|--|
| Portata | 105.69 | 35.51 | 26.21 | 16.84 |
| Temperatura | 200 | 270 | 270 | 270 |
| Pressione | 21.25 | 23.05 | 23.05 | 23.05 |
| Potere calorific | 6.029 | 17.985 | 24.362 | 37.874 |
| Composizione molare gas di scarico | | | | |
| H₂ | 0.5013 | 0.7622 | 0.8117 | 0.8714 |
| CO₂ | 0.3977 | 0.1620 | 0.1061 | 0.0420 |
| CO | 0.0116 | 0.0180 | 0.0188 | 0.0200 |
| N₂ | 0.0089 | 0.0130 | 0.0142 | 0.0150 |
| Ar | 0.0055 | 0.0080 | 0.0086 | 0.0090 |
| H₂O | 0.0748 | 0.0360 | 0.0400 | 0.0420 |
| CH₃OH | - | 0.0008 | 0.0006 | 0.0005 |

2.3.7 EFFETTI DELLA DECARBONIZZAZIONE SULLE PRESTAZIONI DELL'IMPIANTO IGCC

Il processo di decarbonizzazione influenza notevolmente le prestazioni dell'impianto IGCC; tuttavia le penalizzazioni dovute all'integrazione con la sezione di rimozione e compressione della CO₂ sono di grande entità, ma comunque inferiori rispetto alle penalizzazioni di altri impianti di potenza convenzionali a combustione integrati con sistemi di rimozione chimica, come ad esempio gli impianti USC analizzati nel precedente capitolo.

Le principali penalizzazioni della sezione di rimozione e compressione della CO₂ sono dovute all'energia spesa per il pompaggio e il raffreddamento del solvente fisico e al lavoro di compressione della CO₂ separata dal gas di sintesi. Oltre ad esse assume una notevole importanza la anche la perdita di energia chimica associata al syngas durante il processo di shift-conversion del CO. Il syngas in uscita dalla sezione di desolforazione, che in impianti IGCC privi della sezione di rimozione della CO₂ alimenta la camera di combustione della turbina a gas, è caratterizzato da una potenza termica pari a circa 700 MW (essendo la portata di syngas pari a circa 71 kg/s e il potere calorifico di poco inferiore a 10 MJ/kg). Invece all'uscita della sezione di rimozione della CO₂, il syngas è caratterizzato da una potenza termica di poco inferiore ai 640 MW (funzione dell'efficienza di rimozione della CO₂), con una riduzione di quasi il 10% rispetto al caso precedente. La minore potenza termica associata al gas di sintesi in ingresso alla camera di combustione causa un peggioramento delle prestazioni sia della turbina a gas che del ciclo a vapore sottoposto.

Nello studio in oggetto, per ragioni di confronto tra le diverse tecnologie di utilizzo "pulito" del carbone, le prestazioni degli impianti, sia IGCC che USC, sono state analizzate avendo fissato la potenza termica in ingresso (nella fattispecie 1000 MW). Tuttavia a causa della riduzione della potenza termica associata al syngas all'uscita dalla sezione di rimozione e compressione della CO₂, la turbina a gas considerata (GE PG9351(FA) della General Electric), selezionata con riferimento ad una soluzione priva della sezione di separazione della CO₂, risulta sovradimensionata. Ne risulta una riduzione della temperatura massima dei gas all'ingresso della turbina e una conseguente riduzione della temperatura dei gas all'uscita, ovvero all'ingresso del generatore a vapore a recupero, con minori prestazioni del ciclo a vapore sottoposto.

Per esigenze di confronto con l'impianto IGCC privo di sezione di rimozione della CO₂ e, nel contempo per non incorrere in una penalizzazione delle prestazioni dell'intero impianto, si è ritenuto opportuno che l'impianto IGCC integrato con la sezione di rimozione si basi ancora su una turbina simile alla GE PG9351(FA), ma con un rapporto di scala della taglia della turbina pari a circa 0.9 (funzione dell'efficienza di rimozione della CO₂).

La valutazione delle prestazioni dell'impianto IGCC è stata condotta considerando tre casi basati su tre differenti valori dell'efficienza di rimozione della CO₂ pari al 70%, all'80% e al 90%.

La tabella 2.3.9 seguente riporta una sintesi delle prestazioni dell'impianto IGCC per diversi valori dell'efficienza di rimozione.

Tabella 2.3.9 Prestazioni impianto USC in funzione dell'efficienza di rimozione della CO₂

| | | IGCC-LSR | IGCC + DeC. 70% | IGCC + DeC. 80% | IGCC + DeC. 90% |
|---|-----------------|----------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Potenza effettiva impianto IGCC | MW _e | 413.89 | 333.26 | 327.65 | 322.01 |
| Rendimento Impianto | % | 41.39 | 33.32 | 32.76 | 32.20 |
| Potenza termica in ingresso | MW _t | 1000.00 | 1000.00 | 1000.00 | 1000.00 |
| Potenza in uscita da CC | MW _e | 487.89 | 439.47 | 438.42 | 437.34 |
| Potenza richiesta impianto ASU | MW _e | 74.0 | 74.0 | 74.0 | 74.0 |
| Potenza effettiva turbina a gas | MW _e | 264.09 | 246.63 | 245.36 | 243.92 |
| Potenza effettiva sezione a vapore | MW _e | 223.80 | 192.84 | 193.06 | 193.41 |
| Potenza compressione CO ₂ | MW _e | - | 13.63 | 15.57 | 17.51 |
| Potenza rigenerazione solvente | MW _e | - | 18.60 | 21.20 | 23.82 |
| Emissioni di CO ₂ | kg/s | 93.80 | 28.14 | 18.76 | 9.38 |
| Emissioni specifiche di CO ₂ | g/kWh | 815.9 | 304.0 | 215.94 | 104.9 |

L'introduzione della sezione di rimozione e compressione della CO₂ genera una penalizzazione delle prestazioni dell'impianto IGCC, funzione dell'efficienza di rimozione; in particolare risultano penalizzati la potenza effettiva e il rendimento globale. Globalmente la riduzione di potenza effettiva dell'impianto IGCC dovuta all'integrazione con la sezione di shift-conversion del CO e di cattura e compressione della CO₂ è pari al 23.2% per una efficienza di rimozione della CO₂ pari al 90%, al 20.7% per una efficienza di rimozione della CO₂ pari all'80% e al 19.5% per una efficienza di rimozione della CO₂ pari al 70%. La potenza effettiva si riduce infatti di circa 80-90 MW (per una efficienza di rimozione rispettivamente del 70 e del 90%), corrispondenti ad una riduzione di rendimento di 8-9 punti percentuali. La riduzione della potenza effettiva è dovuta per poco meno della metà (30-40 MW, funzione dell'efficienza di rimozione) alla potenza richiesta dalla sezione di rimozione e compressione della CO₂ per il pompaggio e il raffreddamento del solvente e per la compressione della CO₂. La restante parte è dovuta agli effetti della sezione di shift-conversion del CO, che comportano una riduzione di circa 50 MW della potenza effettiva dell'impianto IGCC (20 MW computabili alla turbina a gas e 30 MW all'impianto a vapore sottoposto). La perdita di potenza dovuta alla sezione di shift-conversion è causata in parte dalla riduzione della potenza

termica associata al syngas ed in parte allo spillamento del vapore richiesto per lo svolgimento della reazione di conversione del CO.

Le emissioni specifiche di CO₂ che per l’impianto di riferimento erano pari a 815.9 g/kWh si riducono notevolmente, arrivando anche a 104.9 g/kWh nell’ipotesi di efficienza di rimozione del 90%.

2.4. CONFRONTO DELLE PRESTAZIONI DEGLI IMPIANTI USC E IGCC

Nella successiva tabella 2.4.1 sono presentate le prestazioni sia degli impianti a vapore ultrasupercritici (USC) che degli impianti integrati di gassificazione e ciclo combinato (IGCC). Sono riportate le prestazioni degli impianti considerati sia nella configurazione base più convenzionale, senza sistema di rimozione della CO₂, sia nella configurazione complessa con l'integrazione dei sistemi di rimozione e compressione della CO₂.

E' stata considerata per la configurazione complessa con l'integrazione dei sistemi di rimozione e compressione della CO₂ una efficienza di rimozione pari al 90%.

Tabella 2.4.1 Confronto delle prestazioni degli impianti USC e IGCC con e senza integrazione con la sezione di rimozione della CO₂

| | | USC | USC + DeC. 90% | IGCC-LSR | IGCC + DeC. 90% |
|---|-----------------|---------|-------------------|----------|--------------------|
| Potenza effettiva impianto IGCC | MW _e | 460.40 | 350.00 | 413.89 | 322.01 |
| Rendimento Impianto | % | 45.57 | 34.65 | 41.39 | 32.20 |
| Potenza termica in ingresso | MW _t | 1010.24 | 1010.24 | 1000.00 | 1000.00 |
| Potenza in uscita da CC | MW _e | - | - | 487.89 | 437.34 |
| Potenza effettiva turbina a gas | MW _e | - | - | 264.09 | 243.92 |
| Potenza effettiva sezione a vapore | MW _e | 466.79 | 388.64 | 223.80 | 193.41 |
| Potenza Ventilatore SNOX | MW _e | 6.39 | 6.39 | | |
| Potenza Ventilatore sezione Dec. | MW _e | - | 3.00 | | |
| Potenza richiesta impianto ASU | MW _e | - | - | 74.0 | 74.0 |
| Potenza compressione CO ₂ | MW _e | - | 29.25 | - | 17.51 |
| Potenza rigenerazione solvente | MW _e | - | - | - | 23.82 |
| Emissioni di CO ₂ | kg/s | 95.60 | 9.56 | 93.80 | 9.38 |
| Emissioni specifiche di CO ₂ | g/kWh | 747.5 | 98.3 | 815.9 | 104.9 |

Dal confronto tra le prestazioni delle due tecnologie emerge come l'impianto USC garantisca, nella configurazione base, prestazioni superiori rispetto all'impianto IGCC, con un rendimento globale pari al 45.6% contro un rendimento pari al 41.4%. Tuttavia l'impianto IGCC è caratterizzato da

penalizzazioni inferiori rispetto all’impianto USC quando integrato con la sezione di rimozione e compressione della CO₂. In particolare si riscontra una diminuzione del rendimento pari a circa 9 punti percentuali rispetto al caso base per l’impianto IGCC e pari a circa 11 punti percentuali per l’impianto USC. Le emissioni specifiche di CO₂ risultano leggermente inferiori per l’impianto USC grazie al maggior rendimento.

3. BIBLIOGRAFIA

Blum, R., Bugge, J., The European perspective and advancements for advanced USC steam power plants, Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants - Proceedings from the 6th International Conference 2011, Pages 1-10

Fukuda, M. et al., Advanced USC technology development in Japan, Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants - Proceedings from the 6th International Conference 2011, Pages 325-341

Phillips, J.N., Wheeldon, J.M., Economic analysis of advanced ultra-supercritical pulverized coal power plants: A cost-effective CO2 emission reduction option? Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants - Proceedings from the 6th International Conference 2011, Pages 53-64

Kunze, C., De, S., Spliethoff, H., A novel IGCC plant with membrane oxygen separation and carbon capture by carbonation-calcinations loop, International Journal of Greenhouse Gas Control Volume 5, Issue 5, September 2011, Pages 1176-1183

Jones, D. et al., Optimal design and integration of an air separation unit (ASU) for an integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant with CO2 capture, Fuel Processing Technology Volume 92, Issue 9, September 2011, Pages 1685-1695

4. APPENDICE: CARATTERISTICHE COSTITUTIVE DEL CARBONE

Le prestazioni degli impianti USC e IGCC sono state valutate nell'ipotesi che essi vengano alimentati con un carbone a basso tenore di zolfo (carbone sudafricano importato in Italia) le cui analisi elementare ed approssimata sono riportate nelle tabelle 1.1 e 1.2.

Tabella 1.1. Analisi elementare del carbone

| Composizione massica % | |
|------------------------|-------|
| C | 65.66 |
| H | 3.64 |
| O | 6.84 |
| N | 1.61 |
| S | 0.85 |
| Umidità | 7.00 |
| Ceneri | 14.40 |

Tabella 1.2. Analisi approssimata del carbone

| Composizione massica % | |
|------------------------|--------|
| Carbonio fisso | 52.70 |
| Materia volatile | 25.90 |
| Umidità | 7.00 |
| Ceneri | 14.40 |
| LHV (MJ/kg) | 25.312 |

Il "carbonio fisso", che rappresenta il residuo organico che rimane dopo aver sottratto l'umidità, la materia volatile e le ceneri determinati con l'analisi immediata, può contenere, oltre al carbonio, piccole quantità (alcune parti per cento) di idrogeno, ossigeno e azoto e zolfo. Convenzionalmente, e per semplicità, nella fattispecie si assume che il carbonio fisso non contenga ossigeno e idrogeno (concentrati quindi nella materia volatile) e includa invece tutto l'azoto e tutto lo zolfo presenti nel carbone.

Si può caratterizzare la materia volatile sia per quanto riguarda i componenti fondamentali (Tar, acqua e gas), sia per quanto riguarda più in dettaglio il gas della materia volatile (CO, CO₂, H₂, CH₄), procedendo come segue.

Indicando con X_T , X_A e X_G le frazioni massiche di Tar, acqua e gas nella materia volatile e con X_{CO} , X_{CO_2} , X_{H_2} e X_{CH_4} le frazioni massiche di CO, CO₂, H₂ e CH₄ nel gas della materia volatile e ancora con X_C , X_H e X_O le frazioni massiche di carbonio, idrogeno e ossigeno nel carbone (come risultano dall'analisi elementare) e con X_{MV} e X_{CF} le frazioni massiche di materia volatile e di carbonio fisso nel carbone (come risulta dall'analisi immediata), si possono formulare i bilanci di materia relativi al carbonio, all'idrogeno e all'ossigeno. Assumendo che il Tar sia costituito solo da carbonio e idrogeno secondo un rapporto massico (C/H)=9, vengono quindi indicate rispettivamente con $X_{C/TAR}$ e con $X_{H/TAR}$ le frazioni massiche di carbonio e di idrogeno nel Tar.

1) Bilancio del carbonio:

$$\begin{aligned}
 X_T \cdot (X_{C/TAR}) + X_G \left(X_{CO} \cdot \frac{M_C}{M_{CO}} + X_{CO_2} \cdot \frac{M_C}{M_{CO_2}} + X_{CH_4} \cdot \frac{M_C}{M_{CH_4}} \right) = \\
 = [X_C - (X_{CF} - X_S - X_N)] \cdot \frac{1}{X_{MV}}
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

2) Bilancio dell'idrogeno:

$$X_T \cdot (X_{H/TAR}) + X_A \cdot 2 \cdot \frac{M_H}{M_{H_2O}} + X_G \left(X_{H_2} + X_{CH_4} \cdot 4 \cdot \frac{M_H}{M_{CH_4}} \right) = \frac{X_H}{X_{MV}} \tag{1.2}$$

essendo M_C , M_{CO} , M_{CO_2} , M_{CH_4} , M_H , M_{H_2O} le masse molecolari rispettivamente di carbonio, monossido di carbonio, anidride carbonica, metano, idrogeno atomico e acqua. Il bilancio dell'ossigeno è determinato di conseguenza.

Nelle due relazioni di bilancio del carbonio e dell'idrogeno sono noti tutti i secondi membri essendo noti X_C , X_H e X_O dalla analisi elementare, X_{CF} e X_{MV} dalla analisi immediata. Sono invece incognite X_T , X_A e X_G , frazioni massiche di tar, acqua e gas nella materia volatile, e X_{CO} , X_{CO_2} , X_{H_2} e X_{CH_4} , frazioni massiche di CO, CO₂, H₂ e CH₄ contenute nel gas della materia volatile.

Si hanno ancora le seguenti relazioni:

$$X_T + X_A + X_G = 1 \tag{1.3}$$

$$X_{CO} + X_{CO_2} + X_{H_2} + X_{CH_4} = 1 \tag{1.4}$$

Pertanto devono essere imposti tre vincoli aggiuntivi. Si può ad esempio fissare il rapporto massico $K = X_{CO}/X_{CO_2}$ nel gas della materia volatile e le frazioni X_T e X_G di Tar e di gas nella materia volatile, la cui composizione grezza risulta conseguentemente stabilita.

Con opportune elaborazioni si può pertanto risalire alle frazioni massiche di CO, CO₂, H₂ e CH₄ nel gas volatile:

$$X_{CO_2} = \frac{\left(\frac{X_O}{X_{MV}} - \frac{M_O}{M_{H_2O}} X_A \right)}{\left(\frac{M_O}{M_{CO}} K + 2 \cdot \frac{M_O}{M_{CO_2}} \right)} \cdot X_G \tag{1.5}$$

$$X_{CH_4} = \left[\frac{\left(\frac{X_C + X_S + X_N - X_{CF}}{X_{MV}} - X_{C/TAR} X_T \right)}{X_G} - \left(\frac{M_C}{M_{CO}} K + \frac{M_C}{M_{CO_2}} \right) X_{CO_2} \right] \frac{M_{CH_4}}{M_C} \quad (1.6)$$

$$X_{CO} = K \cdot X_{CO_2} \quad (1.7)$$

$$X_{H_2} = 1 - X_{CO_2} - X_{CO} - X_{CH_4} \quad (1.8)$$

Avendo imposto un rapporto massico $K = X_{CO}/X_{CO_2}$ pari a 3 e un valore delle frazioni X_T e X_G rispettivamente pari a 0.45 e a 0.45, con tale procedimento sono state determinate, a partire dalla conoscenza dell'analisi immediata e dell'analisi elementare, le caratteristiche della materia volatile e del carbone riportate nella Tabella 1.3:

Tabella 1.3. Composizione materia volatile

| | |
|--|-------|
| Composizione volatili (%wt) | |
| Acqua | 10.00 |
| Tar | 45.00 |
| Gas volatili | 45.00 |
| Composizione gas volatili (% vol) | |
| CO | 17.14 |
| CO ₂ | 3.63 |
| H ₂ | 64.83 |
| CH ₄ | 14.40 |