

ENEA

Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Analisi di un impianto sperimentale per la coproduzione di energia elettrica e di idrogeno da carbone con "quasi" zero emissioni di anidride carbonica

A. Calabrò, F. Samela, C. Bassano, P. Deiana





Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero delle Attività Economiche

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Analisi di un impianto sperimentale per la coproduzione di energia elettrica e di idrogeno da carbone con "quasi" zero emissioni di anidride carbonica

A. Calabrò, F. Samela, C. Bassano, P. Deiana

ANALISI DI UN IMPIANTO SPERIMENTALE PER LA COPRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA E
DI IDROGENO DA CARBONE CON "QUASI" ZERO EMISSIONI DI ANIDRIDE CARBONICA

A. Calabrò, F. Samela, C. Bassano, P. Deiana (ENEA)

Aprile 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Centrali elettriche per la coproduzione di energia elettrica e idrogeno

Responsabile Tema: Antonio Calabrò, ENEA

Indice

Introduzione	4
1 Tecnologie d'impiego del Carbone nel settore energetico.....	9
1.1 Premessa.....	9
1.2 Impiego del carbone pulito: classificazione delle tipologie d'impianto.....	10
1.2.1 Combustione del carbone	11
1.2.2 Gassificazione del carbone	15
1.3 Gassificazione	17
1.4 Classificazione dei processi di gassificazione.....	19
1.4.1 Gassificatori a letto fisso o mobile	20
1.4.2 Gassificatori a letto fluido	21
1.4.3 Gassificatori a letto trascinato	22
1.4.4 Confronto tra le tre tipologie di gassificatori appena descritti.	24
1.5 Tecnologie innovative di gassificazione.	24
1.5.1 Idrogassificazione.....	24
1.5.2 Gassificazione sotterranea (Underground Coal Gasification).....	25
1.5.3 Gassificazione in bagno fuso.....	25
1.5.4 Gassificazione Solare	25
1.5.5 Gassificazione Elettrotermica.....	26
1.5.6 Gassificazione Nucleare	26
1.6 Conclusioni.....	26
2 Tecnologie innovative per la co-produzione di Energia Elettrica ed Idrogeno da Carbone: Impianto Zecomix.....	27
2.1 Premessa.....	27
2.2 Sezione di produzione syngas	30
2.2.1 Sottosistema di Gassificazione.....	30
2.2.2 Sottosistema per la cattura e la separazione della CO ₂	31
2.3 Sezione di potenza.....	32
2.4 Sezione di produzione dell'ossigeno (ASU)	37
2.5 Conclusioni.....	37
3 Piattaforma Sperimentale Zecomix.	39
3.1 Descrizione dell'intero processo.	40
3.1.1 Sottosistema di Gassificazione.....	43
3.1.2 Sistema di Decarbonatazione.	44
3.1.3 Banco prova microturbina a gas.....	46
3.1.4 Idrogassificatore	47
3.1.5 Sistemi ausiliari dell'impianto	48
3.2 Condizioni nominali di funzionamento.....	50
3.3 Conclusioni.....	52
4 Simulazione delle diverse condizioni operative dell'impianto.	54
4.1 Premessa.....	54
4.2 Programma di Calcolo CHEMCAD: Caratteristiche Principali.....	55
4.3 Caratteristiche principali dei modelli utilizzati in CHEMCAD.	57
4.4 Limiti della Simulazione.	63
4.5 Modellizzazione dell'impianto sperimentale ZECOMIX in CHEMCAD.....	64

5	Analisi di sensitività dell'impianto.....	70
5.1	Sezione di Gassificazione.....	70
-	50 kg/h carbone (+11 kg/h inerte);.....	71
-	32 kg/h ossigeno (160°C, 1 atm);.....	71
-	30 kg/h vapore (160°C,1 atm);.....	71
5.1.1	Analisi dei risultati	75
5.1.2	Analisi delle prestazioni di processo	79
5.2	Sezione di Decarbonatazione e Steam Reforming.	79
5.2.1	Analisi dei risultati.	84
5.2.2	Prestazioni Del Carbonatore.....	90
5.2.3	Condizioni di fluidizzazione del letto	91
5.2.4	Modello del letto di sorbente adottato nelle simulazioni.	92
5.2.5	Procedura di calcolo del Tempo effettivo di sequestro.	93
5.3	Conclusioni.....	97
6	CONCLUSIONI	100
	Appendice	101
	A. Criterio per il calcolo del diametro interno del gassificatore	101
	BIBLIOGRAFIA	105

Introduzione

La complessità dell'attuale questione "energetica" a livello planetario si fonda sulla necessità di correlare le crescenti richieste di Energia nei prossimi anni, legata all'incremento della popolazione mondiale ed allo sviluppo economico di aree in forte espansione, con gli aspetti dell'approvvigionamento delle fonti primarie e delle problematiche ambientali ormai sempre più rilevanti.

La IEA (Internationa World Energy Outlook) prevede una tasso di crescita della richiesta di energia primaria pari all'1.8% l'anno tra il 2000 e il 2030 a causa delle ragioni suddette. In tale periodo la domanda energetica mondiale da parte dei Paesi in via di sviluppo passerà dall'attuale 40% ben al 55%.

A fronteggiare tale scenario saranno ancora le fonti fossili, per le quali, però, le problematiche si faranno sempre più complesse. Molti scienziati, infatti, concordano nel collocare entro la prima metà del ventunesimo secolo il raggiungimento dei picchi di produzione di petrolio e gas naturale, il che provocherà inevitabili rallentamenti della produzione di tali fonti con conseguente incremento dei prezzi di mercato.

Si raggiungeranno, in sostanza, i massimi delle curve di Hubbert relativi a gas e petrolio. Tale curva rappresenta un modello di calcolo che descrive l'andamento della produzione petrolifera, in base alle risorse sfruttabili. In seguito al rilevamento dei giacimenti, la produzione, partendo da zero, comincia ad aumentare ad una velocità crescente con la localizzazione stessa dei pozzi. Essa raggiunge un massimo (picco) in corrispondenza del quale risulta estratta la metà delle riserve sfruttabili accertate. Da tale punto in poi la produzione rallenta in risposta ovviamente alle risorse ancora disponibili e ciò avviene a ritmi identici a quelli con cui aveva raggiunto il picco nella fase crescente (il processo segue nel complesso una distribuzione di tipo gaussiana ovvero a campana). Questo fenomeno determina così un inevitabile incremento dei prezzi [Rifkin, 2002].

Un discorso analogo può essere fatto per il gas naturale.

In ogni caso l'impiego dei combustibili fossili sarà ancora dominante nei prossimi decenni, per cui questioni importanti come gli equilibri geopolitici da cui dipendono i prezzi di gas e petrolio, che quindi ne rendono rischioso l'impiego, e i cambiamenti climatici dovuti ai gas serra rilasciati in atmosfera saranno ancora all'ordine del giorno.

Il principale di tali gas è l'anidride carbonica. Il tasso di crescita previsto nei prossimi anni per le emissioni di CO₂ è del 2.1% l'anno, corrispondente ad un aumento totale del 60% entro il 2030. Si prevede poi che oltre il 50% delle emissioni globali sarà emesso da Paesi in via di sviluppo [dati ENEA,2006].

Le inevitabili ripercussioni che si avrebbero dall'impiego di tecnologie tradizionali per lo sfruttamento dei combustibili fossili invaderebbero diversi campi, tra cui l'ambiente e la salute dei cittadini, ma anche le risorse e la sicurezza energetiche.

Tutti questi aspetti rappresentano le nuove sfide per il sistema energetico mondiale che dovrà tener conto inevitabilmente dei costi ad essi correlati, soprattutto in termini di spesa sanitaria crescente (legata alle malattie derivanti dall'inquinamento delle aree urbane soprattutto) e di necessari investimenti sulla ricerca per le nuove tecnologie.

La soluzione a questo insieme di fattori nel breve-medio periodo, è rappresentata da interventi volti sia ad aumentare l'efficienza dei sistemi attualmente impiegati (con ovvi benefici per il risparmio energetico e l'abbattimento delle emissioni che ne deriva), sia a favorire l'utilizzo di fonti rinnovabili e combustibili di opportunità, come il carbone, in un'ottica di diversificazione delle fonti stesse.

In tale contesto emerge l'importanza della messa a punto e del perfezionamento di tecnologie che consentano un utilizzo pulito del carbone, le cosiddette Clean Coal Technologies (CCT). Queste, come sarà spiegato nei capitoli successivi, si caratterizzano soprattutto per le elevate efficienze energetiche e l'abbattimento delle emissioni inquinanti.

Particolare rilevanza assumeranno nei prossimi anni le tecniche di cattura e stoccaggio della CO₂ (CCS: Carbon Capture and Storage), in quanto grazie ad esse sono state proposte soluzioni impiantistiche definite ad Emissioni Zero (ZEC: Zero Emission Coal), tra le quali rientra anche l'impianto ZECOMIX analizzato in questo rapporto.

Tali soluzioni si basano sulla possibilità di produrre idrogeno mediante processi di gassificazione del carbone associati ad azioni di separazione e stoccaggio della CO₂. Tale azione si rende possibile grazie all'impiego di sorbenti solidi dell'anidride carbonica quali la Dolomite.

Questa concezione di impianti per la produzione di idrogeno è ritenuta una delle più promettenti nel medio periodo, ai fini di realizzare il passaggio ad un'economia basata sull'utilizzo di "vettori energetici puliti", come appunto l'idrogeno e l'energia elettrica.

La definizione di vettori energetici puliti sta a significare innanzitutto che non costituiscono delle fonti primarie di energia, quindi non sono disponibili in siti naturali. Come tali essi hanno bisogno di processi di conversione di tali fonti per rendersi utilizzabili.

Il loro impiego consiste per lo più nella riconversione in altre forme di energia utile, quali l'energia termica, meccanica, frigorifera, etc. ma con alcuna emissione inquinante in sede di utilizzo, da cui si capisce il significato attribuito al termine "puliti".

Tuttavia il bilancio globale di emissioni di gas serra nella trasformazione dalla fonte primaria a quella finale (effetto utile), non è detto che sia pari a zero. Attualmente la maggior parte

dell'Idrogeno disponibile è sintetizzato mediante processi di Steam-Reforming di metano, ai quali restano associate emissioni di gas serra.

D'altro canto l'utilizzo di fonti rinnovabili per la produzione d'Idrogeno, per quanto eco-compatibili al 100% se basato su di un processo di elettrolisi dell'acqua, appare ancora insufficiente e non conveniente dal punto di vista dei costi.

La tecnica di gassificazione e separazione della CO₂ con definitivo stoccaggio di questa in siti appositi, come quelli sottomarini oppure i giacimenti di carbone e petrolio esausti (che teoricamente potrebbero confinare tale gas per sempre), rappresenta davvero una soluzione innovativa.

Essa permette di sfruttare un combustibile fossile come il carbone, tradizionalmente ritenuto molto inquinante, per la produzione di vettori energetici puliti come l'idrogeno e l'energia elettrica, ciò che la rende particolarmente interessante per i prossimi scenari energetici .

La proposta Zecomix dell' ENEA (Ente Nazionale per le nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente), attualmente in fase di studi ed approfondimenti, sia di carattere teorico che sperimentale, rappresenta una concreta possibilità di impiego di tali tecnologie.

Essa prevede l'utilizzo di carbone in un processo innovativo di gassificazione con idrogeno (Idrogassificazione) associato ad un fenomeno di cattura e separazione della CO₂ dal syngas rilasciato, che risulta così composto quasi esclusivamente di idrogeno.

L'impianto prevede poi la possibilità di impiegare l'idrogeno prodotto per lo stoccaggio oppure per la produzione di potenza in un ciclo termodinamico avanzato.

Molti di questi processi sono davvero innovativi. L'Idrogassificazione, ad esempio, è un processo di gassificazione che impiega Idrogeno come fluido gassificante, piuttosto che ossigeno. Il syngas che si ottiene è ricco di metano, il quale viene impiegato in un processo combinato di steam reforming e cattura della CO₂ in appositi reattori detti Decarbonatori (o Decarbonatatori) basati sull'utilizzo di particolari sorbenti solidi contenenti ossido di calcio, la cui dinamica sarà analizzata in questo rapporto.

Tale combinazione di fenomeni genera un'alta concentrazione di Idrogeno nel syngas finale, superiore al 95% (su base secca).

Il sorbente saturo viene successivamente sottoposto ad un processo inverso a quello di cattura, nominato calcinazione, che lo libera dell'anidride carbonica sequestrata al syngas.

In questo modo la corrente di CO₂ rilasciata può essere stoccata mediante fasi di compressioni e raffreddamenti.

Il ciclo termodinamico della sezione di potenza, infine, rappresenta un altro aspetto di notevole innovazione dell'impianto.

Esso costituisce un “ciclo combinato a combustione interna”, in quanto impiega vapore sia nel gruppo di testa (topper) che nel gruppo a recupero.

Nel topper il vapore è prodotto direttamente dalla combustione dell'idrogeno proveniente dalla sezione di gassificazione con l'ossigeno che invece è rilasciato in una sezione di separazione dell'aria (ASU). Viene inoltre impiegata un'opportuna portata di vapore, spillato a valle della turbina stessa del topper, per moderare le temperature. Di qui la denominazione di ciclo a combustione interna.

Al fine di analizzare i principali processi innovativi che sono alla base del ciclo Zecomix suddetto, l'ENEA ha progettato e sta realizzando una piattaforma sperimentale (piattaforma Zecomix) in cui verranno testati, in particolare, il processo di decarbonatazione del syngas e la combustione dello stesso in una microturbina, al fine di valutare la reale fattibilità dei processi suddetti.

Questo rapporto analizzerà, in particolare, le condizioni di funzionamento sia nominale che off-design della piattaforma sperimentale, con particolare riferimento alla sezione di gassificazione e di decarbonatazione.

L'obiettivo di detto lavoro è la valutazione dei campi operativi effettivi di funzionamento della piattaforma, valutazione che sarà di ausilio per la progettazione dell'impianto integrato.

L'impianto sperimentale differisce da quello di riferimento, oltre che naturalmente per la taglia, anche perchè il syngas, anziché essere prodotto mediante un processo di idrogassificazione, è prodotto da un più tradizionale processo di gassificazione in letto fluido e quindi con ossigeno.

Il syngas da gassificazione è povero di metano (al contrario di quello prodotto con idrogassificazione), per cui verrà miscelato ad un'opportuna portata di tale gas e vapore prima di essere immesso nel decarbonatore.

In tal modo sarà possibile studiare il fenomeno della cattura associato al reforming.

Il decarbonatore progettato per l'impianto sperimentale è di tipo batch, vale a dire ha una carica fissa di sorbente solido che viene utilizzata fino al suo esaurimento (nell'impianto ZECOMIX di riferimento tale componente sarà alimentato in continuo dal calcinatore).

Infine la sezione di potenza è costituita da una microturbina del tipo TURBEC T100, della potenza elettrica nominale di 100 kWe, opportunamente adattata alla combustione di Idrogeno diluito in vapore.

Nella piattaforma sperimentale è prevista anche una sezione di Idrogassificazione, non interconnessa al resto dell'impianto, dedicata allo studio delle reazioni che caratterizzano tale processo.

L'analisi effettuata in questo rapporto è stata condotta mediante una modellazione dei vari componenti grazie all'utilizzo di un programma di calcolo denominato CHEMCAD, finalizzato allo

studio dei processi industriali con particolare riferimento all'impiantistica di tipo chimico ed energetico.

1 Tecnologie d'impiego del Carbone nel settore energetico.

1.1 Premessa

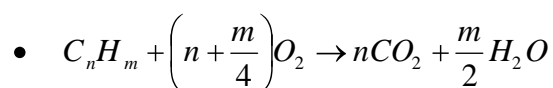
Il carbone costituisce il combustibile fossile più abbondante sulla Terra. Si stimano riserve di gran lunga superiori a quelle di petrolio e gas naturale, sfruttabili in un arco di tempo superiore a 200 anni (agli attuali ritmi di estrazione). Il carbone risulta anche distribuito in maniera abbastanza uniforme sul pianeta, infatti è estratto in più di cinquanta Paesi.

Principale fonte energetica dall'epoca della Rivoluzione Industriale fino agli anni Sessanta, quando fu sostituito in gran parte prima dal petrolio e poi dal gas naturale, negli ultimi decenni è tornato in primo piano sullo scenario energetico mondiale a seguito dell'impulso ricevuto dalla disponibilità di nuove tecnologie per l'abbattimento delle emissioni inquinanti in impianti di potenza, le cosiddette "Clean Coal Technologies".

Lo sfruttamento di questo combustibile con tecnologie di tipo tradizionale presenta delle inevitabili complicazioni rispetto a gas e petrolio, sia per ciò che riguarda le performance di conversione energetica (combustione), sia per le problematiche ambientali.

La combustione dei solidi in genere, è caratterizzata da più complesse esigenze di miscelazione tra combustibile e comburente, il che genera condizioni di reazione non uniformi all'interno dei reattori con una inevitabile scadenza dell'efficienza. Inoltre, un tale impiego è caratterizzato da emissioni inquinanti macro e micro, sia in termini di polveri fini e ultrafini e metalli pesanti (mercurio), che di emissioni di CO₂, davvero rilevanti rispetto alle altre due fonti fossili considerate.

Proprio in riferimento alla CO₂, il processo di combustione del carbone è particolarmente sensibile al suo rilascio perché tale combustibile è ricco di carbonio. La formula della reazione stechiometrica di combustione degli idrocarburi, di seguito riportata, pone in evidenza la relazione tra queste due specie chimiche nel processo suddetto:



Si nota, infatti, come il numero di moli di CO₂ prodotte dipende direttamente dal numero di atomi di carbonio nel combustibile. Tanto più è alto il rapporto tra atomi di carbonio e di idrogeno all'interno dell'idrocarburo considerato, tante più moli di anidride carbonica verranno rilasciate (a parità di consumo ovviamente).

Il metano presenta un basso valore di tale rapporto (CH₄ ⇒ un atomo di C ogni quattro atomi di H, cioè un rapporto di 1:4), per cui rappresenta un idrocarburo più pregiato del carbone che è caratterizzato da un valori di 2:1.

Il seguente grafico riporta la produzione di CO₂ legata ai combustibili fossili menzionati, dove appare evidente tale caratteristica.

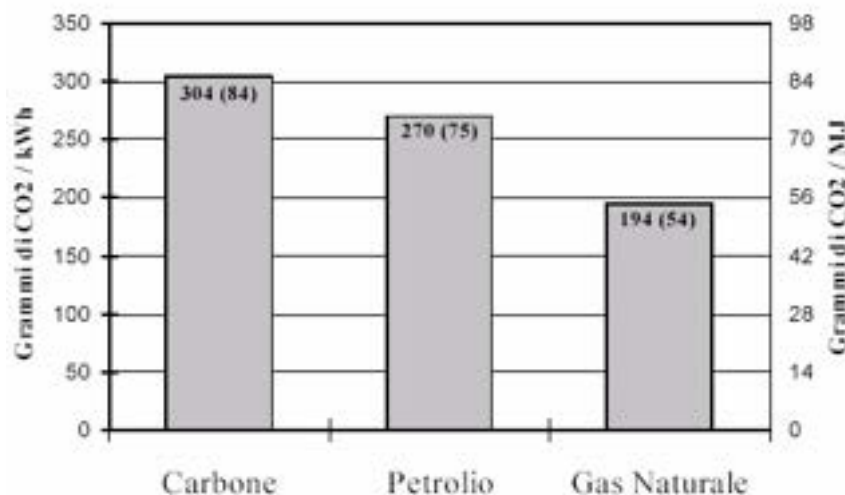


Grafico 1.1 Produzione di CO₂ da combustione di Carbone, Petrolio e Gas naturale

A fronte di tutto questo, però, bisogna riconoscere al carbone altri indiscutibili pregi, come la facilità e la sicurezza nel trasporto e nello stoccaggio, ed anche l'affidabilità dovuta ad un costo competitivo, sicuramente meno soggetto ad equilibri di natura geopolitica.

D'altro canto risulta di più difficile impatto sociale sulle singole comunità di popolazioni proprio per l'impatto ambientale.

Sullo scenario energetico mondiale ormai da diverso tempo si parla di un utilizzo "pulito" del carbone in riferimento ad una serie di tecnologie dall'acronimo Clean Coal Technologies, le quali sono caratterizzate da basse emissioni inquinanti in grado di rendere tale combustibile competitivo ad altre soluzioni.

Prima di passare alla descrizione di tali tecnologie si riporta che negli ultimi anni hanno acquistato un certo interesse anche una serie di processi innovativi con l'obiettivo di ricavare, a partire da carbone, dei combustibili liquidi per la trazione e altri prodotti chimici a costi competitivi con gli analoghi prodotti derivati dal petrolio.

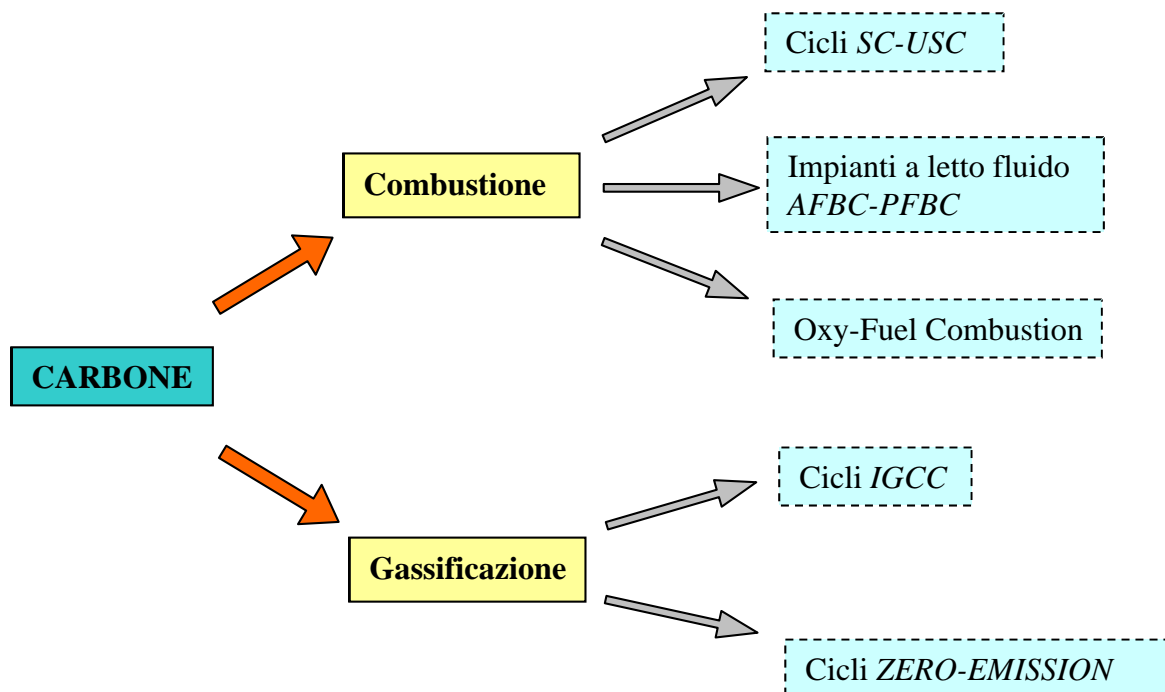
1.2 Impiego del carbone pulito: classificazione delle tipologie d'impianto.

Le principali tipologie d'impianto che rientrano di tipo Clean Coal sono le seguenti:

- a) impianti termoelettrici supercritici (SC) e ultra supercritici (USC);

- b) impianti a letto fluido AFBC e PFBC;
- c) impianti IGCC (Integrated Gasification Combined Cycles);
- d) impianti a oxy-combustione;
- e) impianti di gassificazione del carbone con sequestrazione (separazione + stoccaggio definitivo) della CO₂ (esempio: impianto ZECOMIX proposto dall'ENEA), cioè impianti a “zero emission”.

Nella sostanza tali cicli prevedono l'utilizzo diretto del carbone in impianti a cicli termodinamici ad alto rendimento, o la gassificazione dello stesso, e l'utilizzo del syngas prodotto come vettore energetico.



1.2.1 Combustione del carbone

1.2.1.1 Impianti termoelettrici supercritici (SC) ed ultra supercritici (USC)

Gli impianti a vapore avanzati adottano valori di pressione e temperatura maggiori di quelli relativi al punto critico dell'acqua. Tali impianti furono realizzati agli inizi degli anni Sessanta ed operavano a pressioni di circa 240-250 bar, vale a dire di poco superiore a quella critica.

A fronte di un aumento dell'efficienza si verificò l'insorgere di problematiche di natura tecnica ed economica che portarono nei decenni successivi ad un abbandono di tali tipologie d'impianto. Tuttavia, a causa delle sempre più pressanti richieste in termini di abbattimento delle reazioni e dello sviluppo dei materiali, sono stati messi a punto impianti operanti a pressioni molto elevate, fino a 320 bar a 600 °C, che raggiungono rendimenti pari al 45-47% anche in presenza di sistemi per l'abbattimento delle emissioni inquinanti. Essi vengono individuati dalla sigla USC (Ultra Supercritici).

Le prospettive per tali impianti prevedono rendimenti attorno al 50% utilizzando leghe a base di nichel per la realizzazione dei componenti soggetti alle temperature maggiori (che verrebbero incrementate fino a 700°C). L'Unione Europea ha di recente finanziato un progetto per lo sviluppo di impianti ultra supercritici a polverino di carbone denominato AD700 (Advanced 700°C Pulverized Coal-Fired Power Plant) e si propone di incrementare la temperatura massima del ciclo fino a 700°C e la pressione a 375 bar, con un corrispondente aumento dell'efficienza dell'impianto (di taglia commerciale compresa tra 400 e 1000 MWe) fino al 50÷55%.

1.2.1.2 Impianti a letto fluido

AFBC (Atmospheric Fluidized Bed Combustor)

La combustione in letto fluido consiste nel bruciare il carbone ridotto in pezzatura ridottissima (diametri di pochi millimetri) all'interno di un letto reso fluido dall'aria comburente. Il letto di particelle solide contiene, oltre al carbone, un materiale inerte (di solito sabbia silicea) che favorisce l'uniformità del letto stesso, e calcare, il quale dà luogo a fenomeni di calcinazione che liberano CaO in grado di reagire con lo zolfo formando gesso. Si può giungere a catturare circa il 90% dello zolfo contenuto nel carbone se si opera con eccessi di calcare, anche se i sistemi di abbattimento delle polveri dovranno essere più sofisticati..

Le condizioni di mescolamento e di uniformità della temperatura nel letto risultano decisamente ottimizzate, il che genera un aumento nell'efficienza della combustione stessa. E' possibile pensare, in tal modo, all'utilizzo di combustibili solidi difficili da bruciare come il carbone, le ligniti e i Rifiuti Solidi Urbani.

I reattori AFBC operano a pressione ambiente e sono caratterizzati da temperature relativamente contenute (800°C), il che contrasta la formazione di NO_x termici, rendendo tali impianti molto interessanti sotto il profilo delle prestazioni ambientali.

Il calore prodotto alimenta un ciclo a vapore attraverso dei fasci tubieri immersi nel letto stesso. Attraverso la portata di acqua si controlla la temperatura del letto.

Il principio alla base è quello di utilizzare tale aria per bruciare il polverino di carbone in un reattore che trasferisce la maggior parte del calore sviluppato ad un ciclo a vapore sottoposto. I fumi ad alta pressione, invece, vengono prima depolverizzati mediante un ciclone ad alta temperatura, e poi fatti espandere nella turbina del turbogas. All'uscita si attua un ulteriore recupero di calore attraverso economizzatori del gruppo a vapore sottoposto.

Si riporta di seguito uno schema semplificato di tali tipi di cicli.

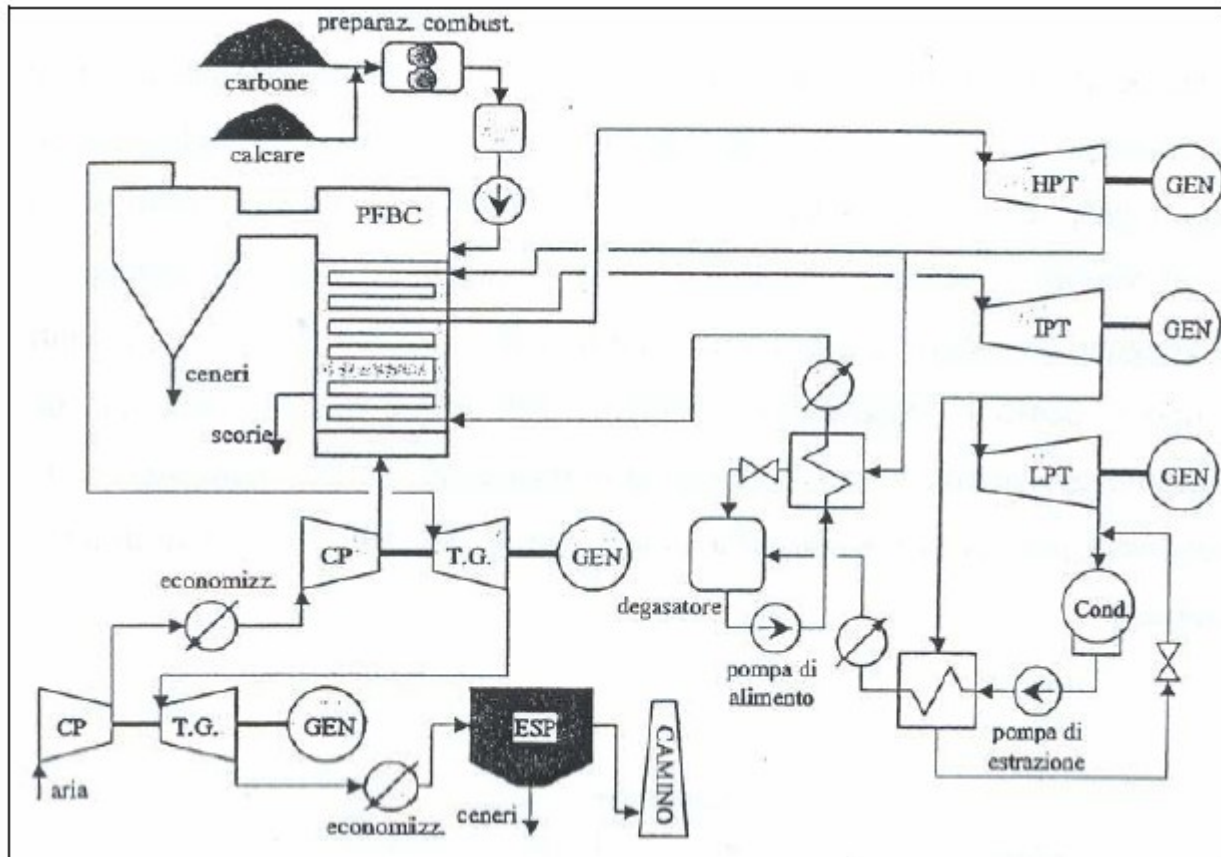


Figura 2.2 Layout di un impianto a polverino di carbone del tipo PFBC

Uno dei problemi correlati a tali tipi di impianti è il limite alla temperatura dei gas caldi dettato dalle condizioni del letto. Questo potrebbe creare problemi alla turbina.

Tuttavia, essendo le temperature sviluppate in questi impianti (900°C) inferiori a quelle degli impianti convenzionali, risultano anche in questo caso contenute le emissioni di NO_x .

Le tecniche per l'abbattimento dei composti solforati sono le stesse descritte al paragrafo precedente, cioè impiegando calcare nel letto.

Anche in questo caso si ritrovano tipologie a letto bollente e circolante.

a) Oxy-combustion MILD

La tecnica di combustione MILD (Moderate and Intense Low oxygen Dilution) consiste in una combustione senza fiamma particolarmente stabile, con bassissime emissioni inquinanti ed elevata efficienza che comporta risparmio di combustibile e quindi minori emissioni di anidride carbonica.

La oxy-combustion MILD consiste nella possibilità di bruciare il combustibile con elevata quantità di ossigeno ricreando le condizioni di combustione senza fiamma. Questo avviene grazie a forti ricircoli dei gas combusti (pari a 3-4 volte il combustibile fresco), ottenendo un effluente gassoso costituito essenzialmente di vapore (80% circa) ed anidride carbonica. Esso risulta invece particolarmente povero di polveri e di NO_x.

La natura della sua composizione rende molto semplice il processo di separazione della CO₂, attraverso condensazione del vapore.

1.2.2 Gassificazione del carbone

a) Impianti di gassificazione a ciclo combinato (Integrated Gasification Combined Cycle)

Questa tipologia di impianti si basa sull'integrazione di una sezione di gassificazione del carbone per la produzione di un combustibile gassoso di sintesi (*syngas*), che alimenta la camera di combustione di un turbogas all'interno di un ciclo combinato.

E' una tecnologia caratterizzata da elevati rendimenti d'impianto (45% circa) e da contenute emissioni inquinanti rispetto ad altre tecnologie come quella degli impianti a polverino di carbone.

La tecnica della gassificazione (spiegata più avanti), attraverso i processi di pulizia del gas di sintesi prodotto, consente di utilizzare anche carboni particolarmente ricchi di zolfo oppure prodotti di scarto di processi di raffinazione (combustibili a basso costo).

Una forte penalizzazione che caratterizza gli impianti IGCC è dovuta dall'utilizzo di ossigeno per il processo di gassificazione che arriva ad assorbire il 10% della potenza generata.

Si riporta un possibile schema di tali impianti.

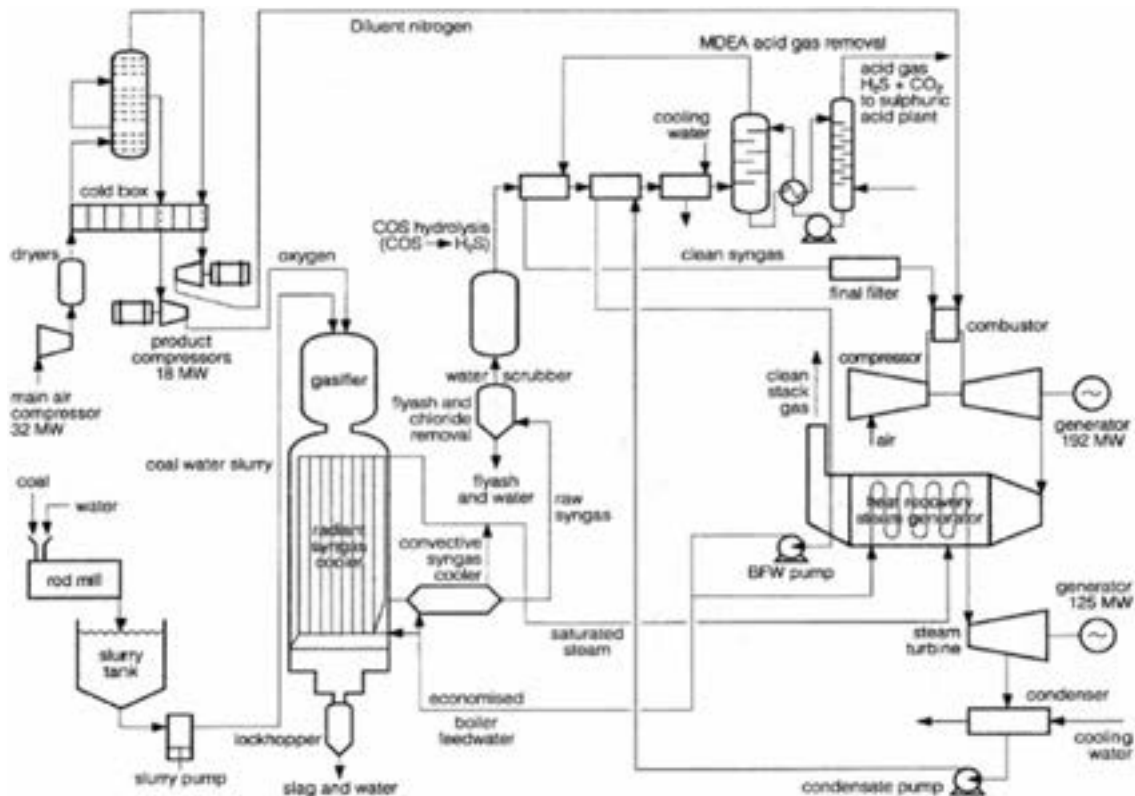


Figura 1.2 Layout di un impianto IGCC

Importante ai fini del funzionamento è il trattamento del syngas grezzo a valle del gassificatore che è inevitabile per il suo impiego nel turbogas. A tal scopo si rende necessario l'impiego di tecniche di abbattimento delle polveri trascinate. Questo migliora sia le qualità del combustibile che le performance ambientali, anche se, ovviamente, rappresenta una spesa per il bilancio complessivo dell'impianto stesso.

Possono essere adottate metodologie di abbattimento della CO_2 a monte della sezione di potenza, attraverso tecniche di assorbimento o tramite membrane selettive, ma questo genera uno scadimento delle prestazioni globali. In ogni caso tali tecniche aprono la strada allo studio di tipologie di impianti ad emissioni nulle per cui gli IGCC rappresentano un buon punto di partenza. Inoltre gli sviluppi futuri sulle turbine dei turbogas prevedono di raggiungere prestazioni con rendimenti attorno al 56%.

b) Tecnologie "Zero Emissions" e "Carbon Capture and Storage"

Si tratta di una tecnologia basata sulla gassificazione del carbone associata a processi di separazione e stoccaggio dell'anidride carbonica dal syngas per la produzione di Idrogeno. Come sarà messo in evidenza nei prossimi capitoli si parla di processi ad emissioni "ZERO" in quanto si sfrutta la combustione d'Idrogeno con ossigeno, il che rende teoricamente nulle le emissioni.

Si analizza nel paragrafo successivo la tecnica di gassificazione del carbone e dei relativi processi industriali che la impiegano.

1.3 Gassificazione

La tecnica di gassificazione del carbone è conosciuta sin dal diciannovesimo secolo, ma negli ultimi anni è stata al centro di particolari studi per produzione di potenza.

La gassificazione, in linea generale, consiste in un processo in cui il combustibile, in presenza di ossigeno o più raramente aria, e vapore libera una corrente gassosa costituita in prevalenza da Idrogeno, Monossido di Carbonio, Metano, Anidride Carbonica ed Acqua (allo stato vapore).

Il principio su cui si fonda è la conversione del contenuto energetico del combustibile impiegato in energia chimica di una corrente gassosa che viene liberata a seguito di reazione con un agente “gassificante”. Quest’ ultimo potrà essere una miscela di ossigeno e vapore (gassificazione tradizionale) o Idrogeno e vapore (Idrogassificazione). In ogni caso una parte contenuta di energia associata al combustibile sarà impiegata per la produzione di calore necessario al processo.

Il gas ottenuto dal processo prende il nome di *Syngas* (o gas di sintesi).

Nella gassificazione tradizionale, come meglio sarà spiegato nei capitoli successivi, i valori delle portate di ossigeno determinano il grado di conversione energetica a favore del contenuto chimico del syngas (sfruttabile) o del suo contenuto termico. L’ossigeno, infatti, reagendo con il carbonio contenuto nel carbone sviluppa il calore necessario al processo stesso.

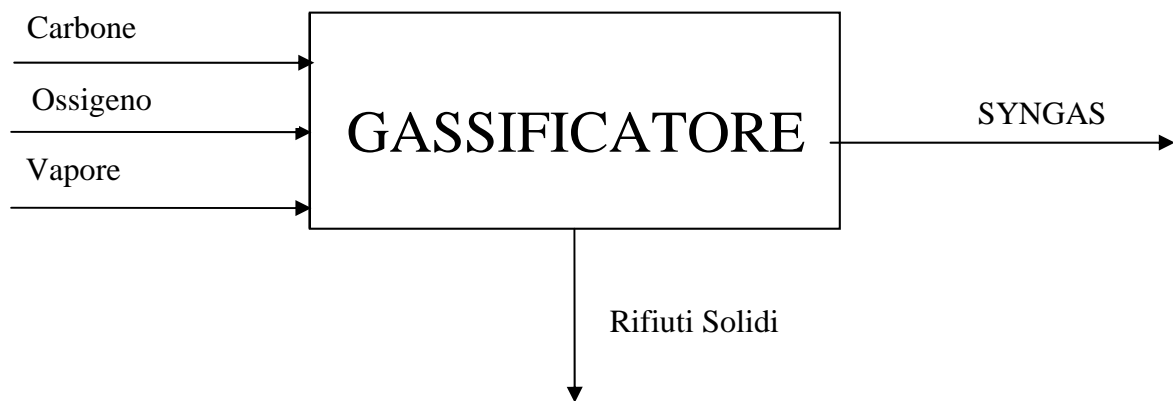
Il vapore svolge invece un ruolo determinante nel controllo della temperatura del processo e costituisce il principale apporto di idrogeno al processo.

Il carbone all’interno del reattore subisce una serie di trasformazioni. Alle basse temperature, circa 200–300 °C, si libera dell’umidità e delle sostanze gassose volatili formando il cosiddetto *gas di pirolisi*, costituito in prevalenza da idrocarburi a bassa massa molecolare. Per temperature superiori, tra 300–500 °C, si ha la liberazione di fenoli e soprattutto del TAR (*Topping Atmospheric Residue*), una miscela liquida di idrocarburi pesanti. Tutte queste sostanze si ritrovano per la maggior parte nel syngas stesso. Il residuo solido restante è denominato *char*; si tratta praticamente di carbonio puro ed una certa parte di ceneri.

Sia le sostanze liberate che il char subiscono il processo di gassificazione. Dal primo, la cui gassificazione avviene a temperature più elevate, si ha la liberazione di H₂, CO, CO₂ e CH₄; le sostanze gassose, invece, reagiscono già a temperature inferiori attraverso il processo di *cracking*, che consiste nella rottura dei legami chimici a cui segue liberazione di H₂, CO e CH₄. In uscita dal

reattore il syngas, ricco dei composti gassosi liberati dal processo subirà tecniche di depurazione dagli inquinanti (polveri, CO₂, SO_x, NO_x, etc).

Lo scarto del processo è costituito da un rifiuto solido costituito dalle ceneri, le quali, se portate a temperature oltre i 1200 °C possono fondere per poi coalescere durante il raffreddamento, formando un agglomerato detto “slag” facilmente smaltibile.



Si riportano di seguito le principali reazioni che hanno luogo nel processo.

Composti organici ↔ TAR + char + gas	pirolisi
Composti minerali ↔ ceneri	
$C + O_2 \leftrightarrow CO_2 - \Delta H$	ossidazione totale
$C + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO - \Delta H$	ossidazione parziale
$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 + \Delta H$	gassificazione
$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + \Delta H$	idrogassificazione
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 - \Delta H$	shift conversion
$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O - \Delta H$	metanazione
$C_nH_m + (2n-m)/2 H_2 \leftrightarrow nCH_4 - \Delta H$	hydrocracking
$C_nH_m + nH_2O \leftrightarrow nCO + (n+m)/2 H_2 + \Delta H$	gassificazione gas di pirolisi

Tabella 1.1 Principali Reazioni del processo di Gassificazione

Il principio di una buona gassificazione, qualunque sia il combustibile adottato, è rappresentato dal grado di conversione dell'energia chimica in ingresso in energia chimica del syngas, che può essere

bruciato, come avviene ad esempio negli impianti IGCC, oppure stoccato. Per fare questo è necessario operare in un ambiente povero d'ossigeno, evitando in tal modo di favorire la reazione di combustione a scapito di quella di gassificazione.

Il calore liberato dalla combustione parziale dell'ossigeno, necessaria al processo stesso, rappresenta perlopiù il 25–30% del calore sviluppato durante la reazione di combustione totale; il rimanente valore viene convertito in potere calorifico del syngas.

Tra le reazioni che caratterizzano il processo, quelle di gassificazione sono ovviamente le più importanti, ma anche la reazione di *shift*, favorita alle alte temperature (700-800 °C circa) è rilevante, in quanto libera idrogeno.

Per quel che riguarda le altre, esse dipendono della tipologia di reattore utilizzata. La reazione di metanazione, come sarà spiegato in seguito, diviene rilevante solo in reattori a bassa temperatura, come ad esempio alcuni tipi di gassificatori a letto fisso.

Vanno inoltre considerate una serie di reazioni secondarie a cui prendono parte elementi come lo zolfo e l'azoto (quest'ultimo soprattutto quando si utilizza aria come ossidante). In particolar modo lo zolfo, in atmosfera povera di ossigeno reagisce con l'idrogeno formando solfuro di idrogeno (H_2S), mentre l'azoto si ritrova prevalentemente in forma molecolare (N_2) o ammoniaca (NH_3). Rilevante, soprattutto ai fini del funzionamento della sezione di potenza (il syngas può essere bruciato e i fumi inviati ad una turbina), può essere la presenza di TAR e particolato, per cui a valle del reattore si provvede alla rimozione di tali "inquinanti" ad esempio con dei cicloni, scambiatori di calore, etc.

Parametri indicativi delle prestazioni della gassificazione possono essere rappresentati dai rapporti tra le portate di ossigeno e vapore e la portata di combustibile.

1.4 Classificazione dei processi di gassificazione

Tra i vari criteri utilizzabili per la classificazione dei processi di gassificazione il più usato è quello della classificazione secondo l'assetto fluidodinamico, cioè secondo la modalità con cui combustibile e fluido gassificante attraversano il reattore. Si distinguono essenzialmente tre tipologie di gassificatori:

1. Gassificatori a letto fisso o mobile;
2. Gassificatori a letto fluido;
3. Gassificatori a letto trascinato;

1.4.1 Gassificatori a letto fisso o mobile

In questa tipologia di reattori il carbone viene immesso dalla parte alta del reattore e disposto sopra una griglia che può essere “fissa” (*fixed bed gasifier*) o “mobile” (*moving bed gasifier*). In quest'ultimo caso, la griglia si muove lungo il reattore dall'alto verso il basso. Dalla parte bassa, invece, viene immessa la corrente di fluido gassificante (ossigeno e vapore). Tra il solido ed il gas vi è quindi uno scambio termico in controcorrente.

Il carbone subisce inizialmente un preriscaldamento nella parte alta del gassificatore ad opera del syngas che sta per abbandonare il reattore. In tal modo si libera delle sostanze volatili. Nella parte centrale avvengono le reazioni di combustione e gassificazione, per cui si raggiungono le temperature più elevate. Nella parte bassa, invece, le ceneri cedono calore con al fluido gassificante preriscaldandolo; la griglia, inoltre, provvede allo smaltimento delle ceneri delle ceneri stesse. In sostanza il letto solido risulta stratificato per quel che riguarda le temperature e le reazioni chimiche.

Il processo è caratterizzato da un'elevata efficienza di scambio termico tra carbone e syngas, per cui non sono richieste alte portate di ossigeno. Le temperature tipiche di tale processo si aggirano tra 370–600 °C, condizione questa che favorisce la metanazione, per cui il syngas risulta ricco di metano e povero di idrogeno e monossido di carbonio.

La corrente di syngas uscente è povera di composti carboniosi e polveri, mentre è ricca di idrocarburi gassosi. In ogni caso è necessario effettuare un lavaggio del syngas dalle polveri e dal TAR, i quali poi vengono poi ricircolati nel letto.

Questi tipi di reattori si rivelano in genere adatti a tutti i tipi di carboni, in particolar modo quelli bituminosi. Sono però caratterizzati da potenzialità ridotte per gli eccessivi tempi di permanenza del combustibile nel reattore (da una a tre ore).

Si ricordano alcuni esempi di tali gassificatori come il gassificatore LURGI ed il BRITISH GAS-LURGI

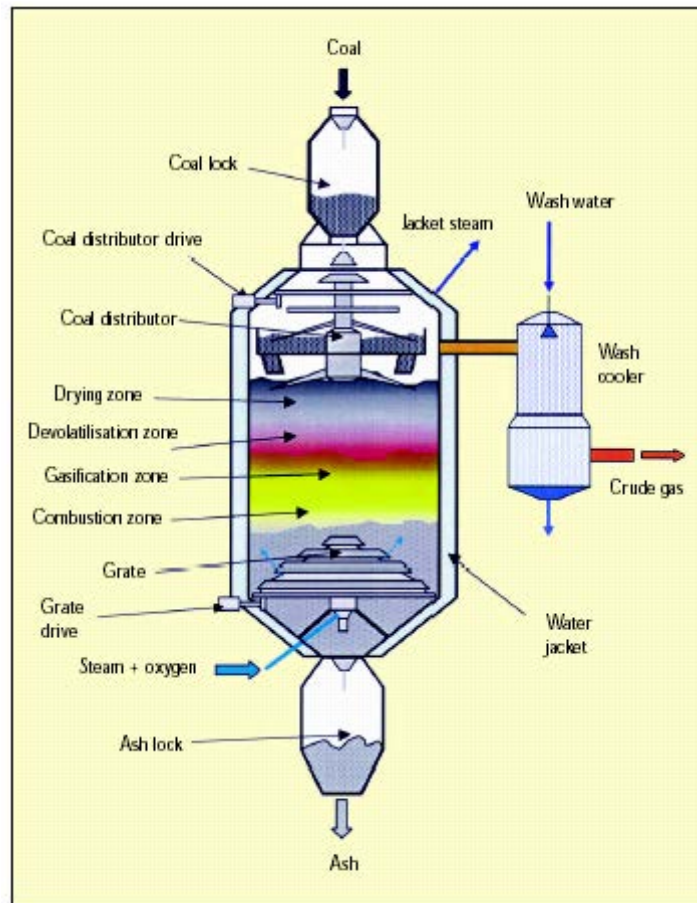


Figura 1.3 Gassificatore LURGI

1.4.2 Gassificatori a letto fluido

Questa tipologia di reattori è caratterizzata dall'immissione del carbone in pezzatura molto fine (si possono raggiungere diametri dell'ordine di decimi di millimetro) insieme ad un inerte che può essere sabbia silicea. Le condizioni di mescolamento del letto, particolarmente omogeneo, favoriscono una distribuzione uniforme della temperatura, per cui non si verifica la stratificazione vista nel caso precedente. I valori indicativi di tale grandezza sono circa 700–800°C (non molto elevate). L'alimentazione può avvenire sia a secco che mediante trasporto con acqua (*slurry*). In genere bisogna evitare la fusione delle ceneri perché il miscelamento del letto potrebbe risentirne. Il consumo di ossidante è contenuto, ma si rende necessaria una sezione di preparazione del combustibile che deve essere finemente macinato, oltre ad un sofisticato apparato per la cattura e la ricircolazione delle polveri trascinate (costituite in prevalenza da sabbia silicea).

Questo tipo di gassificatori è adatto a carboni molto reattivi e può impiegare sia ossigeno che aria come ossidante, anche se le caratteristiche del syngas ottenuto nei due casi, in termini soprattutto di potere calorifico, sono alquanto differenti. Il contenuto di metano è modesto, ma le potenzialità sono davvero notevoli grazie ai ridotti tempi di permanenza.

Tra i più importanti si ricordano il processo Winkler, High Temperature Winkler (HTW) ed il processo Westinghouse.

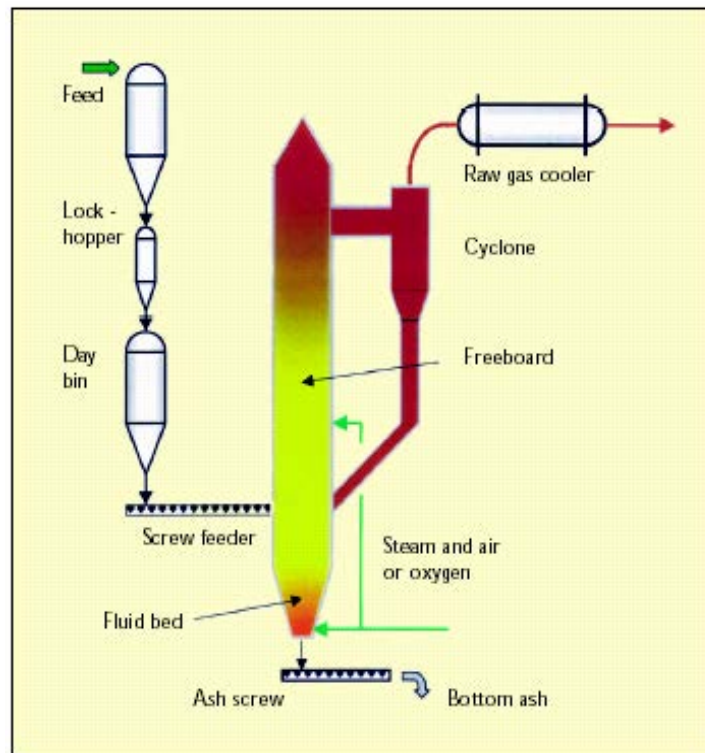


Figura 1.4 Gassificatore HTW

1.4.3 Gassificatori a letto trascinato

I gassificatori a letto trascinato rappresentano sostanzialmente dei combustori che lavorano in difetto di ossigeno. La caratteristica principale è dunque la temperatura d'esercizio molto elevata (1200-1600 °C), dovuta in larga parte a cinetiche di reazioni molto veloci.

Possono essere trattati tutti i tipi di combustibili, sia allo stato solido, purché finemente polverizzati, sia allo stato liquido (slurry). Essi vengono immessi nel reattore in equicorrente con il fluido gassificante (azione di trascinamento), il quale presenta concentrazioni di vapore inferiori a quelle degli altri due concorrenti. Tale apporto può essere ulteriormente ridotto nel caso di immissione di slurry, perché l'acqua in questo contenuta, vaporizzando, fornisce parte del vapore necessario alla reazione. D'altra parte, però, sono necessarie ingenti portate di ossidante.

Il rifiuto solido è costituito da ceneri fuse, le quali vengono raffreddate in acqua dando vita ad un materiale vetroso che può essere riciclato o smaltito in discarica.

Il problema principale di tali reattori è costituito dallo smaltimento del calore del syngas stesso, fattore questo che comporta delle complicazioni strutturali, a fronte delle quali a volte si preferisce uno scadimento delle prestazioni disperdendo tale calore nell'ambiente.

Le alte temperature generano anche problemi di isolamento e di rapido deterioramento dei refrattari che rivestono l'interno del reattore.

Il syngas presenta alti valori del potere calorifico, in quanto è ricco di idrogeno e monossido di carbonio, mentre sono scarsi metano e idrocarburi pesanti.

Le potenzialità sono molto elevate rispetto alle altre due tipologie di gassificatori; le particelle hanno un tempo di permanenza di pochi secondi all'interno. Le pressioni di lavoro cadono in un range tra 30 e 80 bar.

Tra le più importanti tecnologie a riguardo si ricordano il processo Shell, il processo Texaco ed il processo Global E-Gas.

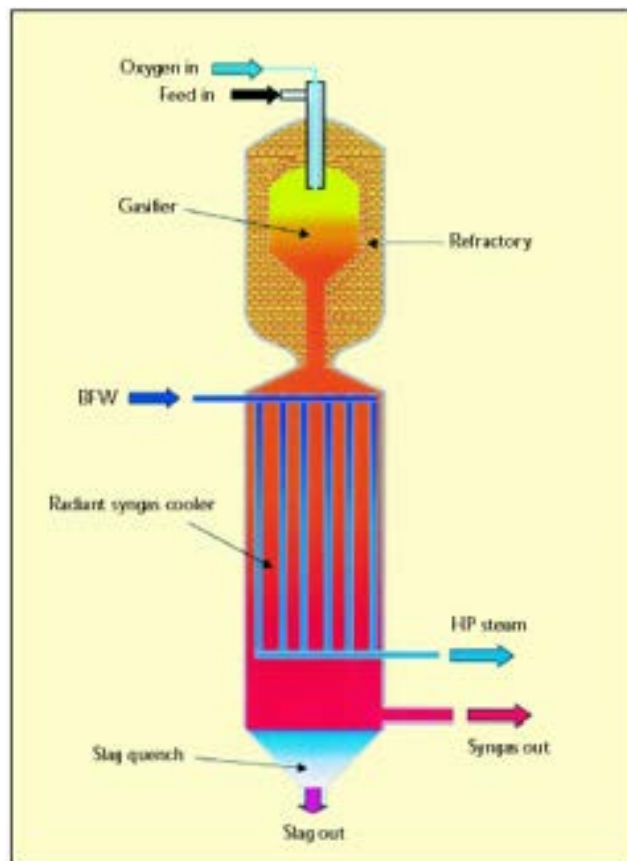


Figura 1.5 Gassificatore a letto trascinato TEXACO

1.4.4 Confronto tra le tre tipologie di gassificatori appena descritti.

Si riporta una tabella riassuntiva delle principali differenze tra tali tecnologie.

	Letto fisso	Letto Fluidico	Letto trascinato
Temperatura [°C]	370÷600	800÷1000	1200÷1600
Pressione [bar]	20÷25	20÷30	30÷80
Ossidante	ossigeno/aria	ossigeno/aria	ossigeno
Consumo ossidante	Basso	Medio	Alto
Granulometria combustibile [mm]	5÷10	1÷4	0.05÷0.1
Tempo di residenza combustibile	20÷30 min	5÷50 sec	1÷10 sec
Composizione syngas	Alta concentraz. di metano	Bassa concentraz. di metano	Alta concentraz. Di H ₂ e CO
Potere calorifico syngas	Alto	Medio/Alto	Alto

Tabella 1.2 Dati di confronto tra i diversi regimi di fluidizzazione del letto del gassificatore

Si nota che passando dal gassificatore a letto fisso agli altri due si ha una graduale diminuzione della granulometria del combustibile ed un aumento delle temperature di esercizio. Le potenzialità più elevate sono quelle del letto trascinato, che risulta anche il più semplice dei tre ma che presenta un elevato consumo di ossigeno, visto che non è previsto il funzionamento ad aria. Inoltre in tale tipologia si possono trattare anche materiali liquidi come il TAR da raffineria che sono combustibili a basso costo.

1.5 Tecnologie innovative di gassificazione.

Si menzionano di seguito alcune tecnologie di gassificazione che sono attualmente allo studio ma che ancora non hanno trovato applicazioni industriali. Alcune di esse, come l'idrogassificazione e la gassificazione sotterranea, sembrano davvero promettenti per futuri impieghi su grande scala [rif. Pettinau, Cocco].

1.5.1 Idrogassificazione

Tale processo consiste in una gassificazione del carbone per mezzo di un fluido a base di Idrogeno e Vapore, senza l'apporto di Ossigeno (gassificazione anaerobica). La reazione di idrogassificazione è favorita alle alte pressioni. Attualmente si stanno ricercando dei catalizzatori della reazione di idrogassificazione, tra cui interessanti sono quelli a base di potassio.

Il Syngas prodotto presenta un elevato potere calorifico, ed è particolarmente ricco di metano, per cui può essere impiegato in turbine a gas in luogo del gas naturale. Si parla infatti di Substitute

Natural Gas. Tale tecnologia è alla base dell'impianto ZECOMIX di riferimento per cui se ne parlerà più dettagliatamente in seguito.

1.5.2 Gassificazione sotterranea (Underground Coal Gasification).

Questo tipo di gassificazione consiste nella conversione dell'energia chimica contenuta nel carbone direttamente nelle profondità del sottosuolo, tramite immissione di ossigeno e vapore in pressione. Il syngas risalente in superficie può essere impiegato termicamente per applicazioni industriale, per produrre energia elettrica oppure idrogeno.

Questo processo ha riscosso un notevole impulso negli ultimi anni per la possibilità di sfruttamento delle risorse minerarie a grande profondità, inutilizzabili ai fini dell'estrazione.

Il syngas rilasciato è caratterizzato da valori elevati del potere calorifico (10.1 MJ/kg), presenta alte concentrazioni di idrogeno, monossido di carbonio e metano, con contenute concentrazioni di anidride carbonica composti di azoto. In ogni caso tali composti inquinanti non sono dissimili da quelli che si ritrovano nei comuni processi di gassificazione di superficie, per cui i sistemi di abbattimento impiegabili sono identici.

I composti a base di zolfo restano per la maggiorparte imprigionati nelle ceneri e non trascinati in superficie, così come le polveri. I composti a base di azoto possono essere separati ed utilizzati nell'industria chimica. Anche la CO₂ può essere catturata e stoccata nelle cavità ormai totalmente sfruttate del giacimento.

Si capisce, quindi, che la possibilità di sfruttare siti non destinabili all'estrazione e i notevoli pregi dal punto di vista delle prestazioni ambientali che tali impianti presentano ne fanno un oggetto di interesse da parte di diversi Paesi, tra cui Spagna, Regno Unito, Australia e Cina.

1.5.3 Gassificazione in bagno fuso

Questo genere di gassificazione prevede l'utilizzo di bagni fusi a base di metalli fusi, quale il ferro, o di sali fusi, come il carbonato di sodio e di potassio, all'interno del reattore di gassificazione.

Il calore rilasciato dalle elevate temperature del bagno fuso in circolazione favorisce le reazioni della gassificazione. La presenza di Sali funge da catalizzatore delle reazioni.

1.5.4 Gassificazione Solare

Questa tipologia di gassificazione impiega l'energia contenuta nella radiazione solare per produrre il calore necessario al processo di gassificazione. Tale energia è fornita all'interno del reattore tramite un fluido interposto elio o metallo fuso. Ad non vi sono state delle reali applicazioni di questa tecnologia.

1.5.5 Gassificazione Elettrotermica

Il calore necessario al processo in questione dovrebbe essere fornito tramite una corrente elettrica tra due elettrodi posti all'interno del letto. Anche di questa tipologia non si trovano applicazioni concrete.

1.5.6 Gassificazione Nucleare

In questa tipologia di gassificazione, l'apporto di calore sarebbe generato da un reattore nucleare raffreddato ad elio. Tale fluido dovrebbe trasferire il calore sottratto all'interno del reattore di gassificazione.

1.6 Conclusioni

In questo capitolo è stata affrontata nel dettaglio il processo della gassificazione del carbone, descrivendo le reazioni chimiche che la caratterizzano, i fenomeni subiti dalle particelle di carbone alle diverse temperature all'interno dei reattori e le tipologie di reattori stessi in base ai regimi di fluidizzazione dei letti al loro interno. Inoltre si è fatto cenno di alcune tecniche innovative, come l'Idrogassificazione e la gassificazione sotterranea che si prestano ad interessanti sviluppi.

La gassificazione troverà sempre maggiore impiego in aree ricche di carbone come il Nord America e la Cina, mentre in Europa sarà contrastato dall'utilizzo del gas naturale.

Tuttavia gli obiettivi energetici in termine di riduzione delle emissioni inquinanti che la Comunità Europea sta fissando, la porranno sempre più al centro dell'interesse da parte di quei Paesi che impiegano molto il carbone come risorsa primaria.

I pregi principali di tale processo sono sicuramente l'alta efficienza e le buone prestazioni ambientali, a fronte di un alto costo capitale e bassa affidabilità. La ricerca comunque continua a fornire risultati incoraggianti sia attraverso lo studio dei meccanismi e delle cinetiche di reazione, con il fine di poter impiegare diversi tipi di carbone (incrementando quindi la flessibilità del processo), sia attraverso studi sull'integrazione di diversi componenti ai fini di progettazioni di impianti di potenza complessi.

Come verrà illustrato di seguito essa è soprattutto alla base di studi su cicli termodinamici innovativi impieganti idrogeno, definiti ad emissioni nulle, fattore questo che la rende di ulteriore interesse.

2 Tecnologie innovative per la co-produzione di Energia Elettrica ed Idrogeno da Carbone: Impianto Zecomix.

2.1 Premessa

In un'ottica di utilizzo di un combustibile fossile come il carbone in sistemi ad alta efficienza ed emissioni inquinanti nulle, è stata fondata ZECA Corporation (Zero Emission Coal Alliance) a seguito di accordo tra organi governativi, istituti di ricerca e settori dell'industria canadesi e statunitensi.

Tale collaborazione ha portato alla messa a punto di una tecnologia per la produzione di energia elettrica, denominata ZEC, che prevede l'utilizzo di celle a combustibile a ossidi solidi (Solid Oxide Fuel Cell) per bruciare idrogeno prodotto da "idrogassificazione" di carbone.

I sistemi impiegati per l'abbattimento dell'anidride carbonica e degli altri inquinanti contenuti nel syngas prima del suo ingresso nella sezione di potenza, rivestono notevole importanza nel processo ZEC. Tali trattamenti si rendono indispensabili ai fini di utilizzo stesso della cella, per evitarne da un lato il deterioramento, dall'altro aumentarne l'efficienza di conversione energetica. Inoltre si ottengono performance migliori dal punto di vista dell'inquinamento ambientale.

L'intero processo è caratterizzato da un'efficienza di circa il 70%. Gli aspetti più innovativi sono rappresentati dall'idrogassificazione e dall'utilizzo delle celle a combustibile. La cattura della CO₂ avviene grazie all'impiego di ossido di calcio attraverso un meccanismo di assorbimento abbastanza noto.

Tuttavia i costi economici della tecnologia delle celle a combustibile sono ancora troppo elevati e tali da far risultare proibitivo, per ora, un impiego su scala industriale. Questo lascia supporre che nel prossimo futuro saranno ancora impiegate le tradizionali macchine termiche per la produzione di energia elettrica.

In base a tali valutazioni è nato il progetto ZECOMIX (Zero Emission COal MIXed technology) da una proposta dell'Ente Nazionale per le nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente (ENEA), all'interno di un programma triennale sull'idrogeno finanziato dal governo (PNP del MIUR).

Tale progetto adotta una tecnologia di concezione simile a quella proposta dal progetto ZEC per la sezione chimica di produzione e trattamento di syngas ad alto contenuto d'idrogeno, ma implementa nella sezione di potenza una tecnologia di cicli termodinamici avanzati, dall'acronimo ZECOTECH (Zero Emission COmbustion TECHnology). Questa consiste in un ciclo combinato in cui si utilizza vapore sia nel gruppo di testa che in quello rigenerativo. Il vapore, infatti, è prodotto direttamente dalla combustione di idrogeno con ossigeno. L'inevitabile necessità di moderare le

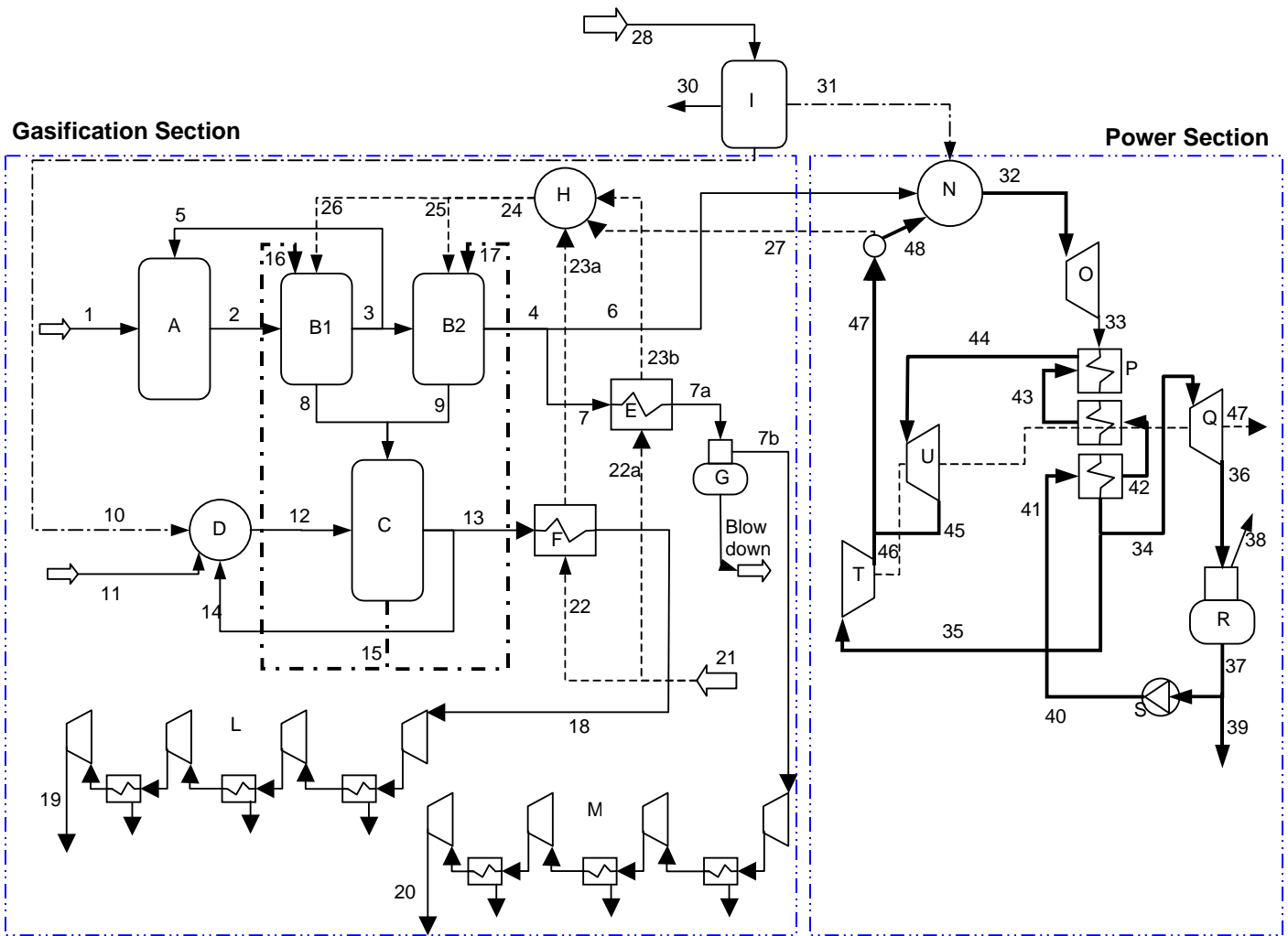
temperature, che possono raggiungere valori anche di 150°C superiori a quelle normalmente ottenute nei turbogas convenzionali, comporta l'immissione in camera di combustione di vapore prelevato direttamente a valle della turbina. Si parla in tali casi di cicli a vapore a combustione interna.

L'impianto risulta così formato da due sezioni principali:

1. una sezione di produzione di syngas ad alto contenuto di Idrogeno attraverso un processo di idrogassificazione affiancato da un'unità per la cattura e la separazione dell'anidride carbonica contenuta nel syngas stesso. Tale unità opera attraverso un sorbente solido a base di ossido di calcio;
2. una sezione di potenza con tecnologia ZECOTECH per la produzione di energia elettrica, che inoltre alimenta la sezione chimica con le portate di vapore necessarie ai diversi processi;

Vi è in realtà una terza sezione ASU (Air Separation Unit) per la produzione dell'ossigeno per la produzione di ossigeno e i dispositivi per lo stoccaggio di CO₂ e syngas.

Si riporta di seguito una schematizzazione fornita da ENEA dell'impianto ZECOMIX.



Component description

A= Hydro-Gasifier; B1: 1st Stage Decarbonator (714°C, 30 Bar); B2: 2nd Stage Decarbonator (600°C, 30 Bar); C: Calciner (1 Bar, 950°C), D: Coal Oxy-Combustion Chamber; E: Syngas Cooler, F: CO₂ Cooler; G: Syngas Condenser; H: Steam Splitting; I: Asu (Air Separation Unit); L: CO₂ Compressor Unit; M: H₂ Compressor Unit; N: H₂ Combustion Chamber; O: High Temperature Steam Turbine (Htt); P: Heat Recovery Boiler; Q: Low Pressure Steam Turbine; R: Condenser; S: Pump; T: Steam Compressor; U: High Pressure Turbine;

Flow description

1: Slurry; 4: syngas (H₂ 40%, H₂O 60% mf); 5: syngas feeding the hydro-gasification process; 8-9: CaCO₃; 10: O₂ stream; 11: Coal feeding the CaO regeneration process; 13: CO₂; 14: recycled CO₂; 16-17: Regenerated CaO; 18: cooled CO₂; 19: CO₂ for storage (60 bar); 20: H₂ for storage (245 bar); 21: Water; 23: steam (30 bar, 350 °C); 27: Steam from power plant (30 bar, 350°C); 28: Air; 30: N₂ discharged; 31: O₂ to the power plant combustion chamber; 32: high temperature steam (30 bar, 1300°C); 33: Steam out of the HTT (1 bar, 694°C); 34-35 Steam out of the HRSG (1 bar, 110°C); 36: Steam (0.2 bar, 60°C); 44 Steam produced (170 bar, 590°C); 45: steam out of the High pressure turbine (30 bar, 330°C); 46: steam out of the compressor (30 bar, 623°C); 48: steam into the combustion chamber (30 bar, 621°C)

Figura 2.1. Layout Impianto ZECOMIX di riferimento

2.2 Sezione di produzione syngas

La sezione di produzione del syngas si compone di due sottosistemi principali:

1. *sottosistema di gassificazione;*
2. *sottosistema di cattura e separazione della CO₂;*

A questi vanno aggiunti i sistemi per la pulizia del syngas, scambiatori di calore a recupero, sistemi per lo stoccaggio di anidride carbonica e syngas.

Si analizzano di seguito i due principali sottosistemi riportati.

2.2.1 Sottosistema di Gassificazione

Tale sottosistema impiega carbone misto ad acqua (*slurry*) in un processo di Idrogassificazione. Esso consiste essenzialmente in una gassificazione anaerobica ad opera di Idrogeno. Le reazioni principali che riguardano il processo sono le seguenti:

$C_{(s)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH_{4(g)}$ ($\Delta H_{298} = -90 \text{ kJ/mol}$)	Idrogassificazione
$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow H_{2(g)} + CO_{(g)}$ ($\Delta H_{298} = 131.6 \text{ kJ/mol}$)	Gassificazione
$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ ($\Delta H_{298} = -41.2 \text{ kJ/kmol}$)	Shift

Tabella 2.1 Reazioni del processo di Idrogassificazione

Come si può notare la reazione di gassificazione necessita di calore che viene fornito dalle altre due, soprattutto dall'Idrogassificazione. Quest'ultima è favorita da alte pressioni, in quanto caratterizzata da riduzione del numero di moli in fase gassosa, e da temperature relativamente contenute. Tuttavia esigenze di tipo cinetico suggeriscono di adottare temperature non inferiori a 750°C. L'assenza di ossigeno (utilizzato nella gassificazione convenzionale) evita di trasformare parte del contenuto chimico del carbone in energia termica attraverso reazioni di ossidazione.

Nell'impianto ZECOMIX il carbone, opportunamente polverizzato, viene immesso nel reattore, come già detto, sottoforma di slurry, cioè trascinato da una corrente di acqua caratterizzata da un rapporto massico 3:1.

L'idrogeno richiesto dal processo proviene da un ricircolo di gas a valle del primo reattore per la cattura della CO₂ (decarbonatore), perciò è prodotto all'interno dell'impianto stesso.

Il valore di pressione a cui opera l'idrogassificatore è di 30 bar, stesso valore della pressione in ingresso alla turbina ad alta temperatura nella sezione di potenza. Tuttavia studi recenti sulle cinetiche dell'idrogassificazione suggeriscono di poter adottare valori ancora superiori per la pressione.

Il syngas in uscita dall'idrogassificatore, depurato dai composti a base di zolfo, grazie all'impiego di contenute dosi di CaO, e dalle polveri, è convogliato verso il primo Decarbonatore.

2.2.2 Sottosistema per la cattura e la separazione della CO₂

La sezione chimica dell'impianto è dotata di un sistema per la rimozione del contenuto di carbonio dal syngas mediante impiego di ossido di calcio. L'azione di sequestro risulta frazionata in due reattori; questo perché a valle del primo viene prelevato syngas da destinare al gassificatore, il quale deve avere un opportuno rapporto di moli tra H₂ e H₂O, al fine di favorire la reazione di idrogassificazione. Le reazioni che hanno luogo nei decarbonatori sono le seguenti:

$CO_{2(g)} + CaO_{(s)} \Leftrightarrow CaCO_{3(s)}$;	$\Delta H_{298} = -183.4 \text{ kJ/mol}$	Reazione di cattura
$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \Leftrightarrow CO_{(g)} + 3H_2O_{(g)}$;	$\Delta H_{298} = 205.8 \text{ kJ/mol } CH_4$	Reforming
$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \Leftrightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$;	$\Delta H_{298} = 41.2 \text{ kJ/mol}$	Shift

Tabella 2.2 Reazioni del processo di Decarbonazione e Steam Reforming

Si nota che anche in questo caso vi è una combinazione di reazioni esotermiche ed endotermiche. L'azione dell'ossido di calcio da un lato provvede al sequestro dell'anidride carbonica, dall'altro fornisce il calore necessario al reforming del metano contenuto nel syngas. D'altro canto il sequestro della CO₂ nel sorbente solido genera uno spostamento verso destra degli equilibri delle altre reazioni, favorendo la resa d'idrogeno finale nella corrente di syngas uscente.

Il reforming risulta favorito da basse pressioni e da temperature elevate, 800°C circa, mentre la reazione di cattura da alte pressioni e temperature relativamente contenute. Il valore di 30 bar per la pressione costituisce anche un compromesso tra queste opposte esigenze, oltre che un fattore di semplificazione per l'interconnessione delle due macrosezioni dell'impianto. Non si riscontrano, invece, particolari accorgimenti da adottare a tal proposito per la reazione di shift.

Alla temperatura di circa 950°C l'equilibrio della reazione di cattura si inverte e si ha riconversione del carbonato di calcio in CaO e CO₂. Tale reazione è detta di Calcinazione. Essa viene sfruttata in un apposito reattore, detto appunto calcinatore, per rigenerare il sorbente solido e per poter, in questo modo, stoccare l'anidride carbonica che viene rilasciata dalle particelle solide. Si instaura in tal modo un flusso continuo di particelle solide tra i decarbonatori ed il calcinatore che costituiscono un "loop chimico" con l'effetto utile di separare l'anidride carbonica dal syngas e di liberarla in una corrente stoccabile. Il calore necessario alla calcinazione può essere fornito mediante combustione di carbone con ossigeno, impiegando l'anidride carbonica uscente dal calcinatore, previo raffreddamento, come moderatore di temperatura. Si può notare dallo schema

dell'impianto, come questo raffreddamento avvenga in uno scambiatore per la produzione di vapore che può alimentare, eventualmente, il decarbonatore.

Sono state studiate diverse configurazioni di accoppiamento tra decarbonatori e calcinatore; attualmente sembra che la vera complicazione sia il movimento di particelle solide tra reattori a pressioni diverse. Mentre, infatti, i decarbonatori operano a pressioni di 30 bar, il calcinatore lavora a pressione ambiente.

Sono state anche studiate diverse configurazioni d'impianto per il calcinatore in cui si confrontavano diversi sistemi per la produzione del calore necessario alla reazione, tra cui la possibilità di surriscaldare una corrente di anidride carbonica nella sezione di potenza per alimentare il reattore stesso, oppure tramite impiego di concentratori solari. La migliore soluzione allo stato attuale prevede appunto l'impiego di carbone da bruciare con ossigeno, moderando le temperature con anidride carbonica.

2.3 Sezione di potenza

L'utilizzo di vapore derivante dalla combustione di Idrogeno all'interno di macchine termiche per la produzione di energia elettrica, non può prescindere da alcune caratteristiche peculiari di tale combustibile. Si riportano di seguito alcuni dati di confronto dell'idrogeno con altri combustibili.

PROPRIETA'		BENZINA	GAS NATURALE	IDROGENO
Densità	g/cm ³	0.73	0.78 10 ⁻³	0.84 10 ⁻⁴ (gas)
Potere calorifico inferiore	MJ/Kg	40– 45	48	125
Intervallo di infiammabilità in aria	% voll	1.4– 7.6	5 – 16	4 - 75
Velocità di fiamma	m/s	0.40	0.41	3.45
Temperatura di fiamma	°C	2197	1875	2045
Energia netta di ignizione	mJ	0,24	0,29	0,02
Prodotti della combustione		CO,CO ₂ , H ₂ O	CO,CO ₂ , H ₂ O	H ₂ O

Tabella 2.3 Confronto tra i valori di alcuni parametri di combustione tra Idrogeno, Gas naturale e Benzina

Si può notare come sia caratterizzato dal più alto valore del potere calorifico inferiore, ma da un basso valore della densità, per cui risulta molto volatile.

Le alte temperature che si sviluppano durante la combustione comportano la necessità di efficienti sistemi per il contenimento di queste, sia per problemi tecnologici, ma soprattutto per contrastare la formazione di NO_x .

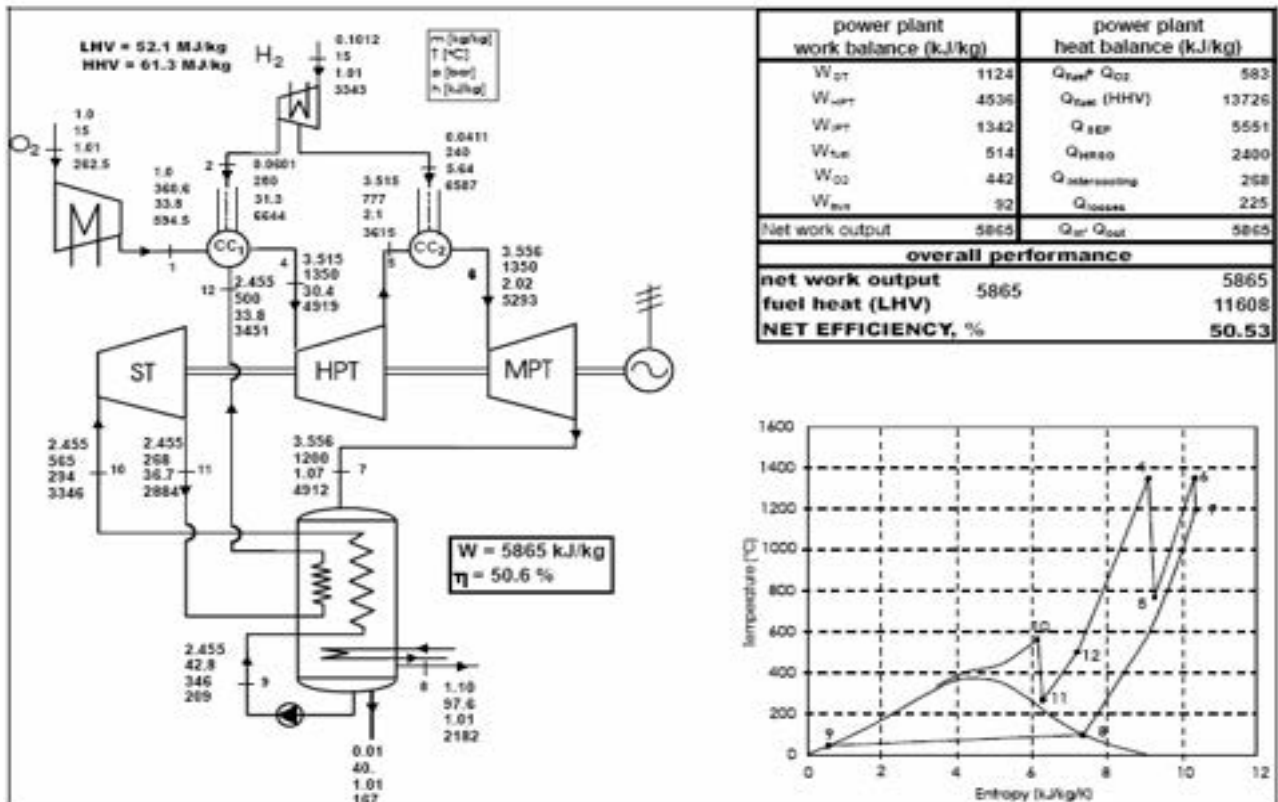
L'energia d'ignizione è bassa, perciò non si possono adottare tecniche come la combustione premiscelata.

I fumi sono ricchi di vapore acqueo e quindi presentano valori di calore specifico, massa molecolare e coefficienti di scambio termico abbastanza diversi da quelli usualmente riscontrati negli impianti di concezione tradizionale.

Questi aspetti hanno portato da un lato allo studio di quale impatto possa avere sulle macchine tradizionali l'utilizzo di tale combustibile, dall'altro alla definizione di cicli termodinamici innovativi, ad alta efficienza, che vengono definiti ad emissioni nulle, in quanto scambiano solamente acqua con l'ambiente esterno.

Il fluido impiegato all'interno di tali cicli è perlopiù acqua ed inoltre, l'utilizzo di ossigeno è funzionale al contenimento degli NO_x [H_2/O_2 cycles: Thermodynamic potentialities and limits", Gambini M., Guizzi G.L., Vellini M., 2003].

Il concetto di base è l'impiego di idrogeno in una camera di combustione di un gruppo turbogas, utilizzando ossigeno come comburente e vapore rigenerativo (spillato a valle della turbina) come moderatore di temperatura. In tal senso il ciclo turbogas e quello a vapore sono direttamente interconnessi, per cui si parla di cicli a combustione interna.



Quello che si può notare dalla figura è che l'unico scambio con l'ambiente esterno è costituito dall'acqua liquida estratta dal condensatore per cui è corretto parlare di cicli termodinamici ad emissioni nulle. Il fluido di lavoro è costituito da acqua e da una parte di ossigeno che dipenderà dalle condizioni operative. I rendimenti sono gli stessi di un ciclo combinato a gas naturale, anche se nello studio effettuato dagli autori il calcolo dell'efficienza non tiene conto delle spese per l'ottenimento dell'ossigeno e dell'idrogeno.

Nella sezione dell'impianto ZECOMIX il syngas ricco d'idrogeno proveniente dalla sezione chimica viene bruciato con ossigeno all'interno della camera di combustione.

La pressione, come detto, è pari a 30 bar e la temperatura è mantenuta a 1400°C grazie all'immissione di vapore proveniente in parte da una turbina ad alta pressione ed in parte da un compressore.

Si riporta di seguito la schematizzazione della sezione ed il grafico che rappresenta il ciclo termodinamico di riferimento.

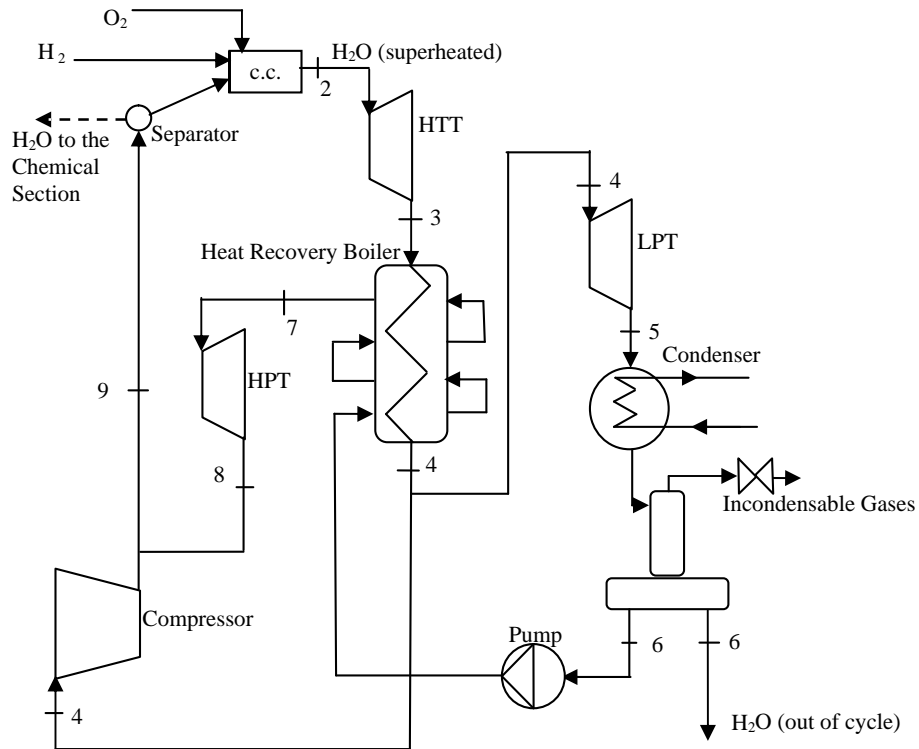


Figura 2.2. Layout Sezione di Potenza dell'Impianto Zecomix

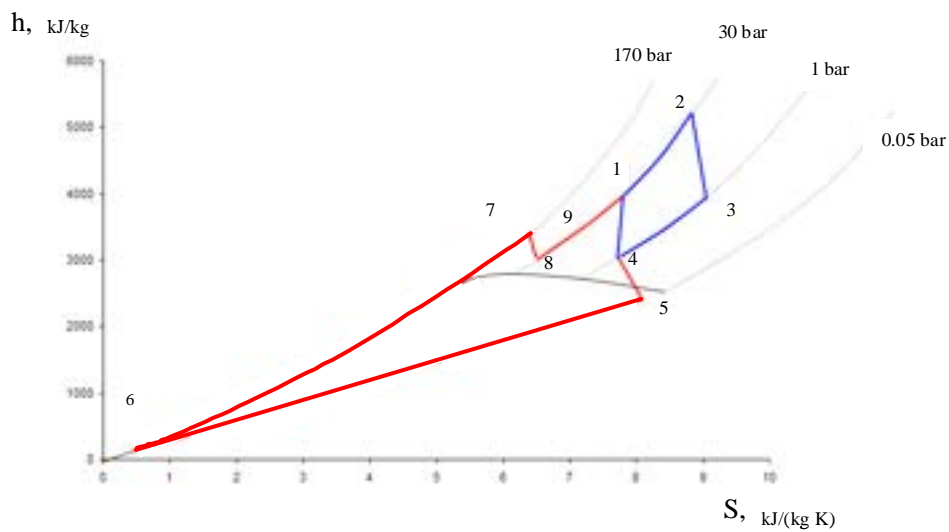


Grafico 2.1 Ciclo Termodinamico impianto ZECOMIX

Le trasformazioni subite dal fluido (costituito quasi esclusivamente da acqua) sono:

1–2: combustione dell'Idrogeno con ossigeno (e vapore) per produrre vapore surriscaldato

($T_{out}=1400^{\circ}\text{C}$; $P=30\text{ bar}$);

2–3: espansione del vapore in una turbina ad alta pressione ($P_{out}= 1\text{ bar}$, $T_{out}=694^{\circ}\text{C}$);

3 –4: raffreddamento del syngas nel generatore di vapore a recupero ($T_{in}=530^{\circ}\text{C}$, $T_{out}=110^{\circ}\text{C}$);

- 4–5: espansione in turbina di bassa pressione ($P_{in}=1$ bar, $P_{out}=0.07$ bar; $T_{in}=110^{\circ}\text{C}$, $T_{out}=64^{\circ}\text{C}$). Tali valori sono stati calcolati in base al massimo grado di incondensabili previsto per una temperatura di 32°C del vapore (è impossibile raggiungere un valore della pressione in uscita pari a 0.05 bar);
- 5 –6: condensazione del vapore in uscita dalla turbina di bassa pressione;
- 6-7: vaporizzazione dell'acqua ad alta pressione (pompata a 170 bar) attraverso il generatore a recupero per scambio termico con il vapore ottenuto nel passaggio 3–4. Si ottiene così vapore ad alta pressione.
- 7–8: espansione del vapore nella turbina ad alta pressione ($P_{in}=170$ bar, $P_{out}=30$ bar; $T_{in}=590^{\circ}\text{C}$, $T_{out}=330^{\circ}\text{C}$);
- 8–1: miscelazione del vapore uscente dalla turbina di alta pressione con quello proveniente dal compressore (che a sua volta esce dal generatore a recupero). Il punto 9 rappresenta lo stato fisico di tale miscela dettato dalle medie pesate delle portate in massa tra i punti 1 e 8.

I fumi di combustione sono perlopiù costituiti da acqua, con tracce di CO e N_2 derivate dalle impurezze inevitabilmente presenti nel comburente, e di CO , CO_2 , CH_4 e N_2 presenti nel combustibile. Questi gas vengono estratti tutti nella sezione di degasaggio a valle del compressore e possono essere stoccati insieme all'anidride carbonica. In tal modo l'unico flusso scambiato con l'ambiente esterno è costituito dall'acqua liquida estratta a valle del condensatore.

La sezione di potenza dell'impianto ZECOMIX rappresenta una delle sue parti più innovative, per cui alcuni suoi componenti necessitano di sviluppo tecnologico specifico, come ad esempio il gruppo turbogas, costituito dalla turbina ad alta temperatura (HTT), dal combustore per l'idrogeno e dal Compressore. Per la necessità di limitare il numero di elementi della sezione a basso sviluppo tecnologico, i principali parametri del ciclo sono stati scelti in accordo a quanto già si ritrova in molte applicazioni tecniche. Ad esempio i valori del rapporto d'espansione $\beta=30$ e $T=1400$ all'ingresso della HTT, sono prossimi a quelli delle più avanzate turbine a gas esistenti, così come i valori di 170 bar e 590°C all'ingresso della HPT sono già previsti per le turbine a vapore di impianti a combustione esterna. IL valore allo scarico della HTT pari alla pressione atmosferica è stato fissato con lo scopo di evitare i problemi legati al funzionamento sotto vuoto.

In alcune soluzioni simili a questa proposta si era valutata la possibilità di alimentare il calcinatore con una corrente di CO_2 che assorbiva calore all'uscita della camera di combustione attraverso uno scambiatore ad alta temperatura che rappresentava l'unico vero elemento non convenzionale. Per esso si parlava di temperature di circa 1700°C e si faceva riferimento ai moderni scambiatori in materiali ceramici.

In ogni caso una tale sezione di potenza non costituisce delle limitazioni molto rilevanti rispetto a quella con celle a combustibile, in quanto caratterizzata anch'essa da alte efficienze di conversione.

2.4 Sezione di produzione dell'ossigeno (ASU)

La sezione di produzione dell'ossigeno costituisce un elemento fondamentale dell'impianto Zecomix in quanto alimenta il combustore dell'isola di potenza ed il calcinatore, almeno nella versione che propone l'utilizzo di carbone come combustibile per l'apporto di calore necessario alla rigenerazione del sorbente.

Nelle attuali applicazioni viene impiegata un sistema detto ASU (Air Separation Unit), un'unità di separazione criogenia basata su una doppia colonna di distillazione alimentata ad aria compressa a circa 6 bar.

In questo modo si producono due correnti di ossigeno ed azoto a pressione e temperatura prossime a quella ambiente; successivamente l'ossigeno viene compresso a 30 bar ed inviato alla camera di combustione.

E' richiesto un alto grado di purezza all'ossigeno nell'ottica di realizzare un ciclo ad emissioni nulle. L'energia richiesta dall'unità di separazione è alquanto elevata; nel caso dell'impianto Zecomix tale fabbisogno è stato stimato in $0.34 \text{ kWh/Nm}^3 \text{ O}_2$, vale a dire 0.857 MJ/kg . Si intuisce che tale componente intacca sensibilmente l'efficienza dell'impianto.

Attualmente sono allo studio dei sistemi per la separazione criogenia dell'ossigeno all'interno dell'ASU, rilasciando ossigeno in fase liquida. Tali processi sono notevolmente più complessi ma caratterizzati da efficienze maggiori che si renderanno disponibili in un prossimo futuro e che potranno essere impiegati nell'impianto ZECOMIX.

2.5 Conclusioni

L'impianto ZECOMIX rappresenta un insieme di tecnologie avanzate interconnesse tra loro, che impiegano processi di gassificazione di carbone per la produzione di energia elettrica. La complessità da cui è caratterizzato è ampiamente ripagata dalle efficienze raggiungibili dall'impianto, prossime a quelle della tecnologia ZEC proposta dalla ZECA Corporation.

La co-produzione di idrogeno ed energia elettrica a partire da un combustibile fossile come il carbone non solo, come appena detto, ad efficienze molto elevate, ma attraverso performance ambientali davvero rilevanti (si tratta di un impianto ad emissioni quasi "nulle"), rendono estremamente interessante tale tipo di tecnologia.

L'unico aspetto attualmente non ancora esaltante è costituito da alcuni elementi impiegati che necessitano di sviluppi tecnologici.

Anche i vari processi che caratterizzano l'impianto sono alquanto innovativi e necessitano comunque di approfondimenti a riguardo. Con lo scopo di realizzare un'indagine sperimentale riguardo gli aspetti del processo di produzione del syngas e del suo trattamento nella sezione di Decarbonatazione per il sequestro della CO₂, verrà realizzata presso il Centro di Ricerca Casaccia dell'ENEA una piattaforma sperimentale di taglia ridotta che costituirà un'impianto guida alla progettazione di ZECOMIX. Oltre che per la taglia, essa si differenzierà dall'impianto ZECOMIX nell'isola di gassificazione in quanto utilizzerà un normale gassificatore a pressione atmosferica, nel decarbonatore che sarà di tipo batch (a carica fissa) e nella sezione di potenza dove non si realizzerà alcun ciclo, bensì vi sarà solo una microturbina del tipo Turbec T100 da 100 kWe, con combustore adattato per il syngas. In ogni caso è prevista anche un'isola di idrogassificazione a se stante che permetterà di ottenere dati di estrema rilevanza sul relativo processo.

Nonostante le differenze menzionate, i dati sperimentali costituiranno un punto di riferimento essenziale per la realizzazione dell'impianto ZECOMIX.

- 1) sottosistema gassificazione del carbone, con annessi sistemi di alimentazione e depurazione del syngas;
- 2) sottosistema di decarbonizzazione del syngas grezzo, comprendente il reattore di decarbonatazione e calcinazione atmosferico, con annessi sistemi di depurazione fumi e syngas;
- 3) sottosistema di idrogassificazione del carbone in pressione, alimentato a carbone, syngas e/o idrogeno;
- 4) banco prova microturbina 100kWe, alimentata ad aria e syngas in pressione;
- 5) sistema ausiliario di produzione ed alimentazione del syngas, costituito da un opportuno impianto di mixaggio e stoccaggio gas tecnici; in questo sottosistema si comprendono anche i sistemi di alimentazione dell'ossigeno puro e dell'idrogeno puro.

A questi vanno poi aggiunti i sistemi ausiliari per la depurazione del syngas grezzo dalle polveri e dal TAR (*Topping Atmospheric Residue*), i sistemi per il confinamento dei residui solidi separati, la caldaia per il surriscaldamento del vapore ed altri.

3.1 Descrizione dell'intero processo.

Il carbone in opportuna pezzatura è immesso nel gassificatore insieme ad ossigeno e vapore, a pressione atmosferica.

Il syngas prodotto è ricco di Idrogeno, Monossido di Carbonio, Anidride Carbonica, Acqua e di una bassa percentuale di Metano. Dopo aver subito i processi di lavaggio dal TAR e separazione dalle polveri, il syngas può essere mandato direttamente in torcia, nel caso di funzionamento indipendente del sistema di gassificazione, oppure, in aggiunta a gas naturale e vapore, al decarbonatore dove ha luogo la reazione di cattura della CO₂ ad opera di un sorbente solido a base di ossido di calcio (la Dolomite Calcinata).

Come sarà messo in evidenza dall'analisi di sensibilità nei prossimi capitoli, il metano, attraverso il reforming, svolge un ruolo importante per la definizione della temperatura di esercizio e quindi per l'efficienza della cattura stessa. Inoltre è il principale apportatore di Idrogeno, rendendo la composizione del syngas in ingresso al decarbonatore molto simile a quella ottenuta nel processo di idrogassificazione che sarà impiegata nell'impianto Zecomix di riferimento.

E' previsto, comunque, anche un sistema per l'alimentazione di syngas indipendente dal gassificatore per eseguire i test preliminari in condizioni di funzionamento autonomo.

La carica di CaO (sorbente), mista al catalizzatore del reforming, è fissa all'interno del reattore, per cui risulta intrinsecamente limitata nel tempo la totale capacità di cattura. Per questo motivo è stato previsto il funzionamento del reattore anche in una fase di rigenerazione del sorbente solido (calcinazione). Da tale fase si ottiene la liberazione dell'anidride carbonica sequestrata da parte delle particelle solide nel letto, la quale viene rilasciata in atmosfera dopo opportuni trattamenti di depurazione.

Il syngas in uscita dalla fase di decarbonatazione, costituito perlopiù da idrogeno e vapore surriscaldato, può essere bruciato in torcia, oppure impiegato nella sezione di banco prova della microturbina da 100 KWe (modello TURBEC T100) che costituisce la sezione di potenza.

L'isola di idrogassificazione costituisce un elemento a se stante, per il quale, attualmente, non è prevista la possibilità di interazione con il resto del processo. Per la complessità che lo caratterizza si è ritenuto valido isolarlo dal resto dell'impianto in modo da studiare il fenomeno approfonditamente.

Il reattore alimentato in "semi-batch" (ossia con una carica iniziale fissa di carbone e un flusso in ingresso di idrogeno), con pressione di funzionamento variabile da 10 a 100 bar e temperatura del gas regolabile fino a 850 °C mediante riscaldatori elettrici a parete.

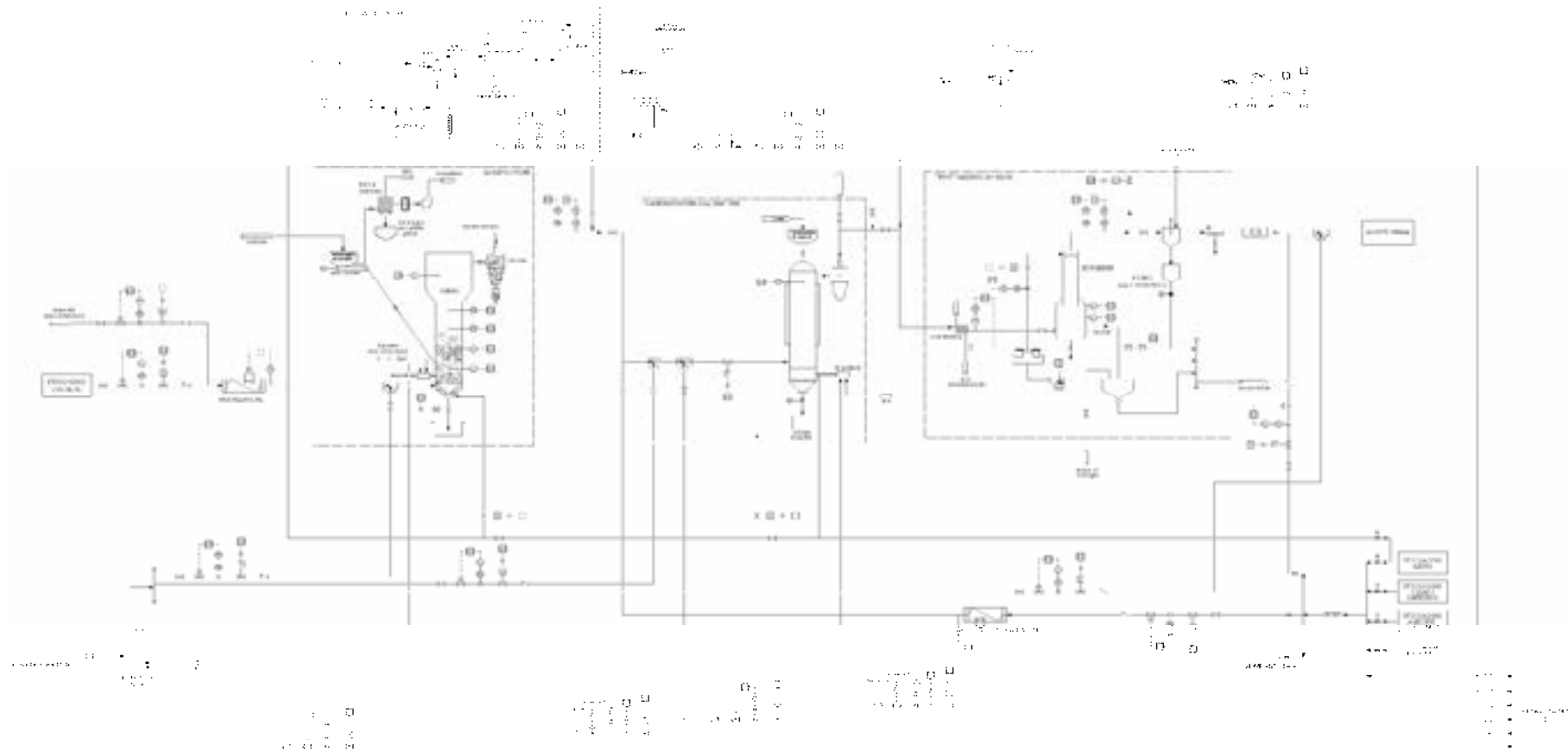


Figura 3.2 Layout della Piattaforma Sperimentale Zecomix

Si procede ora ad una descrizione più dettagliata dei vari sottosistemi.

3.1.1 Sottosistema di Gassificazione.

I principali elementi di cui esso è costituito sono i seguenti:

- stoccaggio ed alimentazione del carbone;
- impianto di preriscaldamento fluido gassificante;
- reattore di gassificazione del carbone;
- impianto a ciclone per la separazione del particolato in uscita.

Il carbone, in opportuna pezzatura, sarà stoccato in un apposito sito costituito da silos o bib bags, in quantità sufficiente per alimentare il gassificatore per circa 70 ore. Il sistema di trasporto pneumatico deve essere in grado di alimentare una portata al gassificatore di 50 kg/h, taglia del gassificatore stesso.

E' previsto un sistema per il riscaldamento dell'ossigeno, per portarlo ad una temperatura di 160°C, pari a quella del vapore. Probabilmente si utilizzerà un riscaldatore elettrico.

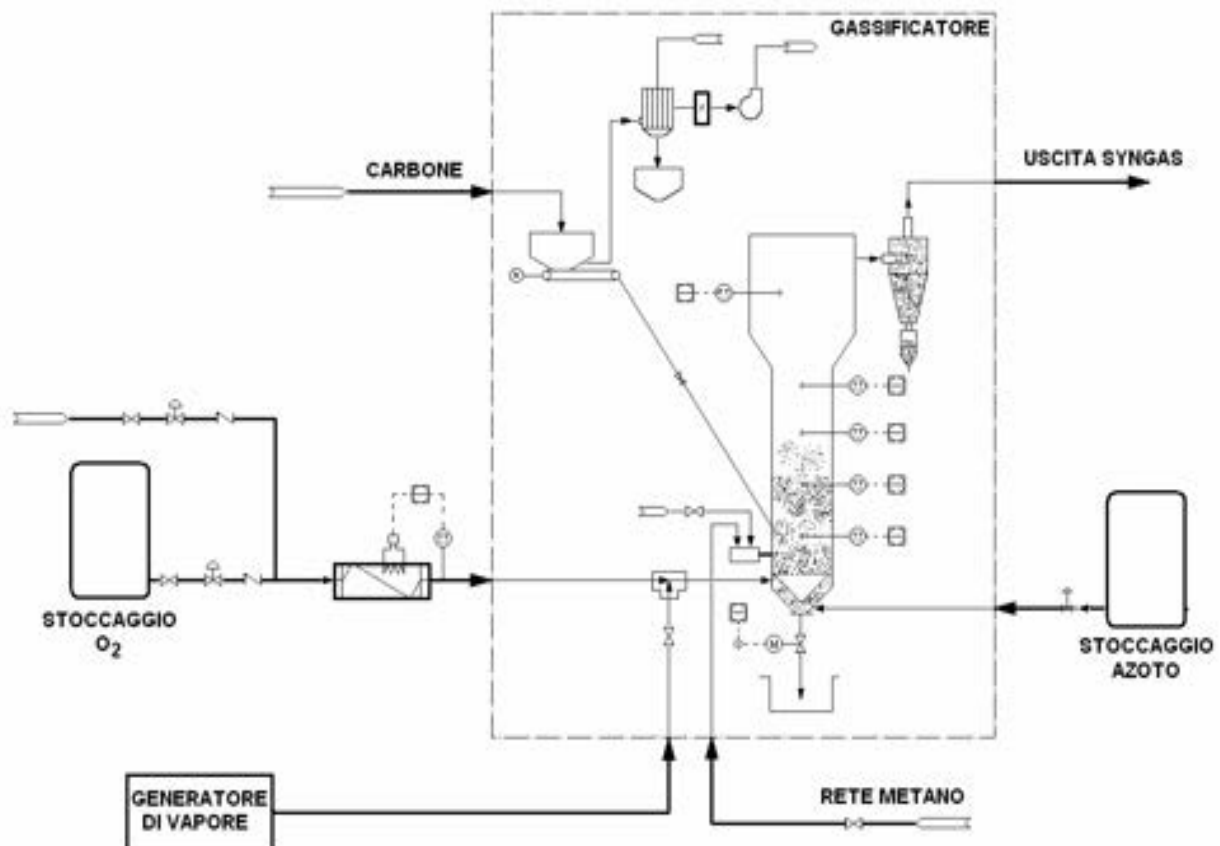


Figura 3.3 Schema della Sezione di Gassificazione

Gassificatore

La taglia prevista per tale componente è di 50 kg/h (come già detto); si tratta quindi di un piccolo impianto in scala pilota, il cui scopo è quello di realizzare una corrente di syngas da carbone idoneo ad alimentare i componenti innovativi della piattaforma (decarbonatore e microturbina).

Da ciò si intende che i principi di dimensionamento sono rivolti più alla semplicità realizzativa che all'efficienza.

Il gassificatore è un reattore a letto fluido; tale scelta è stata determinata da una serie di caratteristiche che contraddistinguono tale tipologia:

- la maggiore uniformità nella distribuzione della temperatura rispetto ad un letto fisso, i valori più alti delle temperature in uscita e minor temperatura massima (800°C a fronte di 1200°C del letto fisso nella zona di combustione),
- il minor consumo di vapore ed anche la minore presenza di tar. In questo modo si generano delle condizioni che possono favorirne l'interconnessione con la sezione di decarbonatazione. Ad esempio la bassa presenza di tar e le temperature più elevate nel syngas uscente potrebbero consentirne l'immissione direttamente al decarbonatore senza né eventuale preriscaldamento, né lavaggio.

A fronte di questi aspetti positivi di utilizzo del letto fluido, va comunque osservato che il sistema di depurazione dalle polveri deve essere più efficiente che nel caso di letto fisso. Il sistema di preparazione del combustibile risulta più complesso in quanto la pezzatura è più fine, ed inoltre il syngas è meno ricco di metano, cosa che, come detto, lo differisce particolarmente da quello prodotto con idrogassificazione.

3.1.2 Sistema di Decarbonatazione.

Il reattore dove ha luogo la reazione di rimozione della CO₂ è denominato Decarbonatore (o Decarbonatore). Il sottosistema è costituito dai seguenti elementi principali:

- reattore di decarbonatazione e calcinazione
- impianto a ciclone per il recupero del sorbente solido in uscita
- bruciatore a metano
- impianto di raffreddamento reattore

Il reattore è costituito da un tubo cilindrico dal diametro interno di circa 1 m in cui è alloggiato il letto di sorbente a base di CaO destinato alla reazione di cattura. Ha un'altezza di circa 5.4 m e

presenta nella parte alta una sezione maggiore dal diametro di 1.4 m. Si riporta di seguito uno schema semplificato della sezione.

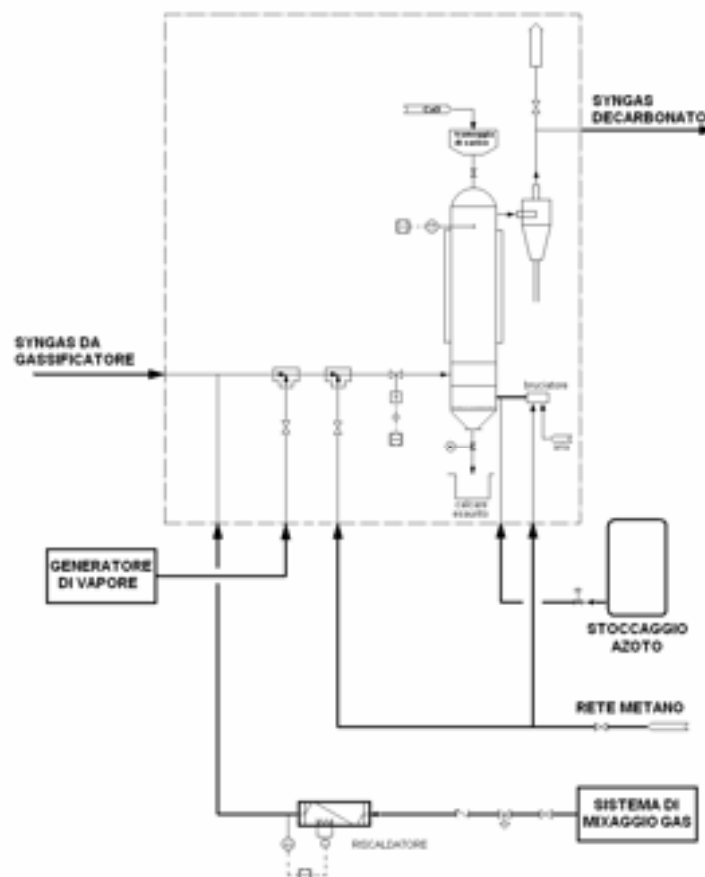


Figura 3.4 Schema della Sezione di Decarbonatazione

Le portate in ingresso al reattore sono costituite dal syngas proveniente dal gassificatore o dal sistema di alimentazione autonomo (sistema di mixaggio gas) e, per le motivazioni spiegate in seguito, da vapore e da metano alla temperatura di 160°C e pressione atmosferica.

La carica di sorbente (dolomite calcinata) al suo interno, come accennato, è di tipo batch ed è pari a 215 kg in particelle da 200 μm . Insieme ad esse si ritrova una quantità di catalizzatore al Nichel per il reforming del metano pari a 110 kg.

La reazione di cattura, come sarà ampiamente spiegato nel capitolo sull'analisi di sensibilità dell'impianto, è esotermica ed avviene, a pressione atmosferica, tra un range di temperature di [550°C, 750°C]. Il calore in eccesso viene assorbito dal processo di reforming, a seguito del quale si ha rilascio di idrogeno. E' previsto un rivestimento di refrattario all'interno per assicurare l'adiabaticità del decarbonatore.

Il reattore funziona anche da rigeneratore del sorbente. Una volta che il letto sarà saturo, nel senso che le condizioni di cattura sono poco efficienti, si passerà alla fase di calcinazione. In sostanza sarà

invertita la reazione di cattura portando le temperature del letto ad oltre 950 °C, tramite combustione di metano. In tal modo si libera la corrente di anidride carbonica.

(Per un'analisi dettagliata del processo di decarbonatazione si rimanda ai capitoli successivi).

3.1.3 Banco prova microturbina a gas

Nell'impianto è prevista l'installazione di un banco di prova con microturbina da 100 KWe modello TURBEC T100 con camera di combustione adattata alla combustione di syngas ad alto contenuto di Idrogeno. In condizioni nominali è prevista una portata di syngas di 90 kg/h circa, contenente il 90% di kmol in Idrogeno (su base secca), ad una temperatura di 85°C circa.

Si rende necessaria, dopo una depurazione in uno scrubber, una compressione dello stesso prima dell'immissione in camera di combustione. Esso viene dapprima raffreddato ad una temperatura di 35°C ottenendo la condensazione di parte del vapore, e poi compresso fino a 6 bar raggiungendo la temperatura di 300°C. Rimiscolato a vapore surriscaldato proveniente dalla caldaia (160°C), viene mandato al combustore.

La potenza prodotta dalla microturbina non sarà immessa in rete ma dissipata mediante idoneo sistema costituito da carichi resistivi. Inoltre per i test preliminari è previsto che la microturbina sia alimentata con syngas prodotto dall'apposito impianto ausiliario di produzione.

Si riporta lo schema funzionale del processo subito dal syngas in tale sezione

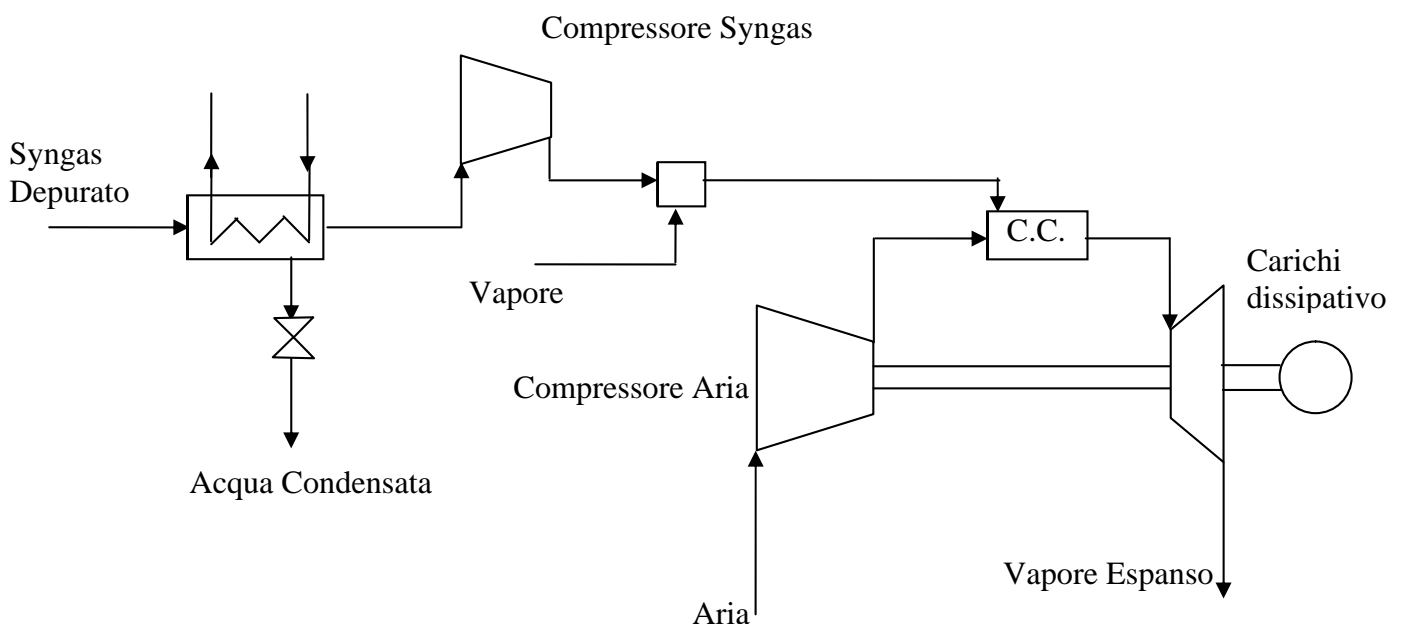


Figura 3.5 Schema funzionale della Sezione di Potenza

Il più volte nominato sistema di generazione esterna di syngas in grado di alimentare il carbonatore, la microturbina e l'idrogassificatore è costituito da sistemi di accumulo dei tre gas principali generati dal processo, vale a dire H₂, CO e CO₂ e di metano a 12 bar destinato al decarbonatore e alla caldaia per il surriscaldamento del vapore. Il syngas si ottiene da un' opportuna miscelazione di portate attraverso una centralina di mixaggio statica.

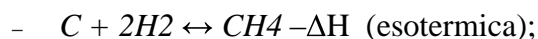
3.1.4 Idrogassificatore

Il sistema di idrogassificazione costituisce un'isola a se stante non interagente con il resto dell'impianto se non per il sistema di alimentazione del syngas.

La sezione prevede i seguenti componenti:

- reattore di idrogassificazione;
- sezione di depurazione syngas, composto da un ciclone, un filtro ceramico, uno scambiatore ad aria ed uno scrubber.

L'Idrogassificatore è un reattore pressurizzato capace di lavorare fino a pressioni di 100 bar. Il processo che ha luogo al suo interno si basa sulla seguente reazione chimica:



L'alimentazione del carbone è di tipo batch; la carica prevista è di 3 kg/h. La portata di agente gassificante è di circa 0.5-1 kg/h di syngas ad alto contenuto di idrogeno in pressione attraverso apposito condotto.

La massima temperatura raggiungibile dal processo è di circa 850°C che si ottiene regolando la temperatura del syngas in ingresso ed un sistema di resistenze elettriche termostate.

Data la taglia ridotta si è ritenuto che un sistema di alimentazione di syngas in pressione attraverso bombole fosse più adeguato. In tal modo, infatti, si possono sperimentare diverse composizioni di syngas evitando di dover adottare sistemi di compressione aggiuntivi del syngas stesso.

Le dimensioni esterne approssimative sono: diametro 800 mm, altezza 1.5 m.

Le dimensioni approssimative dell'intero sottosistema sono di circa 2,5 x 3 m in pianta, per una altezza massima di 6 m circa (intero rack con carroponete).

La procedura sperimentale prevede le seguenti fasi:

- riscaldamento della zona di reazione fino alla temperatura desiderata
- iniezione della corrente di idrogeno e azoto (o H₂ puro)
- depurazione del gas prodotto dai composti solforati

- analisi composizione syngas in uscita

Si riporta di seguito lo schema dell'impianto di idrogassificazione.

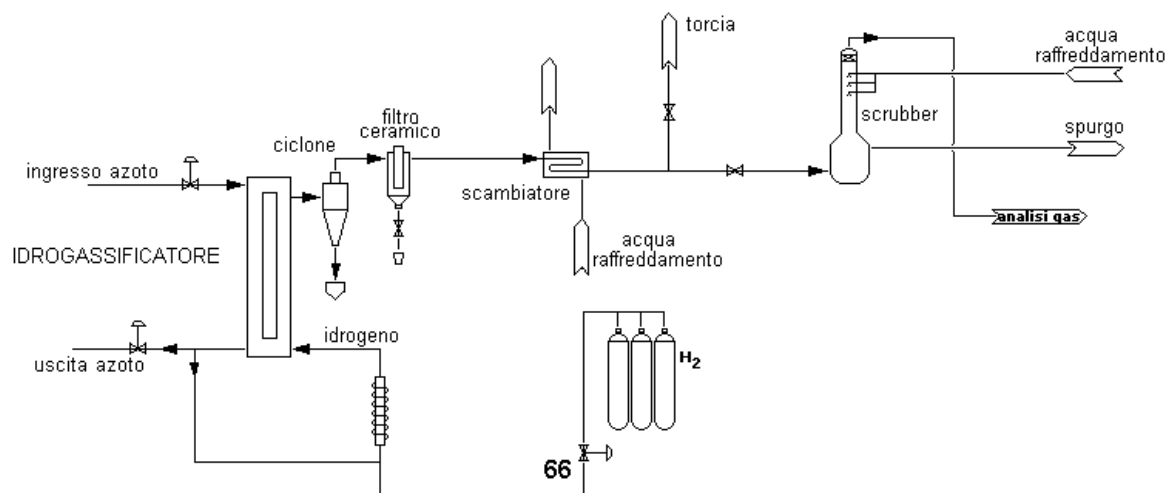


Figura 3.6 Schema Sezione di Idrogassificazione

3.1.5 Sistemi ausiliari dell'impianto

Sistemi di stoccaggio dei gas.

Stoccaggio dell'ossigeno.

Il sistema di stoccaggio dell'ossigeno è previsto principalmente per poter alimentare il gassificatore, la cui portata nominale è di 32 kg/h. Si prevede uno stoccaggio in fase liquida per 6000 litri in un serbatoio che consente un'autonomia di circa cinque giorni di funzionamento.

Stoccaggio dell'idrogeno.

Sono previsti due stoccaggi distinti per l'idrogeno da destinare rispettivamente all'idrogassificatore e al sistema di mixaggio dei gas. I due sistemi, infatti, sono caratterizzati da condizioni operative profondamente differenti sia per portate che per pressione. Il reattore di idrogassificazione, è alimentato da una corrente in pressione di circa 0.6 kg/h di idrogeno, eventualmente additivato con azoto. Tale alimentazione sarà fornita attraverso dei pacchi bombole

Stoccaggio del CO

Il CO è contenuto nel syngas prodotto dall'impianto di mixaggio; si prevede che siano necessari 6 pacchi bombole (da 20 bombole l'uno) oppure 2 scarabei (da 90 bombole l'uno).

Stoccaggio della CO₂

Anche la CO₂ fa parte del syngas prodotto dall'impianto di mixaggio; sono necessari circa 460 Nm³ (pari a circa 900 kg) di CO₂ per un mese di sperimentazione; si può ricorrere in questo caso ad una tank da 1300 l di CO₂ liquida.

Stoccaggio dell'azoto

L'azoto è utilizzato per i lavaggi dei componenti e delle tubazioni dell'impianto.

Si prevede l'installazione di un serbatoio da 6000 litri.

Generatore di vapore.

La caldaia destinata alla produzione di vapore per alimentare le diverse sezioni dell'impianto è una caldaia da 200 kW, alimentata con metano (15 kg/h) e di dimensioni approssimative L= 1250, P=1750, H=2000 mm (peso 700 kg). Essa è in grado di alimentare il gassificatore, il carbonatore e la microturbina con un carico complessivo nelle condizioni nominali di funzionamento di 250 kg/h di vapore.

Sistemi di depurazione del Syngas.

Il sistema di depurazione del syngas inizia con i due sistemi di depolverazione posti a valle del gassificatore e del decarbonatore. E' inoltre prevista una torre di lavaggio (*scrubber*) ed un filtro elettrostatico a monte della sezione di microturbina per l'ulteriore rimozione delle polveri residue. Si potrà vagliare la possibilità di una desolforazione del syngas che sarà eventualmente effettuata nel gassificatore tramite dei sorbenti solidi a base di CaO.

Lo scrubber opera l'abbattimento del tar e dell'acido cloridrico, portando la temperatura dei fumi a 45 °C circa. Esso permette la condensazione dei composti organici condensabili, trascinati dal syngas. Per quanto riguarda il contenimento acido l'affinità' dell' HCl con l'acqua causa la sua segregazione in fase liquida.

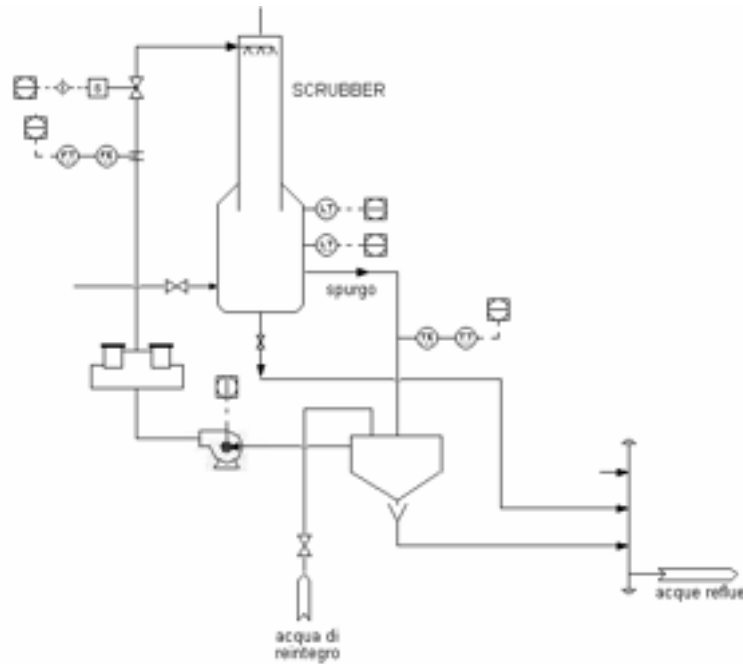


Figura 3.7 Schema del sistema di depurazione

E' al vaglio la possibilità di utilizzare due scrubber, uno per il gassificatore ed uno per lo scrubber visto che opereranno con portate differenti (soprattutto per il funzionamento autonomo).

3.2 Condizioni nominali di funzionamento.

La piattaforma sperimentale Zecomix è caratterizzata da diversi flussi di massa in ingresso e in uscita dalle diverse sezioni descritte precedentemente.

Di seguito vengono evidenziati quei valori di flusso che costituiscono le alimentazioni dei processi di gassificazione e di decarbonazione, nel caso di funzionamento nominale e che sono stati assunti nelle simulazioni dell'impianto:

Isola di gassificazione:

1. Portata di carbone 50 kg/h di carbone;
2. Portata di ossigeno 32 kg/h di ossigeno (160°C, 1 atm);
3. Portata di vapore 30 kg/h di vapore (160°C, 1 atm).

Il carbone che verrà utilizzato è di tipo sudafricano, particolarmente povero di zolfo. Si riporta di seguito i dati circa la sua composizione.

Analisi elementare	totale		Dry	CF		Volatile	
	kg/h	% peso		kg/h	% peso	kg/h	% peso
Umidità	4	8,00%	0,00%	0	0,00%	0	0,00%
Ceneri	7,5	15,00%	16,30%	7,5	21,74%	0	0,00%
Carbonio	32,915	65,83%	71,55%	25,95	75,22%	6,965	60,57%
Idrogeno	1,855	3,71%	4,03%	0	0,00%	1,855	16,13%
Azoto	0,75	1,50%	1,63%	0,75	2,17%	0	0,00%
Zolfo	0,275	0,55%	0,60%	0,275	0,80%	0	0,00%
Ossigeno	2,68	5,36%	5,83%	0	0,00%	2,68	23,30%
Cloro	0,025	0,05%	0,05%	0,025	0,07%	0	0,00%
Totale	50	100,00%	100,00%	34,5	100,00%	11,5	100,00%

Tabella 3.1 Anali Elementare della composizione del carbone

Il potere calorifico di tale combustibile, stimato secondo la formula di Dulong, è pari a circa 25000 kJ/kg.

Come sarà posto in evidenza nell'analisi di sensibilità, dalle simulazioni eseguite deriva che la produzione di 100kW elettrici in turbina è ottenuta con 50 kg/h di carbone in ingresso al gassificatore.

(Le portate dei flussi di processo sono state calcolate al fine di ottenere le condizioni operative ottimali per ogni singolo componente dell'intera piattaforma sperimentale, in termini di temperature e composizione chimica dei prodotti).

In queste condizioni di alimentazione, dalle simulazioni effettuate si riscontra una portata di syngas uscente pari a circa 104 kg/h alla temperatura di 750°C. La potenza chimica ad esso associata è di circa 1100 MJ/h ed il relativo contenuto entalpico si aggira attorno a poco più di 150 MJ/h. Come si vede i due valori differiscono per un'ordine di grandezza. Il potere calorifico associato al syngas sarà dato dal rapporto tra la potenza chimica e la portata, ed è pari a circa 10500 MJ/kg.

Isola di Decarbonazione e Steam Reforming (fase di Decarbonazione):

1. Portata di Syngas (da gass.) 52 kg/h (T=750°C);
2. Portata di Metano 16 kg/h (T=160);
3. Portata di Vapore 90 kg/h (T=160);
4. Dolomite Calcinata 215 kg (batch).

Si noti che la portata di syngas in ingresso è fissata pari al 50% di quella prodotta nella condizione nominale di funzionamento del gassificatore. Tale scelta è dettata dal fatto che il metano in

ingresso al decarbonatore costituisce un ulteriore apporto energetico, di cui tenere conto al fine di ottenere in uscita dal decarbonatore un syngas con le caratteristiche previste per il funzionamento della microturbina (100 kWe).

La portata di syngas in uscita dal reattore, prevista dalle simulazioni, è pari a circa 86 kg/h con una temperatura di 660°C ed un contenuto di Idrogeno del 87% in moli (dry rate) pari ad una portata di 5.4 kmol/h (previste per il funzionamento della turbina). La potenza chimica associata a tale syngas è di circa 1450 MJ/h a cui è associato un LHV pari a 16860 kJ/kg.

Il tempo stimato per il funzionamento del decarbonatore in condizioni ottimali alla cattura è di circa 35-40 min (come da calcolo riportato nell'analisi successiva).

Microturbina:

1. Portata di syngas (e vapore) 126 kg/h (36 kg/h syngas depurato + 90 kg/h vapore)
(T = 230 °C, 6 bar);
2. Portata di aria (in c.c.) 2800 kg/h (circa) (630°C, 4.5 bar).

La potenza in uscita prevista nelle simulazioni è di circa 108 kWe, al netto della compressione dell'aria, considerando un'efficienza per il modello della turbina dell'80%, e del compressore del 75%. Il contenuto di acqua nei fumi è di circa del 10%, corrispondente ad una portata di 10 kmol circa. (questi aspetti saranno meglio spiegati nella descrizione del modello adottato nel prossimo paragrafo).

3.3 Conclusioni

La piattaforma sperimentale Zecomix costituisce un impianto per la co-produzione di Idrogeno ed energia elettrica caratterizzato da un elevato grado di complessità. Questo aspetto è correlato ai processi altamente innovativi che vi hanno luogo, per i quali essa costituirà un vero e proprio banco di prova.

In particolar modo sarà possibile conoscere gli aspetti della cattura dell'Anidride Carbonica associata al reforming del metano, vero cuore dell'impianto.

Rilevanti risulteranno anche i dati riguardo al processo di idrogassificazione del carbone, fenomeno prettamente innovativo, e la combustione di Idrogeno nel turbogas.

Tutte queste informazioni saranno basilari per la progettazione dell'impianto ZECOMIX di riferimento.

Altrettanto importante è la modalità operativa delle diverse sezioni. La caratteristica di rendere ognuna di esse autonoma risulterà appropriata per la raccolta di dati sperimentali su ognuno dei processi realizzati, lasciando un'ampia discrezionalità operativa e quindi un più largo margine di variazione dei diversi parametri caratteristici. L'integrazione delle diverse isole, a valle dei test preliminari, risulterà fondamentale per conoscere le concrete problematiche inerenti il processo nel suo insieme.

Infine sarà possibile valutare la bontà dei risultati ottenuti dalle simulazioni al calcolatore ed acquisire riferimenti preziosi sul perfezionamento di queste ultime. In particolare sarà testata la validità del modello proposto per il calcolo del tempo di durata della fase di decarbonatazione.

4 Simulazione delle diverse condizioni operative dell'impianto.

4.1 Premessa

Come ampiamente spiegato l'impianto considerato è caratterizzato da un'elevata complessità, dovuta sia ai processi innovativi che vi hanno luogo, sia alla loro interconnessione.

Ognuno di questi processi è caratterizzato da parametri propri che ne definiscono la condizione di funzionamento e le performance in termini di portate, temperature, composizioni chimiche e rendimenti appropriati.

E' dunque rilevante determinare tali dipendenze al fine di individuare i limiti entro cui i parametri possono variare e al di fuori dei quali i relativi regimi di funzionamento sono ritenuti inadeguati.

L'ulteriore necessità di interconnessione tra i diversi processi, che nel funzionamento globale dell'impianto finiscono con il condizionarsi reciprocamente, è fortemente legata alla conoscenza di tali limiti.

Per poter indagare questi aspetti è stata condotta un'analisi di sensitività con lo scopo di determinare le caratteristiche peculiari dei vari processi chimici di gassificazione e di cattura dell'anidride carbonica.

Tale analisi ha consentito di individuare l'influenza dei singoli parametri sui processi suddetti, ed in particolar modo di evidenziare quali conseguenze abbia sul Decarbonatore il regime di funzionamento dell'isola di gassificazione.

Per quel che riguarda la gassificazione, si è posto in evidenza come le portate di ossigeno e vapore in ingresso influiscono sul processo di conversione energetica del carbone e la conseguente produzione di syngas.

I limiti imposti alle portate in ingresso di tali gas sono stati la temperatura del syngas uscente, indice di conversione dell'energia contenuta nel combustibile in forma chimica anziché termica, e le condizioni di fluidizzazione del letto.

In particolare si è visto come variare le dimensioni delle particelle di carbone e sabbia ai diversi regimi, per evitare da un lato il deposito del letto, dall'altro l'eccessivo trascinamento.

Per quel che riguarda la reazione di sequestro della CO₂, ad opera di ossido di calcio associata ad un processo di steam-reforming, si è visto in particolare come le portate di metano possano influire sulla determinazione della temperatura d'esercizio e quindi sull'efficienza della cattura stessa.

Il principale limite alla cattura, e quindi al funzionamento del reattore, anche in questo caso è proprio rappresentato dalla temperatura che, se troppo alta o troppo bassa, inibisce la reazione di stessa.

Inoltre si sono verificate anche qui le condizioni di fluidizzazione del letto, e si è determinato il limite di funzionamento temporale legato alla carica fissa di sorbente presente.

Per fare questo si è resa necessaria l'analisi delle principali reazioni chimiche coinvolte in questi processi, attraverso una modellazione dell'intero impianto nei suoi diversi componenti.

Appare evidente che, ai fini di una migliore bontà della simulazione realizzata e, di conseguenza, della minimizzazione dell'errore da essa introdotto, risulta di estrema importanza sia la scelta dei modelli che rappresentano i vari componenti dell'impianto, sia i parametri che ne definiscono il funzionamento.

Inoltre bisogna porre estrema attenzione alle reciproche interconnessioni tra i componenti, le quali rappresenteranno i diversi flussi che caratterizzano l'impianto stesso.

La realizzazione della notevole mole di calcoli effettuati si è resa possibile grazie all'utilizzo di un codice di calcolo denominato CHEMCAD, di proprietà della società Chemstation Inc e messo a disposizione dal Centro Ricerche Casaccia dell'ENEA, caratterizzato da un'interfaccia molto intuitiva e di elevata velocità di convergenza. Tale codice si caratterizza per un'ampia gamma di modelli tra cui poter scegliere ed anche per la notevole flessibilità di interconnessione tra essi. In tal modo viene lasciata all'utente una notevole possibilità di rappresentazione del sistema oggetto di studio, ma, ovviamente, gli sarà richiesta una buona conoscenza dei modelli proposti e dei relativi parametri di funzionamento, al fine, ovviamente, di una corretta interpretazione dei risultati.

4.2 Programma di Calcolo CHEMCAD: Caratteristiche Principali.

CHEMCAD costituisce un ambiente software per la modellazione e l'analisi di processi chimici ed energetici. Esso è costituito da una serie di moduli operanti in un unico programma ma sotto singole licenze di utilizzo. Nella versione adottata si dispone dei seguenti moduli:

CHEMCAD	Per il calcolo di flussi continui, proprietà fisiche, dimensionamento e costi di componenti ed altri calcoli inerenti a problematiche dell'ingegneria chimica
CC-BATCH	Per il calcolo di colonne di distillazione batch
CC-ReACS	Calcolo di reattori batch
CC-DCOLUMN	Per la simulazione dinamica generalizzata delle colonne di distillazione
CC-THERM	Per la progettazione, classificazione e simulazione di scambiatori termici
CC-PROPS	Per il calcolo delle proprietà fisiche e termodinamiche delle miscele

Tabella 4.1 Moduli del Programma Chemcad

Il sistema da analizzare viene rappresentato in forma modulare attraverso i diversi componenti scelti. Una volta specificati i parametri caratterizzanti tali componenti e le interconnessioni tra di essi, al lancio della simulazione il programma verifica dapprima la coerenza del sistema proposto, poi procede ad un calcolo sequenziale dei vari moduli riportati. Tale calcolo avviene attraverso la continua verifica dei bilanci di massa ed energia per ognuno dei componenti, fino alla convergenza delle condizioni termodinamiche e delle caratteristiche dei componenti, essendo di tipo iterativo. È in generale possibile specificare il numero di iterazioni da effettuare e il grado di precisione che si vuole raggiungere tra un'iterazione e la successiva (valori di default: 10 iterazioni di, 1E-5 tolleranza). Alla fine di ogni simulazione di processo si può generare un protocollo di output che sintetizza le operazioni svolte in fase di simulazione (tempi di calcolo, variabili in gioco ed equazioni, convergenza, etc.). Pur non essendo possibile definire nuovi modelli di calcolo, in Chemcad, la vastità nel numero dei modelli proposti e di interconnessioni realizzabili, permettono di schematizzare molte tipologie di schemi impiantistici.

Si riportano di seguito alcune immagini dei componenti messi a disposizione da CHEMCAD ed utilizzati nelle simulazioni dell'impianto sperimentale ZECOMIX.

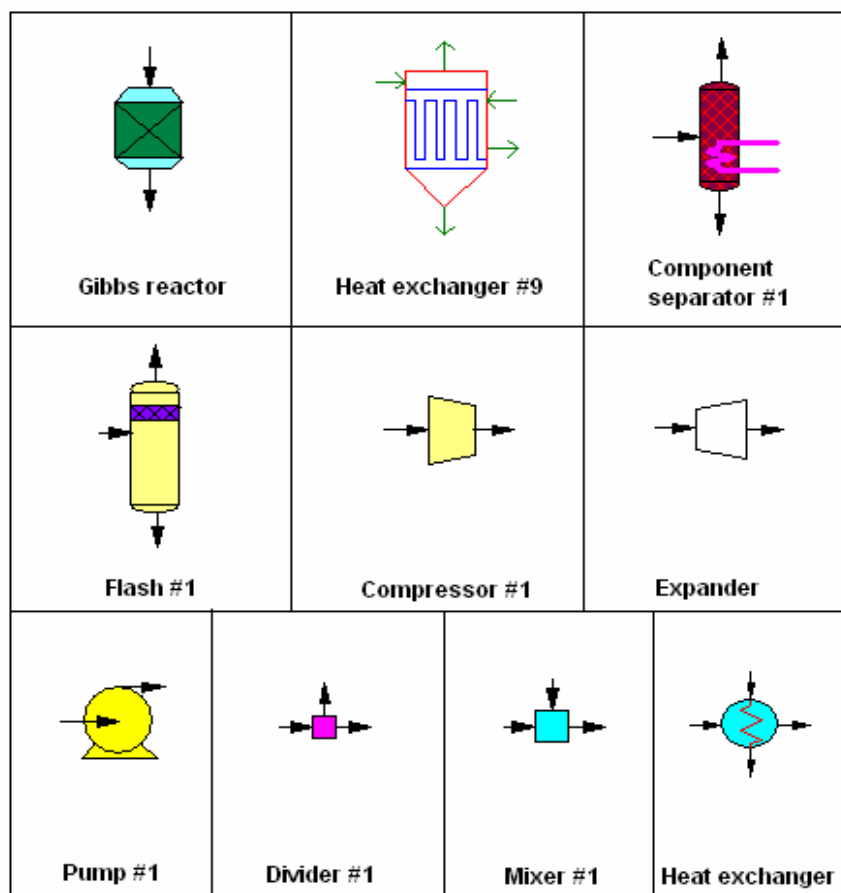


Figura 4.1 Modelli Principali del programma CHEMCAD

4.3 Caratteristiche principali dei modelli utilizzati in CHEMCAD.

GIBBS Reactor:

CHEMCAD è in grado di risolvere molte reazioni relative alla chimica di reattori industriali, tra cui reazioni stechiometriche, reazioni cinetiche multiple ed una ristretta gamma di reazioni catalitiche. In particolare è possibile risolvere sistemi omogenei in equilibrio o minimizzare l'energia libera di sistemi multifase. Il Reattore di GIBBS è in grado di risolvere sistemi composti da una moltitudine di specie chimiche reagenti, minimizzando l'Energia Libera di GIBBS dell'intero sistema, nel rispetto dei bilanci di energia e di massa coinvolti del sistema stesso. Di volta in volta va definita una lista di tutti gli elementi partecipanti al processo (reagenti, prodotti ed eventualmente inerti) per i quali il modello cerca di definire la probabile composizione, nonché la temperatura, nella condizione di minimo dell'energia libera di Gibbs. E' inoltre necessario specificare quali tra gli elementi si presentano in fase solida. Il principio su cui si basa tale modello è che nella configurazione di equilibrio tra le specie chimiche coinvolte risulta minimo il valore dell'energia libera del sistema. Il reattore di GIBBS procede dapprima ad un'espressione di tale energia per l'intero sistema, tentando poi di minimizzarne il valore attraverso un algoritmo iterativo. Questo significa che non sono prese in considerazione le singole costanti di equilibrio

delle reazioni, dalla cui conoscenza il programma praticamente prescinde, ma si procede sulla base di tutte le specie listate. Si capisce bene quale importanza abbia la specifica da parte dell'utente di tale lista, che non dovrà tralasciare alcuna delle specie principali riguardanti il processo e che, allo stesso tempo, non dovrà contenere specie di rilevanza "secondaria", quali possono essere quelle generate da reazioni con tempi molto lunghi. Il modello, infatti, prescinde dagli aspetti cinetici delle reazioni stesse, (la soluzione trovata è quella che si otterrebbe in un tempo teoricamente "infinito"), per cui includere specie di lenta formazione può falsare il risultato finale, rispetto al caso reale in cui queste non compaiono in maniera rilevante. Questo metodo assicura che le reazioni importanti non siano inavvertitamente escluse dall'analisi, in quanto sono considerate tutte le reazioni possibili.

La minimizzazione dell'energia libera si svolge attraverso i seguenti passi:

1. Vengono sviluppate delle espressioni per l'energia libera del sistema;
2. Viene calcolato un valore per l'energia libera di GIBBS per la miscela base, assunto come valore di partenza;
3. L'espressione che rappresenta l'energia libera in funzione della miscela di tutti i composti è minimizzata tenendo bloccato il vincolo del bilancio di massa usando i moltiplicatori di Lagrange;
4. Si ottiene così un sistema lineare di molte incognite. Una volta risolto, esso fornisce una nuova approssimazione della composizione finale a cui è associata l'energia minima;
5. Questo valore rappresenta il nuovo valore base, e si procede iterativamente attraverso gli steps illustrati fino a quando due valori successivi dell'energia non coincidono (a meno della tolleranza);

Bisogna in fine selezionare alcuni parametri obbligatori ed altri opzionali:

Scambio Termico:

OPZIONE	CARATTERISTICA
Adiabatico	La temperatura finale considerando nullo il calore scambiato con l'esterno
Isoterma	La temperatura in uscita è identica a quella in ingresso; viene stimato il calore scambiato per mantenere invariata la temperatura.
Calore Scambiato	Viene fissato il calore scambiato dal reattore (entrante se ha segno positivo)

Fase di reazione:

Fase liquida	Tutte le specie chimiche si presentano in fase liquida
--------------	--

Fase liquido-vapore	La reazione si svolge solo in fase liquida
---------------------	--

Componenti:

componente solido	Tale specie è assunta come solida in tutta la reazione, per cui non influenza l'equilibrio
fase vapore o mista	la reazione si svolge in fase vapore o in fase mista liquido-vapore

Parametri di Calcolo

Numero di Iterazioni	Numero di iterazioni scelto entro cui determinare l'energia minima
Tolleranza	Range d'accettabilità dell'errore
Temperatura MIN	Il calcolo non genera un valore finale della temperatura al di sotto del valore indicato.
Temperatura MAC	Il calcolo non genera un valore finale della temperatura al di sopra del valore indicato.
Pressione entrante	Specifica della pressione entrante (se vuoto viene assunto quello dello stream d'ingresso).
Caduta di pressione	Nota la pressione in ingresso, determina quella finale.
Approssimazione dT	Incremento della temperatura nel processo di determinazione dell'energia libera di GIBBS: $T_{\text{equilibrio}} = T_{\text{reazione}} + dT.$

Scambiatore di Calore, Condensatore:

Lo scambiatore di calore prevede una o due correnti entranti. Il condensatore è uno scambiatore con due flussi entranti. Si ha la possibilità di:

- Specificare la temperatura di uscita di una delle correnti uscenti, oppure il calore scambiato o la differenza di temperatura. Attraverso i bilanci di massa e di energia vengono poi calcolati i valori di temperatura delle altre correnti. Si può specificare anche l'area di scambio (A) ed ottenere il coefficiente di scambio (U) o viceversa.
- L'operatore specifica il rapporto U·A e il programma, in base al valore dato, calcola le condizioni delle correnti uscenti.

Equazioni usate

- Conservazione della massa $M_{\text{out}} - M_{\text{in}} = 0$

- Conservazione dell'energia $Q = H_{out} - H_{in}$
- Equazione di bilancio di scambio termico $Q = U \cdot A \cdot LMTD$

Parametri da specificare

L'utente deve specificare solo alcuni tra i seguenti parametri, non tutti sono infatti indipendenti, in base alla conoscenza delle condizioni operative o alle specifiche.

- caduta di pressione, per default pari a 0
- temperatura dei flussi uscenti
- frazione di vapore dei flussi uscenti
- sottoraffreddamento dei flussi uscenti
- surriscaldamento dei flussi uscenti
- calore scambiato
- differenza temperatura ($T_{out} - T_{in}$)
- coefficiente di scambio termico (U)
- area di scambio (A)

Separatore (component separator):

Il separatore è un componente che prevede un solo ingresso e due uscite diverse per composizione chimica e condizioni termiche. Si possono definire varie condizioni di uscita tra cui punto di ebollizione, punto di rugiada, sottoraffreddamento e surriscaldamento dei flussi uscenti. Può essere adoperato come componente ideale in grado di separare completamente un elemento chimico da una corrente. Le condizioni di uscita vengono definite dall'utente per cui non sono definite in base a relazioni termodinamiche. Il calore scambiato dall'unità viene calcolato in base al bilancio termico tra flusso entrante e flussi uscenti. Resta alla valutazione dell'utente la fattibilità dell'operazione.

Parametri da specificare

- Temperatura flussi uscenti (per entrambe i flussi essa può esser pari ad un valore a scelta, alla temperatura di ebollizione, di rugiada, il grado di sottoraffreddamento e il grado di surriscaldamento alla pressione di esercizio del separatore) ;
- Pressione di uscita (se non specificata viene assunta pari a quella entrante);
- Caduta di pressione (se non specificata viene assunta pari a zero);

- Separazione Componenti (si può scegliere il flusso molare o la frazione di ogni componente da destinare nei due flussi di uscita);

Separatore di flusso (driver):

Il modello è in grado di separare un flusso entrante in più flussi uscenti (fino a tredici), caratterizzati da stesse composizioni chimiche e stessi valori delle grandezze intensive. Esso simula una trasformazione isobara ed isoterma.

Parametri da specificare:

Opzioni flussi uscenti: si può definire la ripartizione del flusso entrante nei flussi uscenti, la portata molare dei flussi uscenti e la portata massica dei flussi uscenti.

Si possono definire tutti i flussi meno uno che viene calcolato mediante il bilancio di massa.

Miscelatore (Mixer):

Il modello è in grado di miscelare fino a tredici flussi entranti. Esso simula una trasformazione adiabatica alla pressione fissata in uscita. Se esistono più flussi uscenti il miscelatore può essere considerato come un separatore di fase.

Si può notare che il modello eguaglia l'entalpia entrante con i flussi a quella uscente, per cui la temperatura uscente può assumere un valore diverso da quelle dei flussi in ingresso.

Parametri da specificare:

Pressione d'uscita: se non specificata, o se assume valore nullo o negativo, il programma attribuisce come pressione al flusso in uscita il valore minimo tra quelle entranti.

Se si specificano le caratteristiche della corrente uscente e quelle entranti meno una, il programma calcola la composizione di questa attraverso un bilancio di massa ed energia.

Compressore, turbina:

Tali modelli simulano una compressione/espansione isoentropica o politropica. I parametri di funzionamento possono essere la pressione uscente, il rapporto " β " di compressione/espansione o il lavoro scambiato durante la trasformazione: se si specifica la pressione finale o il rapporto β , il programma calcola il lavoro scambiato; viceversa il programma fornisce il valore della pressione finale. Se invece si fissano lavoro e pressione uscente, viene fornita l'efficienza adiabatica per

ottenere quelle prestazioni. Il lavoro fornito dalla turbina è negativo, quello richiesto dal compressore positivo. E' possibile definire la curva di lavoro del componente e i vari steps dell'operazione, il programma definisce l'energia richiesta e le condizioni del flusso uscente. Il modello ha una sola corrente di ingresso ma può avere più di un flusso uscente se dopo l'operazione si ha un cambiamento di fase.

Non è possibile simulare stadi interrefrigerati di compressione o stadi di refrigerazione della turbina attraverso spillamento di aria dal compressore. Quest'approssimazione può causare un errore di alcuni punti percentuali nel rendimento della turbina a gas. Si possono però simulare tali situazioni attraverso l'uso di più componenti intervallati da scambiatori di calore, miscelatori o separatori. Le uscite dal componente sono così ripartite (nel caso di tre uscite):

la prima uscita è vapore, la seconda è fase liquida organica e la terza è fase liquida acquosa.

Equazioni usate

Per una compressione politropica, il lavoro è calcolato tramite la seguente equazione:

$$W = \frac{F \cdot Z \cdot R \cdot T}{polyc} \cdot \frac{\left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \cdot polyc \right) - 1}{\eta_{pol}}$$

Dove:

- $polyc = \frac{k-1}{k \cdot \eta_{pol}}$ coefficiente politropico
- $k = \frac{c_p}{c_v}$
- η_{pol} efficienza politropica
- F flusso massico
- Z fattore di comprimibilità
- R costante universale dei gas
- T temperatura del flusso

Parametri da specificare:

- Pressione uscente, efficienza \Rightarrow Lavoro scambiato;
- Lavoro scambiato, Efficienza \Rightarrow Pressione uscente;

- β , Efficienza \Rightarrow Lavoro scambiato;
- Pressione uscente, Lavoro \Rightarrow Efficienza;
- Pressione uscente, Lavoro, Efficienza \Rightarrow Flusso Entrante;
- Curva di lavoro \Rightarrow Lavoro, Pressione uscente;

Nel caso di funzionamento nominale dell'impianto, sia per il compressore che per la turbina, è stata scelta una trasformazione del tipo isoentropica, indicando il valore dell'efficienza e della pressione d'uscita.

Il calcolo del lavoro scambiato dal componente corrisponde a quello calcolato dal programma per un tale tipo di trasformazione moltiplicato per il rendimento indicato (0.8 per la turbina, 0.75 per il compressore). Inoltre è stato valutato un coefficiente di comprimibilità che tiene conto dell'approssimazione di gas perfetto adottata.

Il calcolo effettuato quindi presenta un certo grado di accuratezza.

I rendimenti di queste macchine termiche influiscono in maniera non secondaria sull'efficienza totale dell'impianto; le perdite incontrate dai fluidi che le attraversano non sono affatto trascurabili, ma se ne può tener conto attraverso il rendimento isoentropico stesso, ricorrendo a dati statistici che tengano conto sia del tipo di macchina (compressore, turbina), che della taglia. E' noto, infatti, che le taglie maggiori di tali macchine hanno prestazioni più efficienti rispetto a quelle più piccole, e che le turbine presentano, a parità di taglia, delle efficienze superiori ai compressori.

4.4 Limiti della Simulazione.

Il limite principale delle simulazioni effettuate consiste nell'utilizzo di un modello di reattore che faccia riferimento ad una condizione di equilibrio chimico tra le varie specie e che quindi non prende in considerazione le cinetiche con cui esse reagiscono.

I risultati ottenuti in termini di composizione e stato fisico si basano su condizione di equilibrio termodinamico del sistema.

Questo aspetto è stato approfondito in particolar modo nel funzionamento del decarbonatore attraverso la messa a punto di un modello che, tenendo conto delle reali dinamiche di conversione del sorbente solido, ha consentito di calcolare il tempo di efficiente cattura del sistema stesso. In sostanza il modello in questione non consente di rappresentare le cinetiche vere e proprie in questione, ma, come sarà meglio chiarito nel capitolo 6, basandosi su dati di laboratorio pubblicati dall' American Chemical Society, permette di calcolare il limite di tempo entro cui i risultati

ottenuti dalle simulazioni ben approssimano il caso reale. Questi aspetti saranno meglio chiariti nel capitolo dedicato all'analisi vera e propria.

In CHEMCAD esiste un modello cinetico per trattare questo genere di reazioni, ma risulta piuttosto complesso in quanto bisogna disporre di tutti i valori delle costanti cinetiche in gioco, determinabili solo sperimentalmente, per cui si è ritenuto di non considerare, nell'ambito di questo lavoro, tale fase di studio.

Altro aspetto di cui tener conto riguarda l'impiego di catalizzatori, i quali possono essere determinanti negli equilibri tra reazioni diverse, favorendone alcune a scapito di altre. Questo aspetto riguarda ad esempio le reazioni di reforming del metano.

Non si sono infine affrontati tutta una serie di problematiche tecnologiche riguardo gli aspetti impiantistici, come gli scambi termici tra flussi, tra flussi ed apparecchiature, perdite di carico, tutti aspetti da cui, in un certo senso, l'analisi a parametri concentrati effettuata prescinde.

4.5 Modellizzazione dell'impianto sperimentale ZECOMIX in CHEMCAD

Di seguito verrà illustrato il modello dell'impianto Zecomix utilizzato in CHEMCAD attraverso le sue principali sezioni. Si noterà la notevole capacità di rappresentazione offerta dal codice e le numerose interconnessioni realizzabili tra i vari elementi delle diverse sezioni.

Si mostrano nel dettaglio l'unità di composizione del carbone e le due isole di gassificazione e di decarbonatazione. Viene riportato per completezza un'illustrazione della Microturbina e del modello d'insieme.

Unità di composizione del carbone:

Composizione carbone: da analisi immediata ad elementare

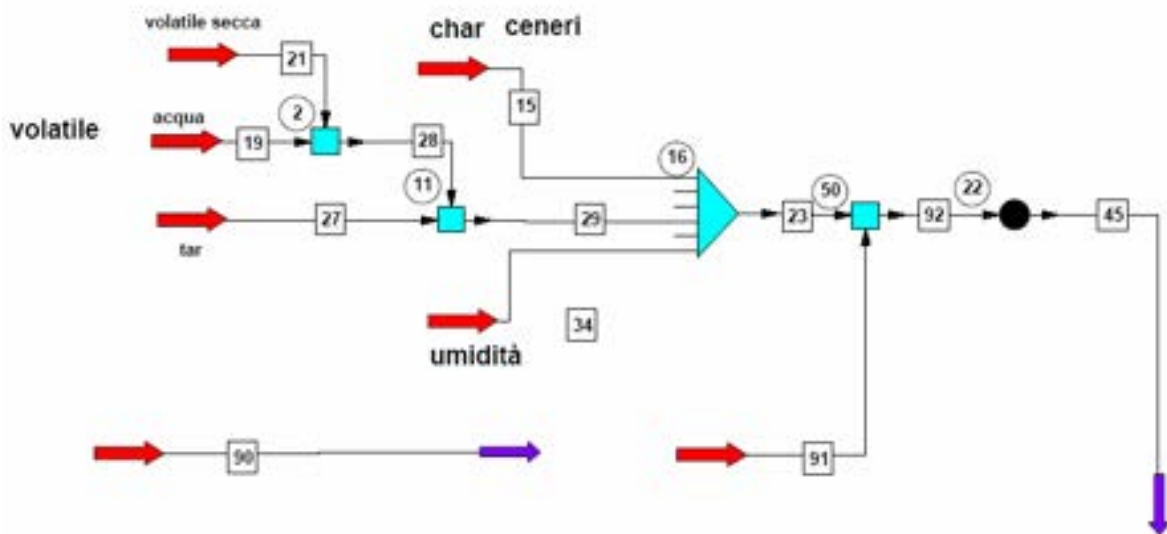


Figura 4.2 Schema CHEMCAD unità composizione del carbone

Questa unità costituisce un modello per la sintesi della composizione del carbone. Appaiono chiaramente in figura tutte le parti di cui il carbone è composto: il char (contenente anche le ceneri), la parte volatile (composta a sua volta da una parte secca ed acqua), il tar e l'umidità. Tutte queste componenti vengono miscelate nel MIXER 16. Le portate dei flussi sono quelle fornite dall'analisi elementare.

Lo stream di output che rappresenta il carbone solido viene miscelato alla sabbia silicea e trasferito, tramite lo STREAM TRANSFER UNIT, all'isola di gassificazione.

Unità di gassificazione

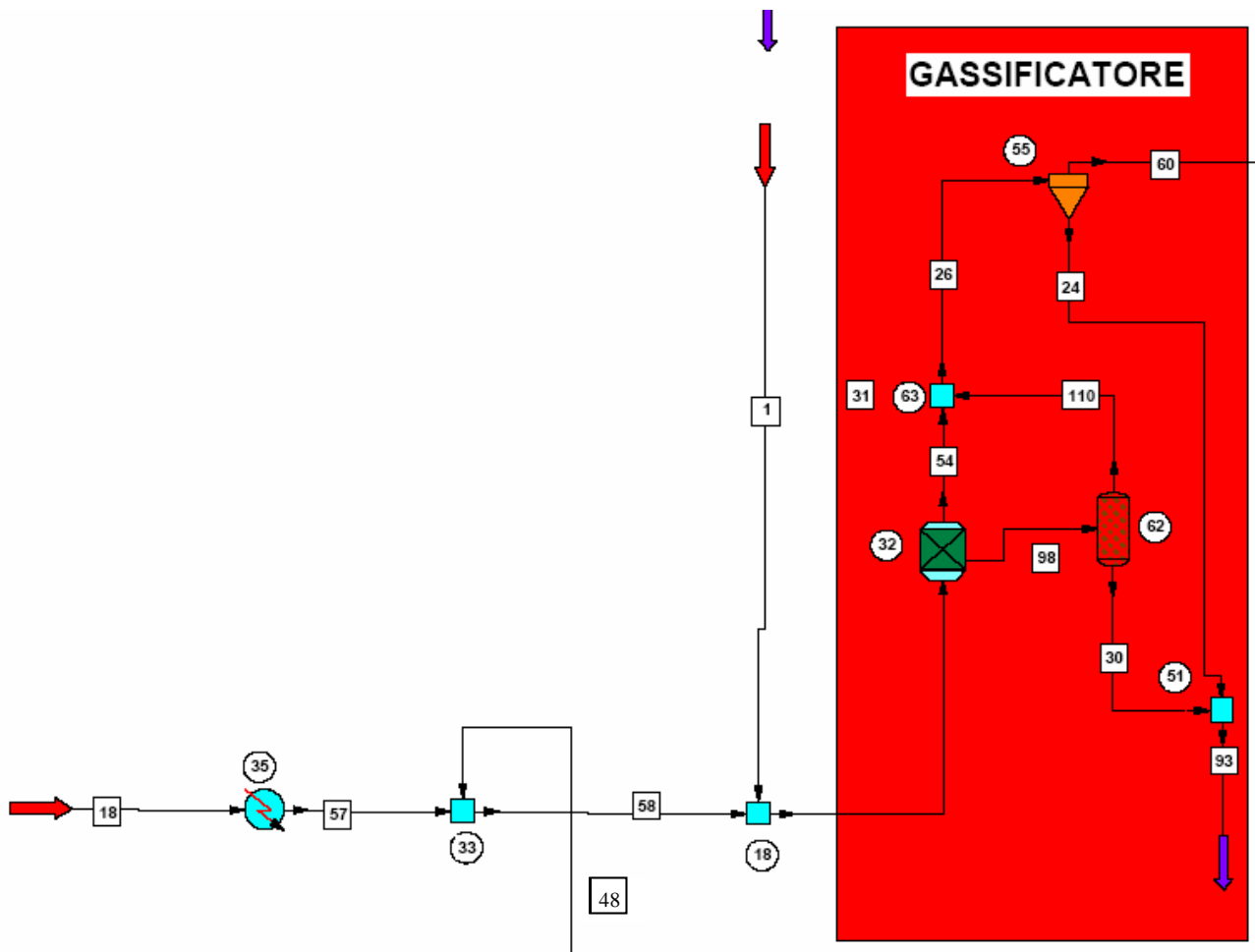


Figura 4.3 Modello CHEMCAD unità di gassificazione

Componenti principali della sezione.

1: Carbone;

18: Ossigeno che nello scambiatore 35 viene portato alla temperatura di 160°C

48: Vapore surriscaldato.

Questi tre elementi vengono miscelati prima dell'ingresso nel REATTORE di GIBBS 32, dato che questo prevede un solo ingresso. All'uscita del reattore si ha la completa separazione della fase gassosa 54 da quella solida 98 (ceneri). Quest'ultima nel separatore 62 viene suddivisa in due flussi: il flusso 30 rappresenta lo scarico delle ceneri dal gassificatore, mentre il flusso 110 restituisce parte delle ceneri al flusso di syngas in uscita dal reattore per simulare il trascinarsi delle particelle.

Infine si ritrova il ciclone 55 che ripulisce il syngas in modo da tener conto del contributo energetico ad esso associato.

Il syngas (stream 60) in uscita dalla sezione è convogliato alla sezione di Decarbonatazione.

Unità di Decarbonatazione

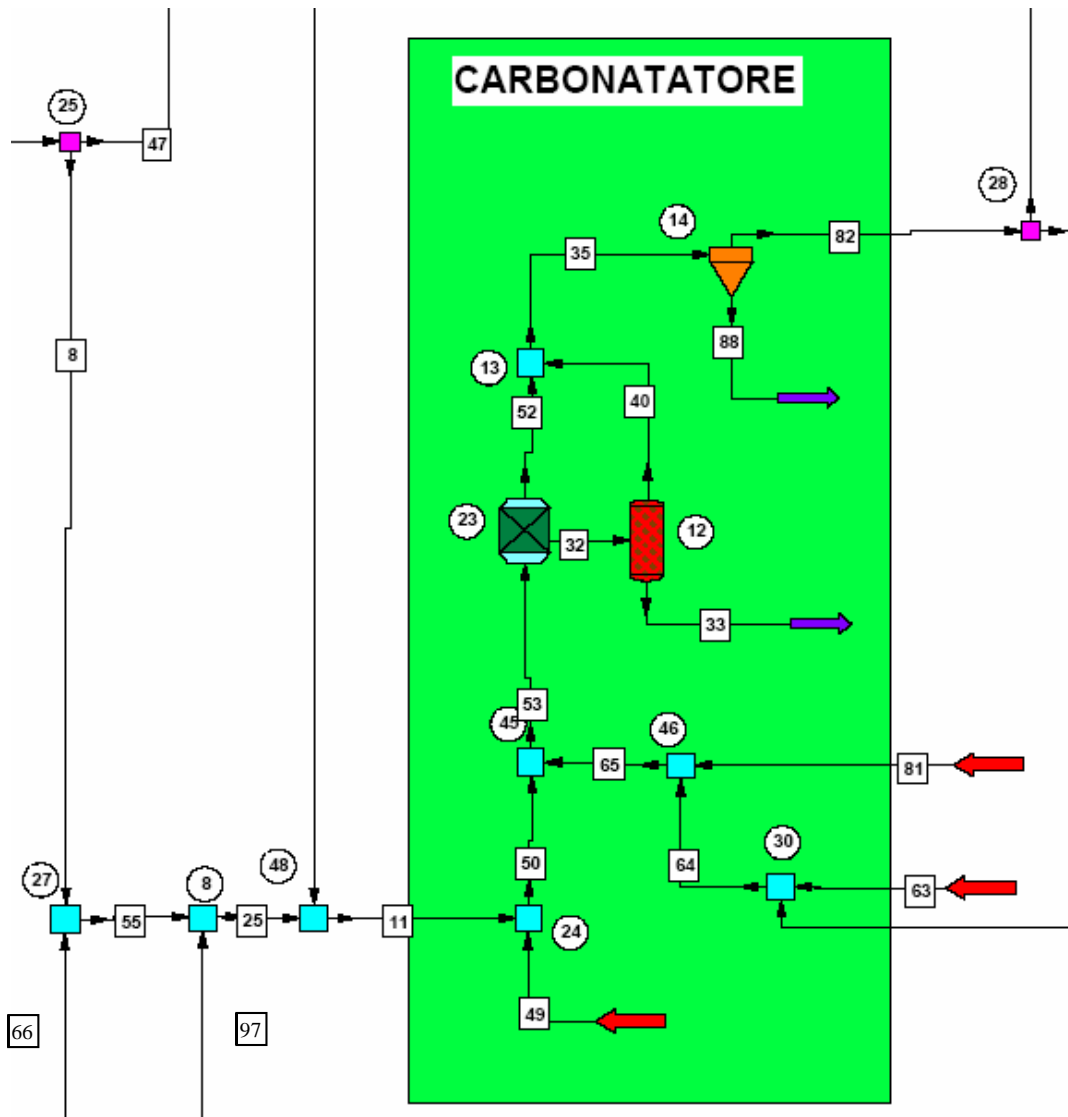


Figura 4.4 Modello CHEMCAD unità di decarbonatazione

Nella figura compare il modello adottato per il decarbonatore o carbonatatore in cui vi sono rappresentati diversi sistemi di alimentazione. Il flusso 8 rappresenta il syngas proveniente dal gassificatore che viene miscelato al vapore (stream 66) e poi al metano (97), entrambi, questi due alla temperature di 160°C. Lo stream 48 rappresenta syngas uscente da uno scrubber, quindi depurato. Si è valutata l'ipotesi di poter adoperare anche questa soluzione.

Il flusso 49 rappresenta il carico di dolomite che, come sarà meglio spiegato nell'analisi, qui è rappresentata da una portata e non da un carico fisso. Si chiarirà in seguito come il modello è stato adattato al caso reale.

Gli stream 81 e 63 rappresentano flussi per l'alimentazione di syngas nel caso di funzionamento autonomo. (si riportano per completezza il modello della microturbina e dell'intera piattaforma)

Si riportano di seguito la modellazione della Microturbina e dell'intero impianto.

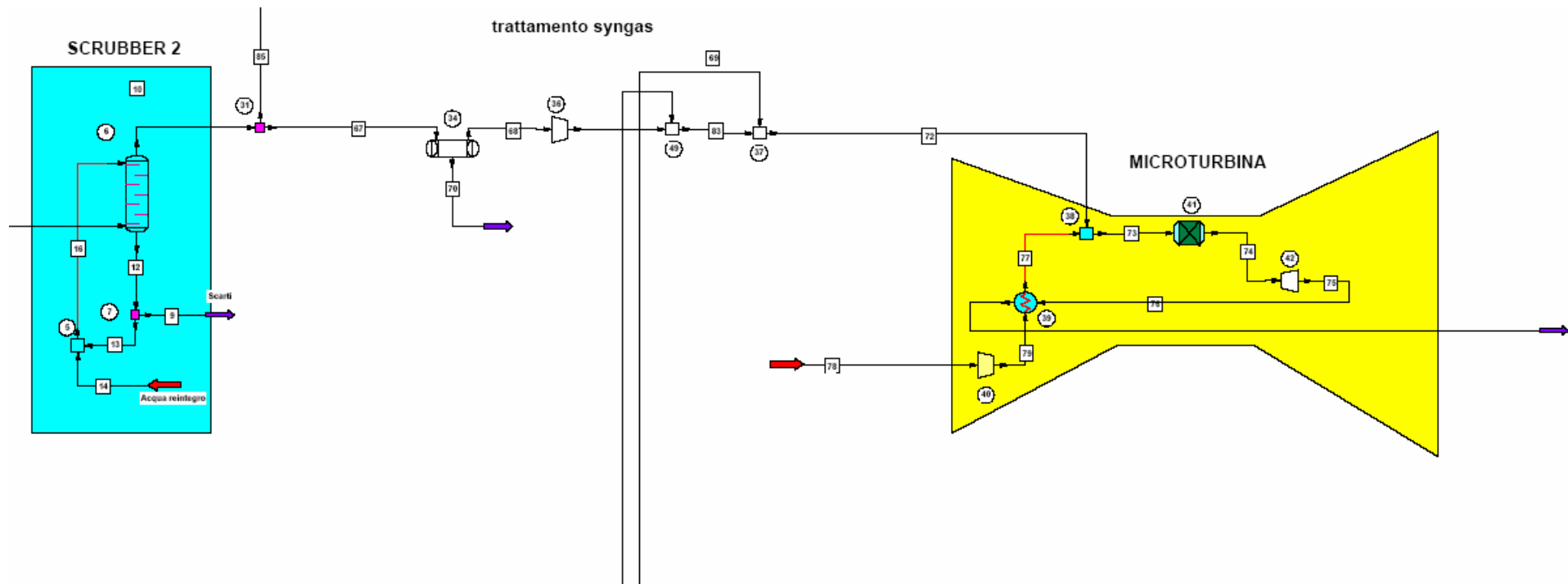


Tabella 4.5 Modello CHEMCAD della sezione di potenza

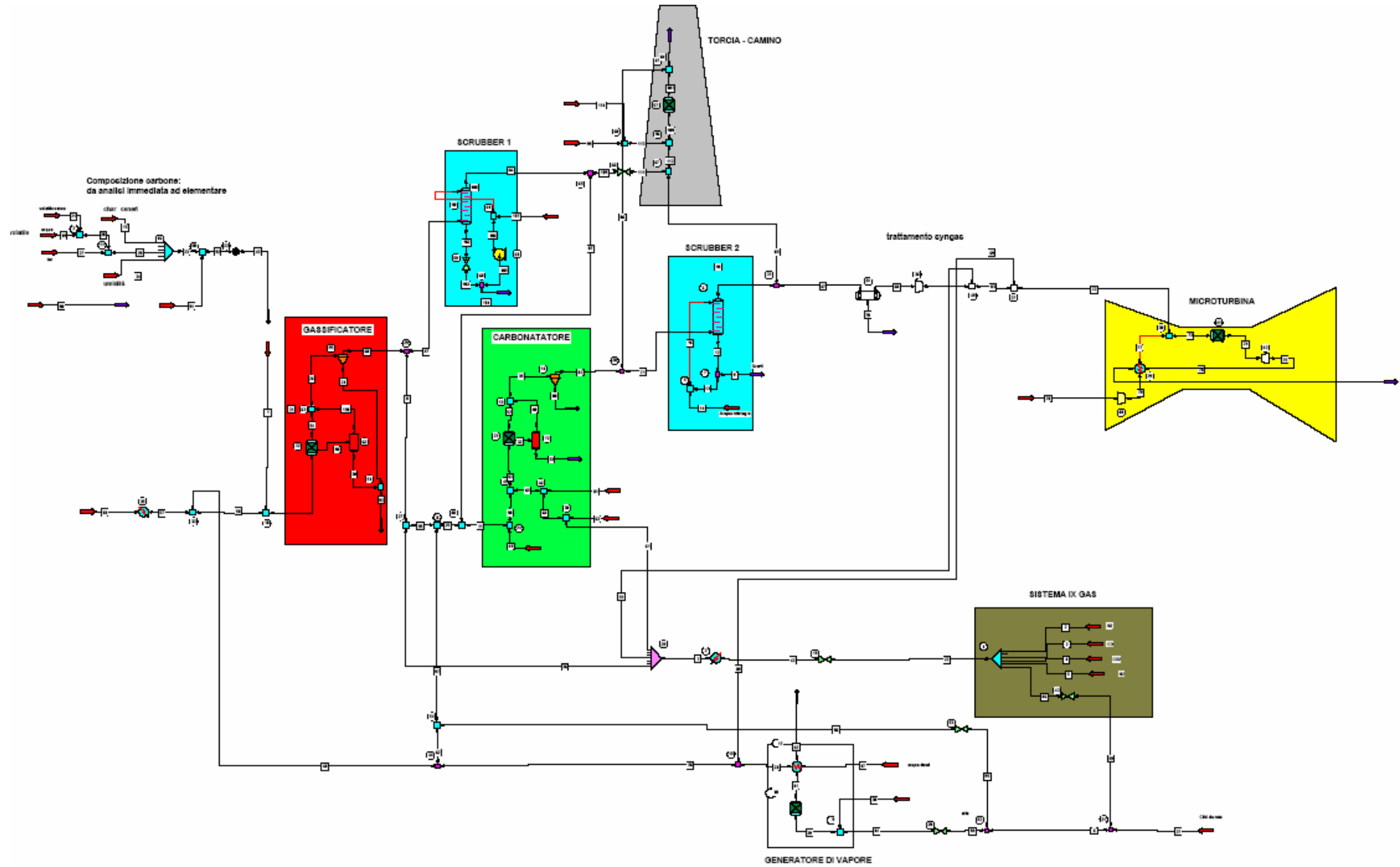


Figura 4.6 Modello CHEMCAD della Piattaforma Sperimentale Zecomix

5 Analisi di sensitività dell'impianto

5.1 Sezione di Gassificazione

La sezione di gassificazione dell'impianto è descritta schematicamente nella figura riportata di seguito:

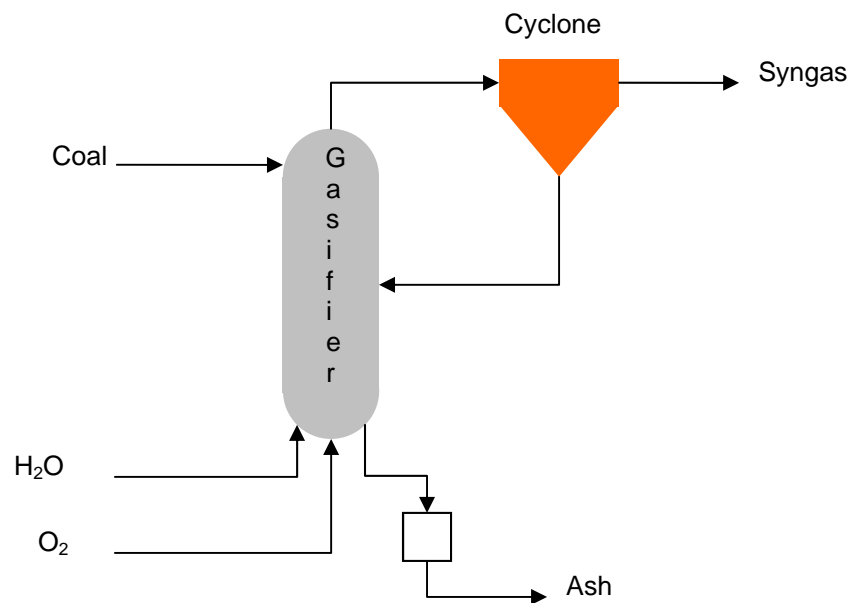


Figura 5.1 Schema funzionale gassificatore

Il gassificatore è costituito da un reattore a letto fluido. L'inerte del letto è costituito da sabbia silicea. Questa ha la funzione sia di renderne uniforme la temperatura sia di favorire l'effetto di mescolamento delle particelle di carbone.

Sia la dimensione del grano di carbone che della sabbia, sono opportunamente determinati.

Il fluido gassificante, che entra dalla base del reattore, è costituito da ossigeno e vapore surriscaldato, alla temperatura di 160°C e pressione atmosferica.

Il syngas prodotto, in uscita dalla parte alta del reattore, è convogliato in un idrociclone dove avviene la separazione dalle ceneri trascinate, le quali, a loro volta, sono riciclate in seno al letto, per permettere alle particelle di completare la reazione. Sul fondo del reattore è alloggiato un sistema di scarico dei solidi esausti.

Le condizioni operative nominali del reattore prevedono le seguenti portate in ingresso:

- 50 kg/h carbone (+11 kg/h inerte);
- 32 kg/h ossigeno (160°C, 1 atm);
- 30 kg/h vapore (160°C, 1 atm);

Dalle simulazioni eseguite, deriva che la produzione di 100kW elettrici in turbina è ottenuta con 50 kg/h di carbone in ingresso al gassificatore.

Le portate dei flussi di processo sono state valutate al fine di ottenere le condizioni operative ottimali per ogni singolo componente della piattaforma sperimentale, in termini di temperature e composizione chimica dei prodotti.

L'indagine che è stata condotta costituisce un'analisi di sensitività della sezione al fine di realizzare una mappa di punti che ne caratterizzino i diversi regimi di funzionamento, delineando in particolare i confini al di fuori dei quali le prestazioni del gassificatore saranno giudicate non accettabili.

Il range delle condizioni operative è determinato dai limiti imposti alla temperatura di esercizio, la quale influenza le caratteristiche chimico-fisiche del syngas (LHV, composizione chimica, contenuto entalpico, etc.) e la vita del reattore stesso, e dai limiti fluidodinamici di fluidizzazione e trascinamento delle particelle all'interno del letto del reattore.

Le dimensioni delle particelle solide in ingresso sono determinate in modo che il range di velocità dei gas in ingresso ed in uscita dal reattore (relativamente ai casi considerati nell'analisi) sia sufficientemente lontano dai rispettivi valori di minima fluidizzazione del letto, da un lato, e trascinamento delle ceneri dall'altro. (Viene riportato in appendice la procedura di calcolo eseguita).

A tale scopo l'analisi è strutturata in due parti fondamentali:

- a) In un primo momento è stata eseguita un'analisi di sensitività al variare dei rapporti O_2/C e H_2O/C (dove C rappresenta la quantità di carbonio contenuta nel carbone in ingresso). La scelta di riferire le portate alla quantità di carbonio entrante è stata fatta con l'obiettivo di ottenere dei valori di riferimento validi a prescindere dalle portate in massa di flussi di processo.

Nello specifico sono stati considerati i seguenti valori:

O_2/C	0.62	0.89	1.12	1.23	1.39	1.5	1.62
H_2O/C	0.58	0.81	1.04	1.16	1.27	1.5	1.73

Tabella 5.1 Valori dei rapporti tra le portate considerate

b) L'analisi è stata in seguito estesa ad una serie di casi con portate di carbone differenti.

La modellazione del gassificatore mediante il codice di calcolo CHEMCAD prevede le seguenti ipotesi:

1. Il reattore è del tipo PSR (perfect stirred reactor): perfetto mescolamento dei reagenti all'interno del letto. Le condizioni operative risultano omogenee all'interno del reattore.
2. Equilibrio di GIBBS per le reazioni chimiche. Sono ignorati fenomeni di cinetica chimica. Il funzionamento ottimale è supposto prescindere da tali modelli.
3. Il modello termodinamico è basato sui principi di bilancio energetico e di massa.
4. Il processo è considerato adiabatico.

Si riportano di seguito le principali reazioni del processo di gassificazione:

Composti organici \leftrightarrow TAR + char + gas	Pirolisi
Composti minerali \leftrightarrow ceneri	
$C + O_2 \leftrightarrow CO_2 - \Delta H$	Ossidazione totale
$C + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO - \Delta H$	Ossidazione parziale
$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 + \Delta H$	Gassificazione
$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 - \Delta H$	Idrogassificazione
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 - \Delta H$	Shift conversion
$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O - \Delta H$	Metanazione
$C_nH_m + (2n-m)/2 H_2 \leftrightarrow nCH_4 - \Delta H$	Hydrocracking
$C_nH_m + nH_2O \leftrightarrow nCO + (n+m)/2 H_2 + \Delta H$	Gassificazione gas di pirolisi

Tabella 5.2 Principali reazioni di gassificazione

A valle delle simulazioni sono state evidenziati i seguenti risultati:

1. Temperatura del syngas (°C)
2. Potere calorifico del syngas (Low Heating Value) (kJ/kg)
3. Contenuto Entalpico Specifico (kJ/kg syn)
4. Totale Entalpia Specifica Uscente (somma 2)+3)) (kJ/kg syn);
5. Totale Contenuto Entalpico (o totale potenza termica del syngas) (kJ/h);
6. Totale Potenza Chimica (portata oraria di syngas per il potere calorifico inferiore) (kJ/h);
7. Totale Potenza Uscente (somma 5) + 6)) (kJ/h);

8. Composizione chimica del syngas.

La temperatura è indice dell'efficienza stessa del processo di gassificazione. Per valori troppo bassi, infatti, il syngas in uscita presenta, bassi valori di Idrogeno e Monossido di Carbonio (vettori energetici); per valori troppo alti, invece, alte concentrazioni di Anidride Carbonica, la quale denuncia un'eccessiva "ossidazione totale" di Carbonio nel letto, che anziché gassificare, brucia.

Le altre grandezze, quelle specifiche in particolare, sono indicative del grado di conversione di energia chimica del combustibile in energia termica piuttosto che energia chimica del syngas.

Al fine di generalizzare i risultati ottenuti, si è pensato di riferire le grandezze specifiche anche all'unità di massa di combustibile entrante, cioè il kg di carbone. In tal modo risulta semplice calcolare tutte le grandezze estensive per portate diverse di carbone stesso, con la condizione, però, che i rapporti tra i reagenti siano gli stessi. Infatti, trattandosi di un'analisi all'equilibrio di tipo zero-dimensionale (o a parametri concentrati), i valori specifici non cambiano se i rapporti tra le portate in ingresso restano gli stessi. Sono state così calcolate potenze chimiche, entalpiche e totali, nonché composizioni del syngas stesso, per differenti portate di carbone (seconda parte dell'analisi). Di seguito, con riferimento alla portata nominale di carbone, sono riportati i risultati:

TEMPERATURE (°C)	O2/Carbon (kg/kg)						
	0.62	0.89	1.12	1.23	1.39	1.50	1.62
H2O/Carbon (kg/kg)							
0.58	661.35	719.74	760.11	781.16	1033.25	1227.54	1397.49
0.81	638.18	694.20	732.10	766.83	1002.10	1184.82	1348.30
1.04	618.59	673.68	709.45	755.38	973.56	1145.71	1302.70
1.16	609.77	664.65	699.81	753.71	960.20	1127.41	1281.19
1.27	601.47	656.27	691.00	748.39	947.36	1109.88	1260.49
1.50	586.17	641.04	677.89	738.01	923.19	1076.99	1221.42
1.73	572.30	627.39	669.91	727.92	900.80	1046.69	1185.23

1.23 O2/carbon; 1.16 H2O/carbon = condizioni nominali

Tabella 5.3 Valori di Temperatura del processo

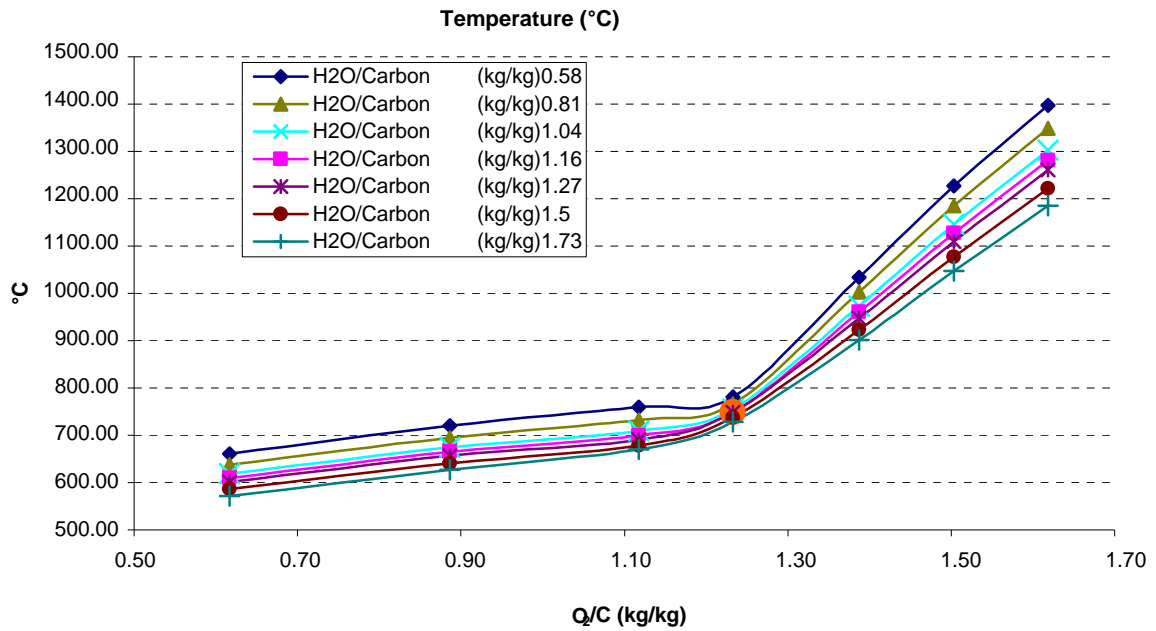


Grafico 5.1. Andamento della Temperatura al variare di O₂/C e H₂O/C

LHV (kJ/kg syn)	O ₂ /Carbon (kg/kg)							
	0.62	0.89	1.12	1.23	1.39	1.50	1.62	
H ₂ O/Carbon (kg/kg)								
0.58	10661.32	11631.97	12201.51	12476.77	11376.68	10543.25	9754.66	
0.81	10003.76	10944.68	11638.49	11624.63	10630.37	9876.28	9157.96	
1.04	9509.82	10376.52	11067.88	10870.42	9972.07	9286.54	8626.33	
1.16	9304.04	10129.38	10810.80	10573.92	9671.01	9016.29	8384.73	
1.27	9123.19	9905.52	10576.12	10247.60	9388.37	8759.79	8151.98	
1.50	8825.25	9513.99	10071.72	9650.00	8865.71	8287.90	7724.73	
1.73	8587.69	9192.34	9500.58	9115.51	8396.75	7860.37	7338.87	

1.23 O₂/carbon; 1.16 H₂O/carbon = condizioni nominali

Tabella 5.4 Valori del LHV del syngas

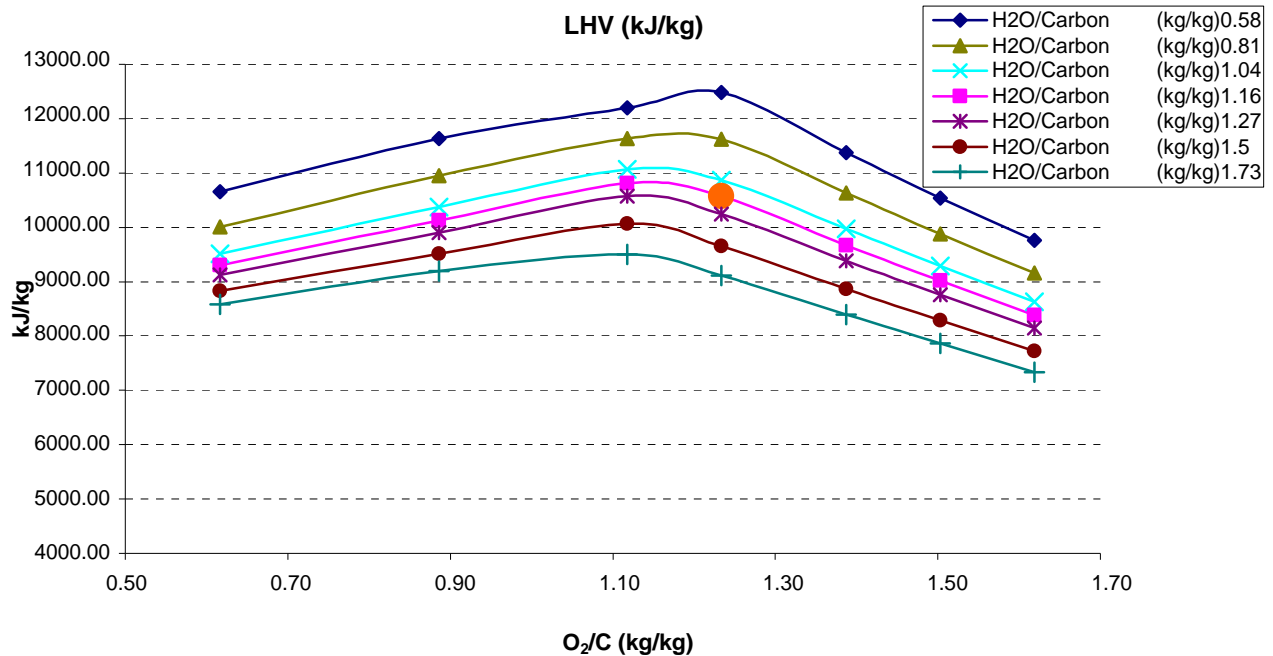


Grafico 5.2 Andamento del Potere Calorifico Inferiore al variare di O₂/C e H₂O/C

5.1.1 Analisi dei risultati

La variazione della temperatura e del potere calorifico, sono indice dell'influenza dei parametri O₂/C e H₂O/C sul processo.

Per quel che riguarda l'ossigeno, l'aumento della sua portata determina un innalzamento generalizzato delle temperature (aumento non lineare con la portata di ossigeno aggiunta). Dalla figura riportata (fig. 1) si nota che in un intorno del valore di 1.23 del rapporto O₂/C, si ha un inflessione delle curve: da tale punto in poi le temperature crescono molto più rapidamente.

Questo comportamento denuncia un evidente aumento del processo di combustione del carbone a discapito del processo di gassificazione. Di conseguenza il calore sviluppato da tali reazioni

aumenta, determinando un maggiore innalzamento delle temperature e quindi una maggiore conversione dell'energia entrante in forma termica anziché chimica.

Questo fenomeno spiega anche l'andamento delle curve raffiguranti il LHV oltre la condizione nominale (diminuendo la quantità di H₂ e CO nel syngas, il potere calorifico diminuisce). Alle basse portate il valore del LHV tende a diminuire rispetto a quello nominale perchè anche in questo caso, ma per ragioni diverse, risulta bassa la produzione di H₂ e CO. La reazione di gassificazione, infatti, essendo endotermica necessita di calore per rilasciare Idrogeno, che evidentemente in ambiente poco ossidante, non si sviluppa in maniera adeguata. D'altro canto a causa dell'equilibrio della reazione di shift dell'acqua con la temperatura, per tali portate di ossigeno, si ha una prevalenza di anidride carbonica a scapito del CO.

Per quel che riguarda l'influenza del vapore, si può notare come esso non modifichi sostanzialmente l'andamento qualitativo delle curve di entrambe i grafici.

Una sua variazione genera semplicemente una diminuzione nei valori sia dell'una che dell'altro, evidenziando la sua funzione di controllo della temperatura.

Il vapore in eccesso, comportandosi da inerte, assorbe calore e quindi causa la diminuzione della temperatura. L'influenza sul LHV, invece, dipende da due fattori. Il primo è legato alla distribuzione dello stesso contenuto energetico del syngas in uscita su una portata in massa maggiore (diluizione dovuta al vapore in eccesso considerato inerte); la seconda appare chiara considerando le reazioni di gassificazione e di shift conversion:

- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ shift conversion
- $\text{C} + \text{H}_2\text{O} + \Delta\text{H} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ gassificazione

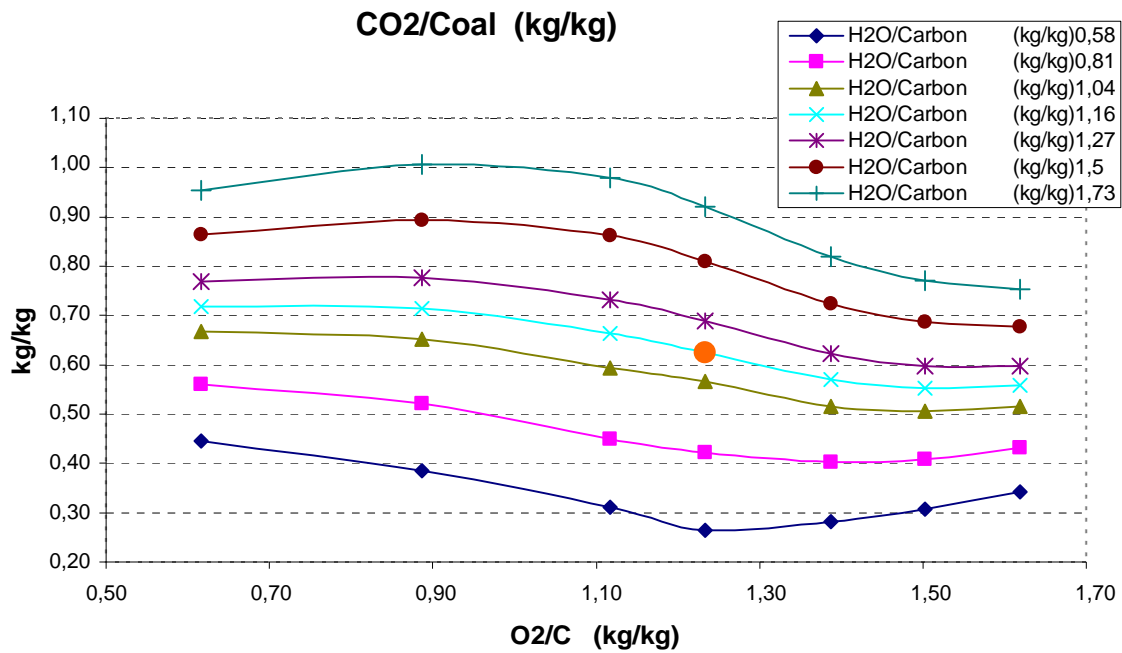
E' chiaro che un eccesso di vapore sposta l'equilibrio di queste reazioni verso destra, determinando complessivamente un aumento di idrogeno ed anidride carbonica. Tra i due fattori, il primo è dominante.

Inoltre, la reazione di shift del CO va a contrastare il deposito di carbonio solido dovuto alla reazione di equilibrio tra CO e CO₂.

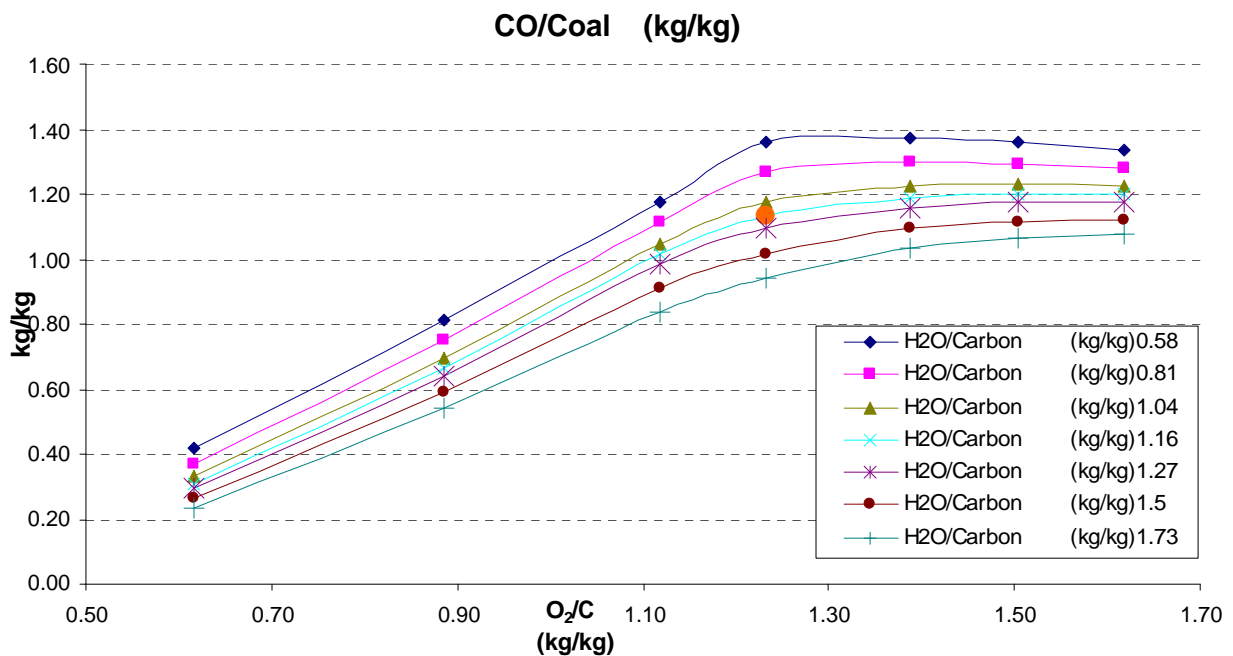
- $2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ Reazione di Boduard

Questo aumenta l'efficienza del processo stesso.

Di seguito si riportano i grafici circa l'andamento di CO₂, CO e H₂ che effettivamente confermano quanto discusso.



Gráficoo 5.3 Andamento della portata di CO₂ (kg/kg di carbone) al variare dei rapporti O₂/C e H₂O/C



Gráficoo 5.4 Andamento della portata di CO(kg/ kg di carbone) al variare dei rapporti O₂/C e H₂O/C

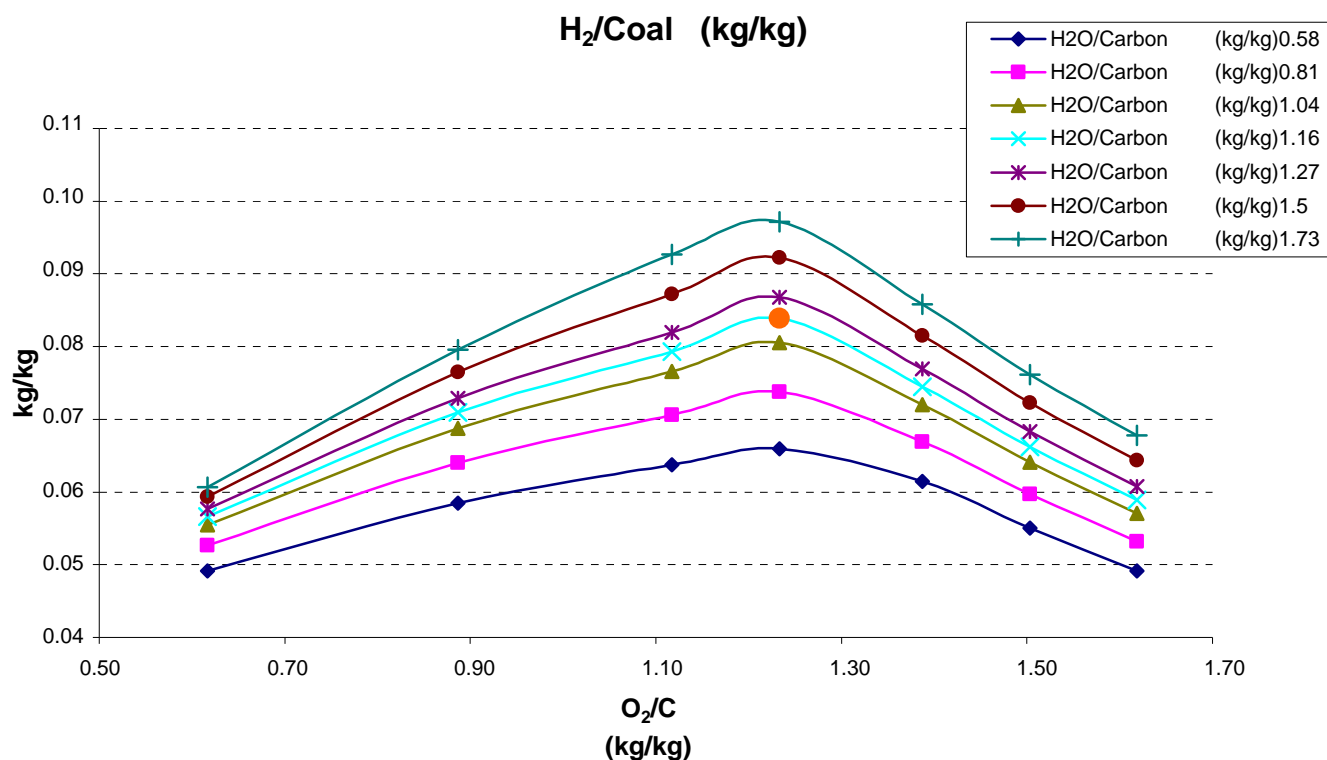


Grafico 5.5 Andamento della portata di H₂ per kg di carbone al variare dei rapporti O₂/C e H₂O/C

Immediatamente si nota che nella condizione nominale, la produzione di Idrogeno presenta un massimo relativo. L'aumento di ossigeno ne genera una diminuzione. Questo è dovuto ad un aumento delle reazioni di combustione del carbonio, il quale è in conseguenza sottratto alla reazione di gassificazione. Anche per basse portate di O₂ tale reazione è inibita in quanto endotermica. Il calore necessario, infatti, proviene soprattutto dalla reazione di parziale combustione del carbonio che, però, in ambiente troppo poco ossidante, non ha luogo in misura tale da risultare adeguata alla reazione di gassificazione stessa.

È interessante osservare il comportamento antitetico del CO e della CO₂. Inizialmente, per le temperature sviluppate e la pressione considerata (atmosferica), la reazione di shift dell'acqua genera un eccesso di CO. La tendenza si inverte, all'aumentare ulteriormente dell'ossigeno, per l'inevitabile ossidazione totale del carbonio.

In conformità a tali considerazioni, è stato posto un limite ai valori accettabili delle temperature di esercizio tra 650 e 1200 °C, come indicato precedentemente. In tal modo si cerca di ottenere un syngas con apprezzabili caratteristiche energetiche, vale a dire un'elevata potenza chimica ed un calore sensibile relativamente contenuto.

5.1.2 Analisi delle prestazioni di processo

Per poter definire un grado di efficienza del processo descritto, sono stati presi in considerazione i seguenti rapporti:

- $\eta_{en} = \frac{P_{TOT}^{out}}{P_{TOT}^{in}}$ (Rendimento Energetico);
- $\eta_{LHV} = \frac{n_{syn} \cdot LHV}{P_{TOT}^{in}}$ (Rendimento Gas Freddo);

Per quel che riguarda il primo, il suo valore risulta molto elevato perché nel tipo di analisi eseguita l'unica differenza tra i termini al numeratore e denominatore è rappresentata dal calore sensibile trattenuto dalle ceneri.

Nel caso nominale il valore del rendimento energetico è pari a circa il 97%, mentre il suo valor medio tra i casi ritenuti termicamente accettabili è circa del 93%.

Il Rendimento di Gas Freddo è sicuramente più indicativo del precedente come indice di valutazione delle prestazioni, in quanto rapporta l'effetto utile del syngas, alla spesa energetica totale impiegata in ingresso. Nel caso nominale il suo valore è circa pari al 86%, mentre il suo valor medio è del 79% circa.

5.2 Sezione di Decarbonatazione e Steam Reforming.

La sezione di Decarbonatazione dell'impianto provvede principalmente al sequestro dell'anidride carbonica contenuta nel syngas proveniente dal gassificatore. Tale azione è resa possibile grazie all'impiego di un sorbente solido a base di ossido di calcio, la Dolomite Calcinata.

La figura seguente rappresenta una schematizzazione della sezione:

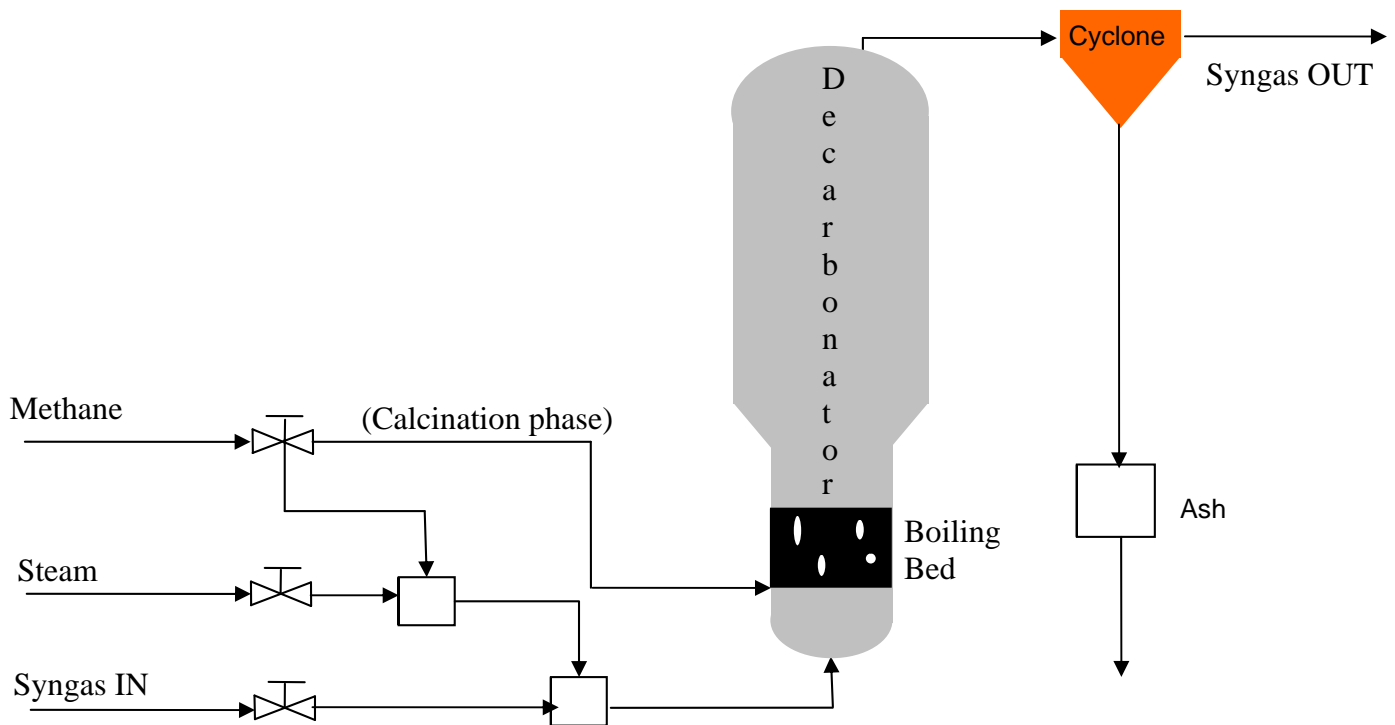


Figura 5.2 Schema funzionale Decarbonatore

Il reattore è costituito da un tubo cilindrico alto complessivamente 5.4 m e diviso in due zone, le cui sezioni presentano diametri interni di 1 m e di 1.4 m disposte come in figura. Il syngas viene dapprima miscelato ad opportune quantità di metano e vapore, e poi convogliato nel reattore dove un letto di particelle solide di dolomite calcinata provvede a depurarlo dall'anidride carbonica. Il letto è di tipo fluido bollente, tipologia particolarmente adatta a rendere uniforme la temperatura ed ottimale la miscelazione tra le parti reagenti. In uscita il syngas depurato attraversa un ciclone che provvede alla rimozione delle particelle eventualmente trascinate. L'intero processo avviene a pressione atmosferica.

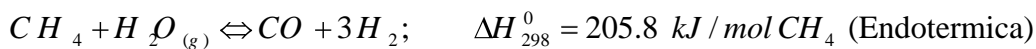
Il funzionamento del reattore prevede l'alternarsi di fasi di cattura della CO_2 (Carbonazione della dolomite) a fasi di rigenerazione del sorbente esausto (Calcinazione). La quantità di dolomite impiegata è batch all'interno del letto, ma si dovrà provvedere periodicamente ad un suo parziale reintegro (con dolomite fresca nella fase di calcinazione) per l'inevitabile scadenza di prestazioni dovuta all'utilizzo ciclico.

L'azione di sequestro dell'anidride carbonica avviene a seguito della reazione:



Il prodotto è costituito da Carbonato di Calcio (CaCO_3) che nella successiva fase di Calcinazione, mediante apporto di calore, viene scisso nuovamente in CaO e CO_2 . Il calore necessario viene fornito attraverso combustione di metano. In tal modo si libera una corrente di anidride carbonica che può essere opportunamente stoccata.

Nella fase di Carbonazione risulta necessario contenere la temperatura d'esercizio in un range di valori tra $[600^\circ\text{C}, 700^\circ\text{C}]$ circa per poter realizzare un' apprezzabile avanzamento della reazione stessa. Essendo quest'ultima esotermica, si è pensato di realizzare un processo autotermico grazie all'iniezione di metano e vapore, i quali, tramite la reazione di Steam-Reforming, assorbono il calore in eccesso. In tal modo aumenta la resa di idrogeno nel syngas uscente. Questo appare evidente dalle reazioni di reforming stesse:



Dalla reazione complessiva si ha comunque formazione di nuova CO_2 , della quale si deve tener conto nel dimensionamento della carica di dolomite. E' quindi evidente che la quantità complessiva di atomi di Carbonio presente nel reattore nei diversi composti (CO , CO_2 , CH_4) è indicativa delle potenzialità effettive della reazione di cattura.

In condizioni nominali di funzionamento sono previste le seguenti portate in ingresso:

- 51 kg/h (circa) syngas;
- 16 kg/h CH_4 (160°C , 1 atm);
- 90 kg/h H_2O (160°C , 1 atm);

La composizione del syngas a cui si fa riferimento si ottiene tramite un'alimentazione del gassificatore con 25 kg/h di carbone, piuttosto che 50 kg/h (taglia del gassificatore). Questo in quanto il metano impiegato al carbonatore costituisce un ulteriore apporto energetico all'intero processo in virtù del quale è possibile pensare ad un funzionamento ridotto del gassificatore. Le proporzioni sono state ottenute tenendo presente le esigenze di funzionamento della microturbina che prevedono un'alimentazione con 5 kmol/h di idrogeno. Le portate di vapore ed ossigeno in ingresso al gassificatore sono state adeguate in modo che i rapporti O_2/C e $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ siano comunque quelli nominali (pari rispettivamente a 1.23 e 1.16).

Nelle condizioni descritte, l'apporto complessivo di moli di carbonio al Carbonatore è di 1.94 kmol/h. Il dimensionamento del reattore batch prevede una dimensione in massa del letto fluido pari a 215 kg di dolomite calcinata. Tale quantitativo, come già spiegato, è fisso all'interno del reattore ed è dimensionato per circa un'ora di funzionamento nella fase di sequestro della CO_2 . Nella dolomite calcinata è inoltre presente Ossido di Magnesio (MgO) che è inerte ai fini del processo

chimico, ma stabilizza la struttura del sorbente nel processo multiciclico di rigenerazione dell'ossido di calcio [Silaban et al., 1996].

Infine nel letto vi è una quantità di circa 110 kg di catalizzatore a base di Nichel per lo Steam-Reforming per il quale è prevista una fase di reazione di riduzione a base di Idrogeno ed Azoto tra le due precedenti.

L'analisi condotta ha indagato molteplici regimi di funzionamento (on e off design) del Carbonatore in corrispondenza a diverse portate dei flussi in ingresso. Lo scopo principale è stato quello di eseguire un'analisi di sensibilità dei principali parametri del processo: temperatura e durata della fase di Carbonatazione. L'analisi è articolata in due parti:

1) dapprima è stata eseguita una serie di simulazioni al calcolatore, che hanno consentito di determinare le principali caratteristiche chimico-fisiche del syngas in uscita in termini di composizione chimica e temperatura

2) successivamente, a partire da dati sperimentali circa le modalità di conversione dell'ossido di calcio in funzione della pressione parziale della CO_2 , è stata determinata una procedura per la stima del tempo effettivo di Carbonatazione, e, nello specifico, applicata alle condizioni nominali di funzionamento del reattore.

Come sarà mostrato dettagliatamente in seguito, il metano ricopre un ruolo fondamentale per la stabilizzazione della temperatura di esercizio.

I valori delle portate di CH_4 considerati nei diversi casi sono inclusi nel range [0 kg/h, 38 kg/h]. La portata di vapore, invece, è stata di volta in volta adeguata, tenendo conto delle esigenze del processo di reforming (3.5 kg H_2O /kg CH_4).

Il syngas uscente entrante nel reattore è stato preso in riferimento a differenti condizioni di funzionamento del gassificatore, nel quale il syngas è prodotto. Ciò ha consentito di stimare l'influenza del processo di gassificazione sul corretto funzionamento del carbonatore. Sono state considerate le seguenti condizioni di funzionamento del gassificatore: 25 kg/h di carbone, 40 kg/h e 50 kg/h, adeguando le portate di ossigeno e vapore in ingresso al gassificatore in modo da lasciare invariati i rapporti O_2/C e $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$. Considerando poi che la temperatura e la composizione del syngas prodotto dal gassificatore dipendono essenzialmente dai valori dei rapporti O_2/C e $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ nel gassificatore, e che esse vanno ad influenzare il funzionamento del Decarbonatore, sono stati analizzate anche le seguenti condizioni di produzione del syngas:

- Condizione al gassificatore: $\text{O}_2/\text{C} = 0.89$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1.16$; ($T=665^\circ\text{C}$; 0.67 kgCO/kg Coal)
- Condizione al gassificatore: $\text{O}_2/\text{C} = 1.23$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1.16$; ($T=754^\circ\text{C}$; 1.13 kgCO/kg Coal)
- Condizione al gassificatore: $\text{O}_2/\text{C} = 1.50$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1.16$; ($T= 1127^\circ\text{C}$; 1.2 kgCO/kg Coal)

In realtà, come evidenziato dall'analisi precedente, la portata di vapore è meno determinante rispetto a quella di ossigeno sulle caratteristiche stesse del syngas, per cui si è scelto di variare solo quest'ultima rispetto al caso nominale. Tale parametro, infatti, è il diretto responsabile del quantitativo di CO e della temperatura del syngas nel gassificatore, principali fattori di influenza sul Decarbonatore.

La seguente tabella riassume tutti i casi studiati:

	H ₂ O (kg/h)				
	34	62	90	121.5	167
	CH ₄ (kg/h)				
	0	8	16	25	38
25 kg/h Coal	x	x	X	x	x
40 kg/h Coal		x	X	x	x
50 kg/h Coal			X	x	x

Alimentazione Gassificatore:

(H₂O/C = 1.16; O₂/C = 1.23);

(H₂O/C = 1.16, O₂/C = 0.89);

(H₂O/C = 1.16, O₂/C = 1.50);

Nel tipo di analisi effettuata il modello del carbonatore presenta caratteristiche identiche a quelle del gassificatore:

- Il reattore è del tipo PSR (perfect stirred reactor): perfetto mescolamento dei reagenti all'interno del letto. Le condizioni operative risultano omogenee all'interno del reattore.
- Equilibrio di GIBBS per le reazioni chimiche. Sono ignorati fenomeni di cinetica chimica. Il funzionamento ottimale è supposto prescindere da tali modelli.
- Il modello termodinamico è basato sui principi di bilancio energetico e di massa.

Il processo è considerato adiabatico

A valle delle simulazioni realizzate, sono stati posti in evidenza i seguenti parametri caratterizzanti il processo:

Temperatura;

kmol C catturate (%);

H₂ in uscita (% Dry Rate);

Potere Calorifico Inferiore syngas uscente (kJ/kg syn);

Potenza Chimica syngas uscente (kJ/h);

Contenuto Entalpico Specifico (kJ/kg syn)

Potenza Termica del syngas uscente (kJ/h).

Composizione Syngas;

Verifica condizioni fluidizzazione del letto.

Tempo di effettivo funzionamento del Carbonatore

5.2.1 Analisi dei risultati.

I primi risultati, mostrati nei grafici seguenti, rappresentano, in funzione della portata di metano, l'andamento della temperatura del letto fluido, la percentuale di moli di carbonio catturate ed infine la resa di Idrogeno nel syngas in uscita (% kmol dry rate).

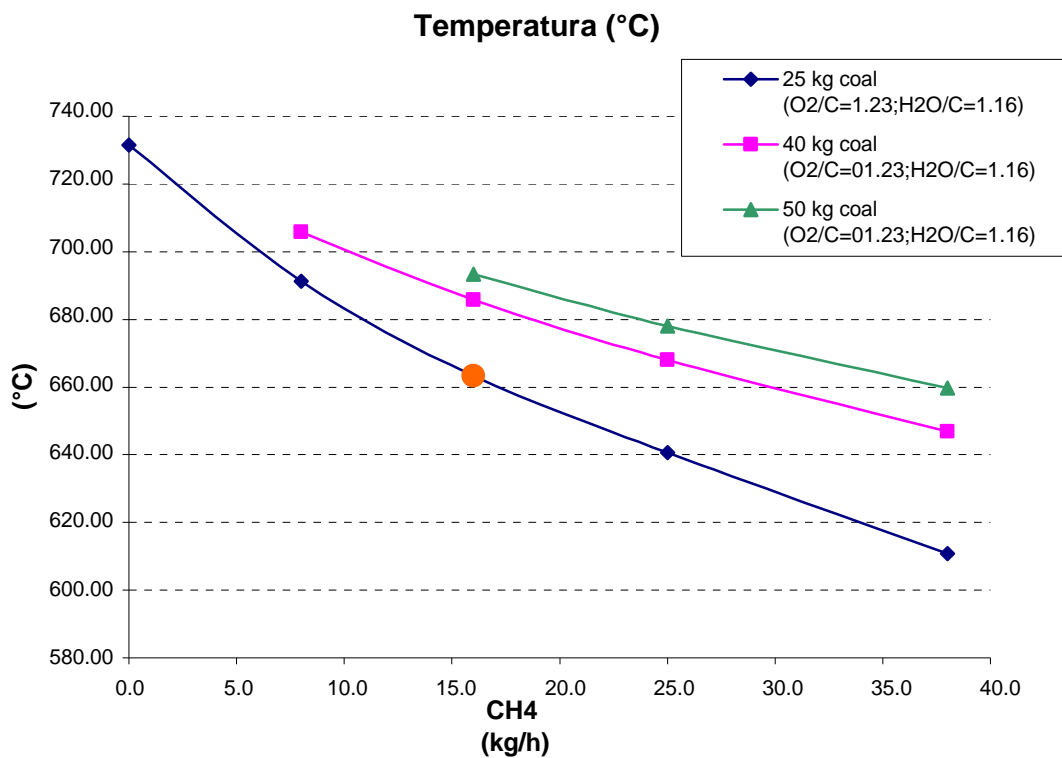


Grafico 5.6 Andamento della temperatura al variare della portata di metano

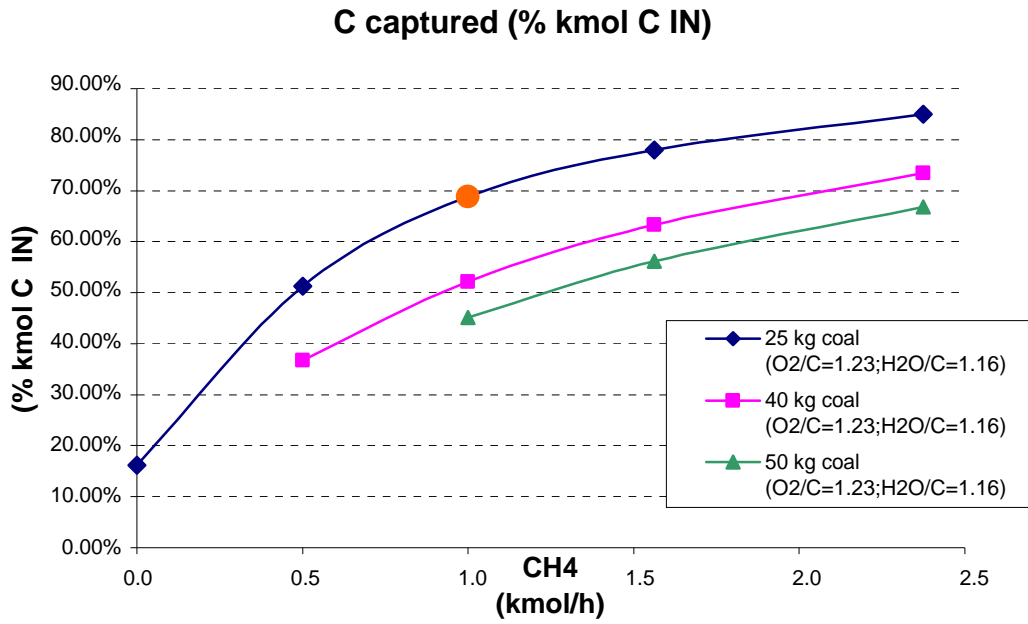


Grafico 5.7 Andamento della cattura % di Carbonio al variare della portata di metano

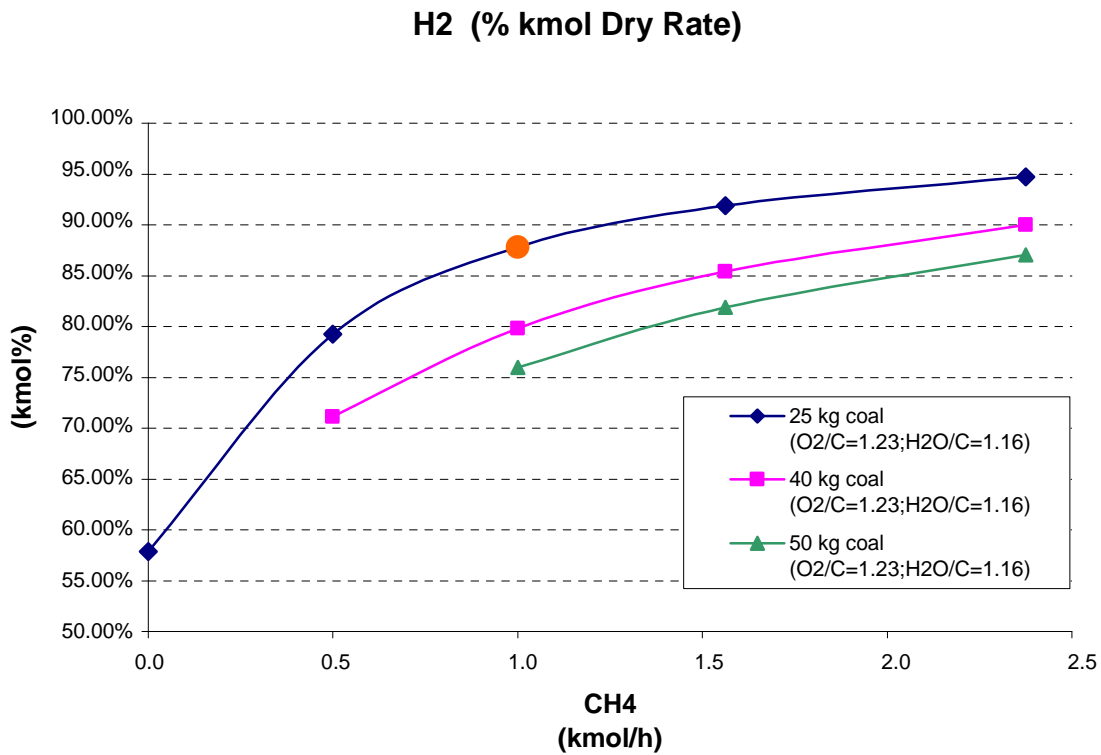
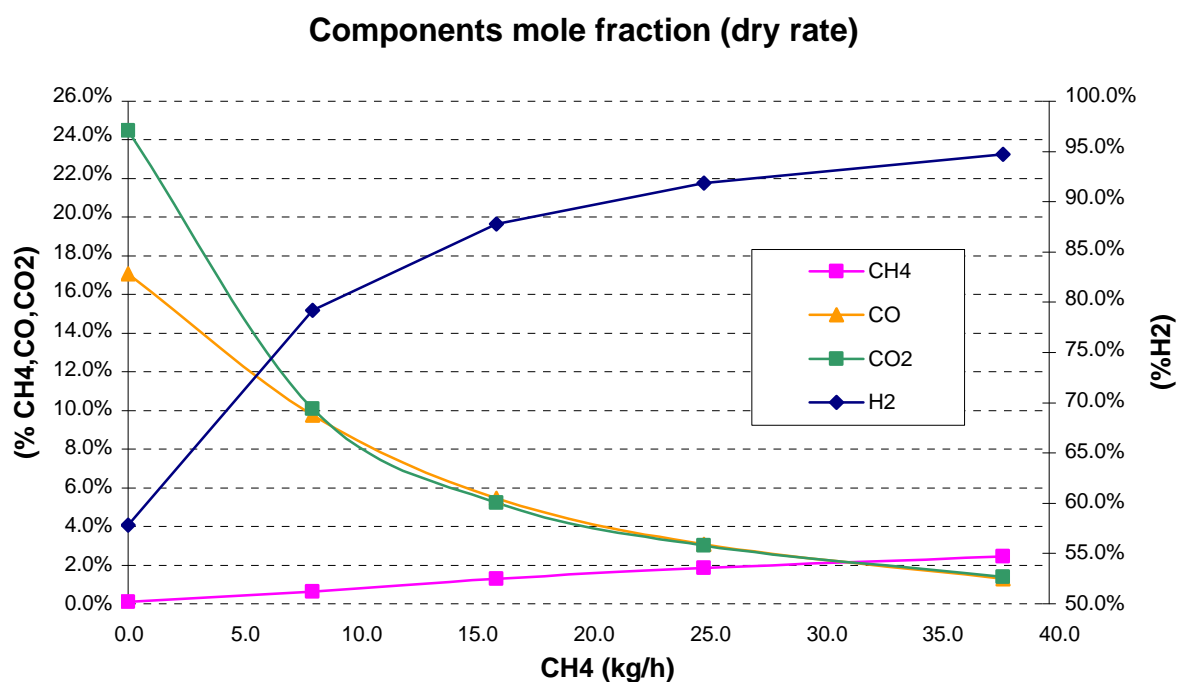


Grafico 5.8 Andamento della % di Idrogeno nel syngas al variare della portata di metano

Dai grafici emerge chiaramente quanto accennato a proposito dell'influenza sul processo del reforming. Al diminuire della temperatura, dovuta appunto ad una maggiore quantità di conversione di metano, aumenta sensibilmente la percentuale di moli di carbonio sequestrate. Le prestazioni migliori, in tal senso, sembrano aversi per un funzionamento del gassificatore con basse portate di carbone. Questo perché, visto le relative minori portate di syngas, la portata di moli di C che complessivamente giunge al carbonatore è inferiore e quindi, sviluppandosi meno calore, l'azione di cattura risulta più efficace.

Nel caso nominale (contrassegnato in figura dal pallino arancione), la temperatura d'esercizio raggiunge circa i 660°C, con una cattura del carbonio circa del 70%. A fronte di tali valori si realizza una composizione di syngas in uscita con circa il 90% in moli, di idrogeno, su base secca; la portata corrispondente è di 5.4 kmol/h.

Il grafico seguente presenta il contenuto finale di metano, monossido di carbonio, anidride carbonica ed idrogeno nel syngas, all'aumentare della portata di CH₄ in ingresso, per un carico di carbone pari a 25 kg/h.



**Grafico 5.9 Andamento dei principali gas di composizione del syngas uscente,
al variare della portata di metano**

Si può ben notare come l'aumento della portata di metano tra i valori estremi considerati, generi una variazione della concentrazione di idrogeno nel syngas di oltre il 30% (realizzando un contenuto finale del 95% su base secca). La concentrazione percentuale di metano residua subisce al massimo

un incremento del 2.5%. (in valori assoluti: 10.33 kmol H₂, 0.27 kmol CH₄). Nelle stesse condizioni diminuiscono sensibilmente sia la concentrazione di CO che di CO₂.

Tutto questo denuncia un aumento nell'efficienza di cattura, legato proprio all'azione atemperatrice del reforming. Si fa inoltre osservare che tale tendenza è caratteristica del processo e perciò può essere ritenuto valido anche per gli altri casi.

Nel grafico successivo si mostra l'andamento del potere calorifico inferiore e della potenza chimica del syngas uscente.

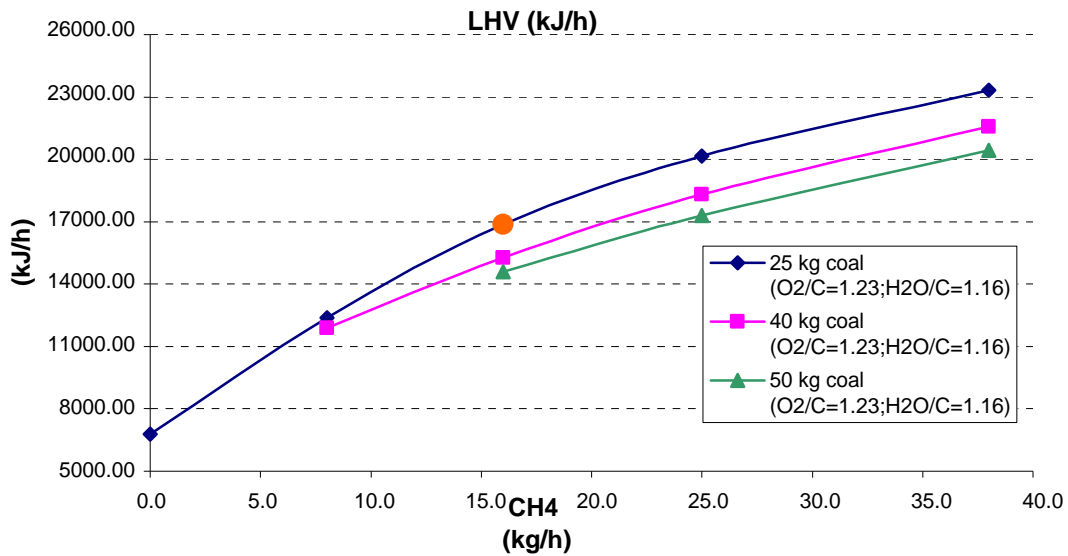


Grafico 5.10 Andamento del LHV al variare della portata di metano

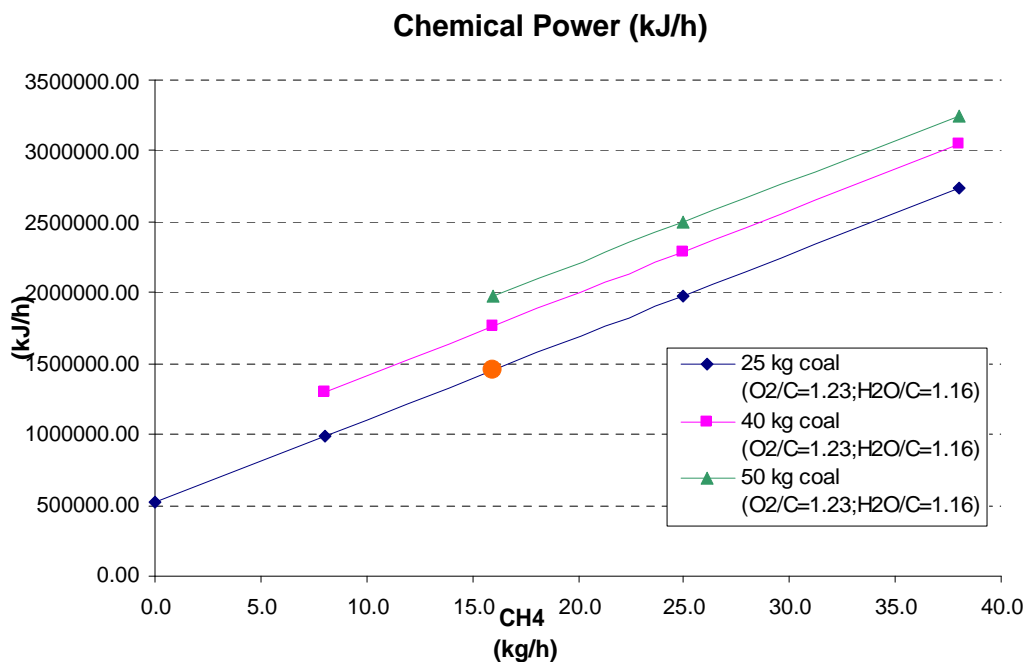


Grafico 5.11 Andamento della potenza chimica al variare della portata di metano

Si nota immediatamente che mentre i valori più elevati del potere calorifico si hanno in corrispondenza delle portate minori di carbone al gassificatore, le potenze chimiche sono più elevate per carichi maggiori (potenza chimica proporzionale alla portata di syngas in ingresso). Si osserva, inoltre, che le curve del LHV presentano una pendenza variabile che diminuisce alle portate maggiori di metano, quando il syngas è quasi saturo di H₂; la potenza chimica, invece, sembra avere un andamento approssimativamente lineare (aumenta direttamente con l'energia chimica aggiunta al processo dal metano).

Per quel che riguarda gli altri casi studiati, circa le composizioni di syngas in ingresso, l'andamento qualitativo delle relative curve non muta significativamente.

Nel caso di portata di ossigeno al gassificatore per cui $O_2/C=0.89$, si ha un syngas di partenza con un contenuto di CO pari a 17 kg/h circa (a fronte del caso nominale in cui si avevano 28 kg/h). Le temperature d'esercizio subiscono una diminuzione con conseguente miglioramento nella cattura di moli di C. Si raggiunge un valore massimo approssimativamente del 90% in corrispondenza ad una temperatura minima di 580°C. Il relativo contenuto di Idrogeno raggiunge il 96.5% su base secca. Tali prestazioni ottimizzate per questo regime di funzionamento, si ottengono, come nel caso precedente, con la massima portata di metano (38 kg/h) e un'alimentazione di 25 kg/h di carbone.

La temperatura del syngas di partenza non sembra variare significativamente le caratteristiche del processo, a dimostrazione della maggiore entità delle energie chimiche alla base del processo (conversione del CaO, processo di reforming, CO shift). Il caso di syngas ottenuto da gassificazione con $O_2/C=1.5$ presenta una temperatura d'ingresso al carbonatore pari a 1130°C, rispetto ai 750°C del caso nominale. (il contenuto di moli di C non cambia considerevolmente da quello del caso nominale). Dai risultati ottenuti si rileva un contenuto scadimento delle prestazioni di cattura. Si raggiunge, nelle medesime condizioni di portata di metano sopra citate, una temperatura minima pari a 625°C circa, grado di cattura massimo di poco superiore all'83% e contenuto di Idrogeno pari al 94% (comunque elevato).

E' interessante notare che, a parità di carico di carbone, le potenze chimiche caratterizzanti il syngas uscente dal carbonatore non variano apprezzabilmente per i tre valori del rapporto O_2/C , ovvia conseguenza del principio di conservazione dell'energia. Sensibilmente più marcate sono invece le differenze tra i valori del LHV, il quale risulta maggiore nel caso $O_2/C=0.89$. Il comportamento del LHV è indicativo del contenuto energetico dell'unità di massa e questo fattore sarà determinante nella scelta della quantità di syngas da destinare alla turbina.

Si riportano due grafici del LHV e della potenza chimica che mostrano tali aspetti per un regime di funzionamento a 25 kg/h di carbone.

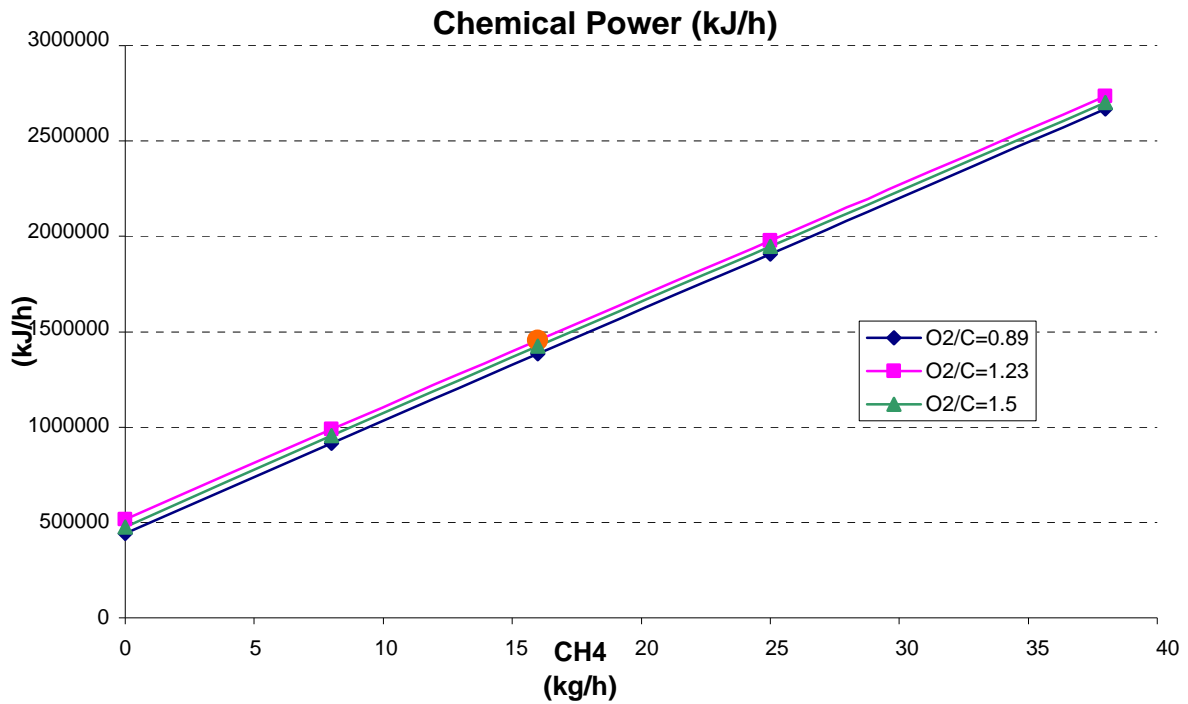


Grafico 5.11 Andamento della potenza chimica uscente al variare della portata di metano e della composizione del syngas entrante

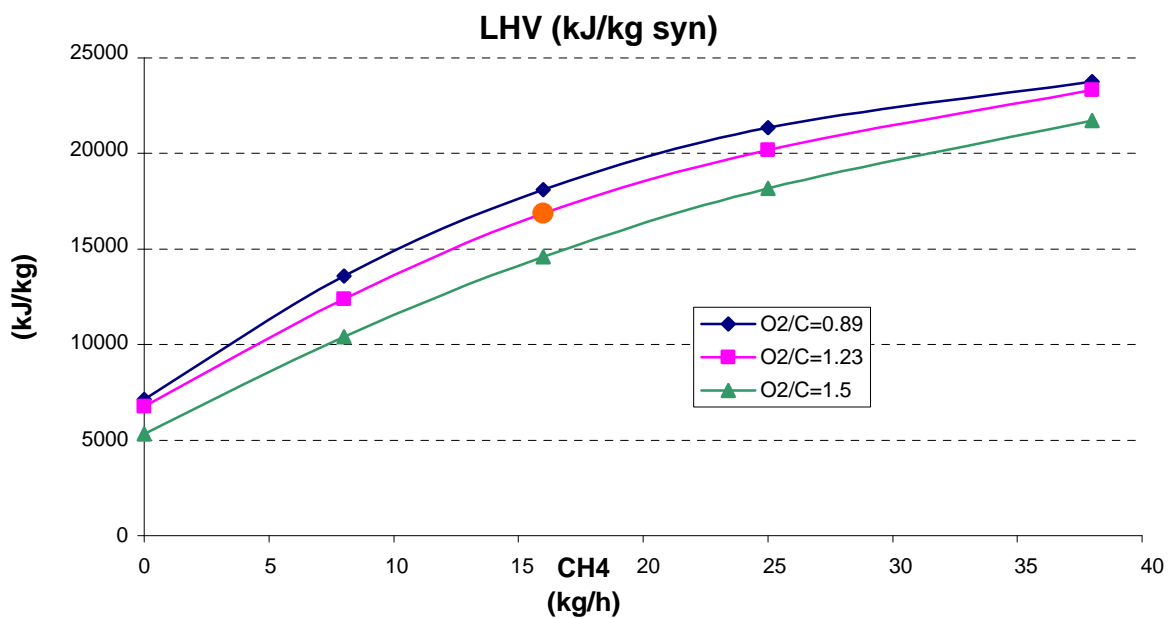


Grafico 5.11 Andamento del LHV uscente al variare al variare della portata di metano e della composizione del syngas entrante

5.2.2 Prestazioni Del Carbonatore

E' stata effettuata una valutazione delle prestazioni del componente nella fase di carbonatazione rapportando attraverso il rendimento di gas freddo in termini di energia chimica legata al contenuto di Idrogeno nel syngas. Tale potenza utile è stata rapportata alla spesa energetica impiegata in ingresso, legata al contenuto energetico del syngas da gassificatore, al metano, al vapore surriscaldato e all'energia impiegata per ottenere l'ossido di calcio dal sorbente esausto. In riferimento a quest'ultimo termine si è valutato il contenuto energetico per scaldare il letto sino ad una temperatura di 900°C sapendo che il calore specifico della dolomite è pari a 0.3 kcal/°C kg, e che l'energia da fornire per convertire una mole di carbonato di calcio in Cao è pari a 41608 kcal/kmole [Foscolo, 2006].

$$\eta = \frac{\text{Potenza Chimica Idrogeno}}{\text{Potenza Totale Ingresso}} \quad (\text{rendimento gas freddo});$$

Il seguente grafico raffronta il numeratore ed il denominatore del rapporto su riportato per un funzionamento a 25 kg/h di carbone. A seguire è mostrato l'andamento del del rendimento di gas freddo.

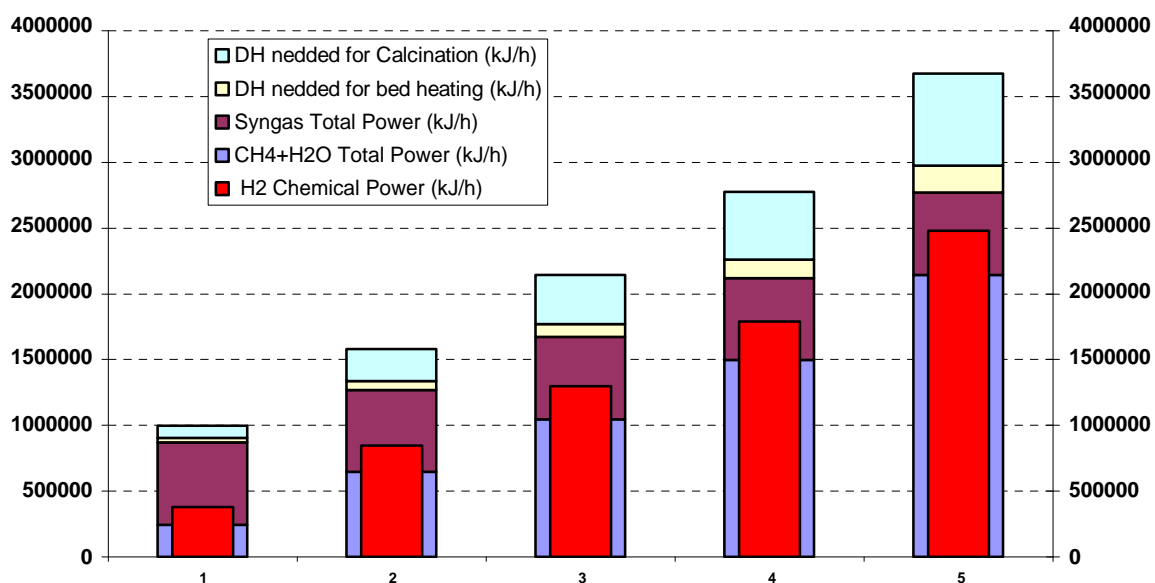


Grafico 5.12 Confronto tra la spesa energetica necessaria e l'andamento dell'Idrogeno nel syngas al variare della portata di metano

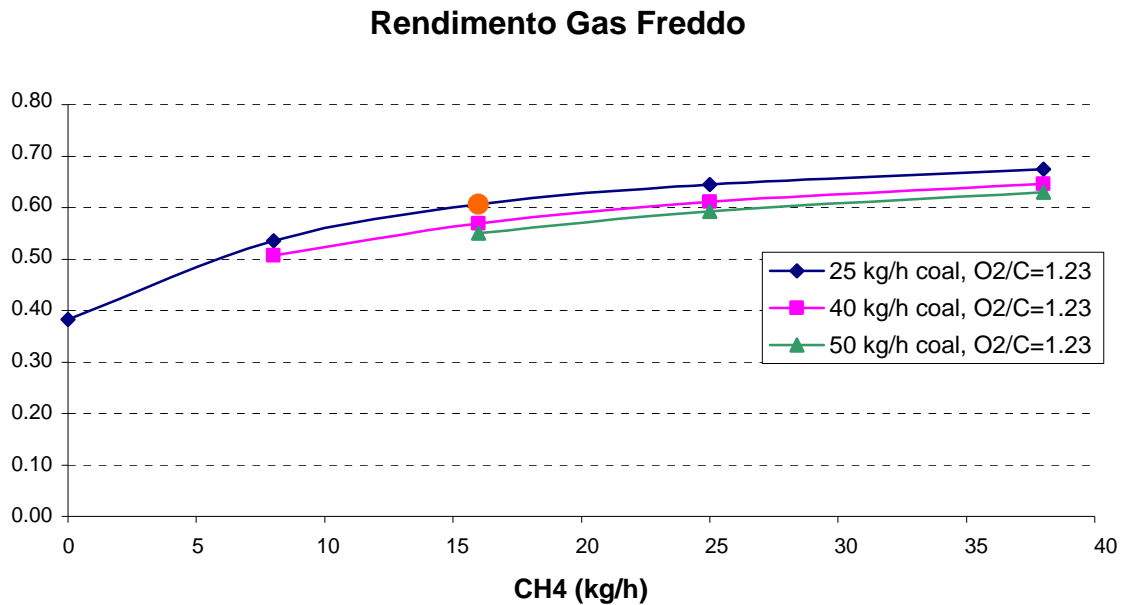


Grafico 5.13 Andamento del rendimento energetico al variare della portata di metano

Dalla prima figura emerge chiaramente che la produzione di Idrogeno è fortemente legata al metano mettendo in evidenza un altro aspetto dell'importanza di tale gas nel processo. Interessante è anche osservare che l'incremento della portata di metano genera un incremento di energia chimica legata all'idrogeno quasi costante, come si può anche osservare dall'andamento del rendimento di gas freddo che agli alti carichi non varia di molto. Questo evidenzia una buona conversione dell'energia immessa in forma chimica piuttosto che termica. Il valore del rendimento di gas freddo diminuisce agli alti carichi di carbone in quanto il contenuto di idrogeno resta legato alla portata entrante di metano, ma l'energia immessa con il syngas da gassificazione aumenta considerevolmente.

5.2.3 Condizioni di fluidizzazione del letto

Per ognuno dei casi considerati sono state verificate le condizioni di fluidizzazione del letto, sia all'inizio che alla fine della fase di Carbonatazione, quando il letto stesso è costituito rispettivamente da dolomite calcinata e da dolomite carbonata.

Il diametro interno del reattore è di 1m. Le particelle solide sono caratterizzate da un diametro di 200 μm , un valore abbastanza contenuto che rende limitate le resistenze diffusive e consente

velocità di fluidizzazione contenute. In tal modo i tempi di residenza del gas aumentano [Foscolo, 2006]. Si riportano le principali caratteristiche dei due tipi di particelle solide sopra menzionate.

Dolomite Calcinata	Dolomite Carbonata
$\rho = 1550 \text{ kg/m}^3$	$\rho = 2200 \text{ kg/m}^3$

In corrispondenza di tali caratteristiche e di quelle del syngas uscente, si sono calcolati i valori delle velocità di trascinamento delle particelle. Tali valori sono stati posti a confronto con quelli delle velocità del syngas uscente e verificato che fossero maggiori a questi ultimi. Sono state anche calcolate le velocità del gas in ingresso per assicurarsi che fossero maggiori della velocità di minima fluidizzazione, secondo quanto riportato nel documento di progettazione [Foscolo,2006].

In tale documento si fa riferimento anche alle particelle di catalizzatore per il reforming del metano. Esse hanno dimensioni identiche a quelle del sorbente e valori di densità all'interno dell'intervallo di valori riportati in tabella.

5.2.4 Modello del letto di sorbente adottato nelle simulazioni.

Come detto in precedenza, il reattore prevede una carica al suo interno di dolomite, alla quale corrisponde una precisa "potenzialità" di cattura di CO₂. Questo impone inevitabilmente un limiti temporale al corretto funzionamento del reattore in fase di carbonatazione: una volta che la carica ha reagito, il letto è saturo e si deve provvedere alla sua rigenerazione (calcinazione).

Il modello di calcolo implementato in CHEMCAD, non consente una corretta rappresentazione di un reattore batch: si è quindi assunta l'ipotesi che il reattore funzioni sempre in condizioni di lontane alla saturazione del flusso, ed è stata immessa nel reattore una portata di CaO tale da garantire la sufficiente cattura della CO₂. Tale soluzione consente di rispettare le condizioni di equilibrio chimico che corrispondono effettivamente al caso reale di reattore batch, a scapito di un approssimazione del bilancio di energia del processo che è comunque trascurabile ai fini della bontà dei risultati. Nel funzionamento reale, le condizioni determinate saranno verificate per un tempo determinato, oltre il quale il letto, ormai saturo, non è più in grado di sequestrare l'anidride carbonica. Scopo della seconda parte dell'analisi è quello di individuare una procedura per la stima di tale tempo. L'analisi si basa su dati sperimentali circa la conversione dell'ossido di calcio in un bagno di anidride carbonica. A fine esplicativo della procedura, è stato considerato il solo caso di funzionamento "nominale".

5.2.5 Procedura di calcolo del Tempo effettivo di sequestro.

La conversione nel tempo di particelle solide di ossido calcio a seguito della reazione di cattura della CO_2 , avviene secondo due meccanismi di diversa natura e che si verificano in successione:

- Inizialmente la reazione avviene sulla superficie delle particelle ed è caratterizzata da un elevato grado di avanzamento cosicché la conversione risulta molto rapida.
- Al trascorrere del tempo, la reazione procede per un meccanismo di diffusione della CO_2 all'interno della particella, che risulta, però, più lento del precedente.

Tale fenomeno è ben evidenziato dal seguente grafico, che riporta l'andamento temporale della saturazione di un letto di CaO in un bagno di CO_2 , per diversi valori della pressione parziale di quest'ultima. Il primo tratto del grafico, quasi rettilineo, è caratteristico del primo processo (reazione superficiale) Il secondo tratto, asintotico, è caratteristico del processo diffusivo, più lento del precedente.

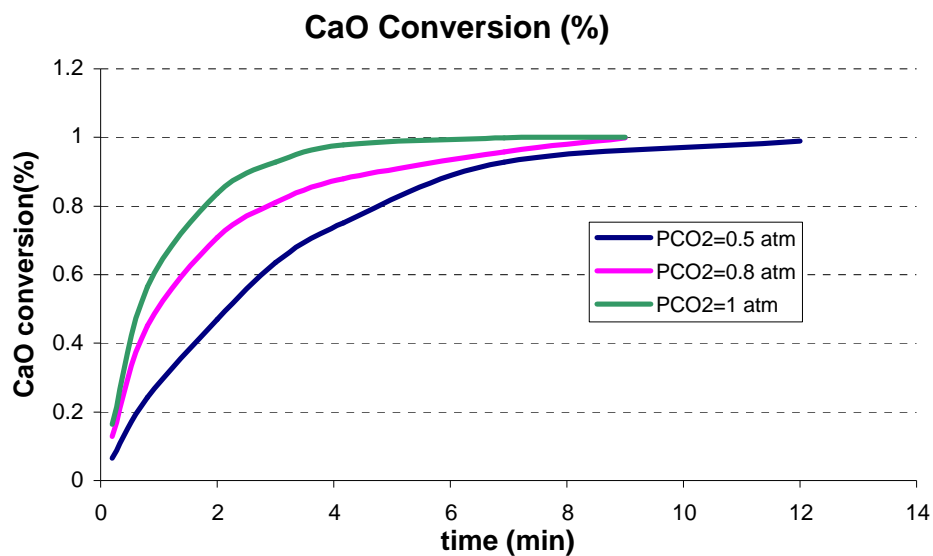


Grafico 5.13 Grado di conversione di particelle di CaO (diametro=250 μm , Temperatura 550°C) al variare della pressione parziale [American Chemical Society, Johnsen and al, 2006]

Il grado di conversione dell'ossido di calcio nel tempo dipende dalla pressione parziale di CO_2 , ma non in modo lineare.

Le curve riportate sono state interpolate ai minimi quadrati ed adattate all'attuale analisi.

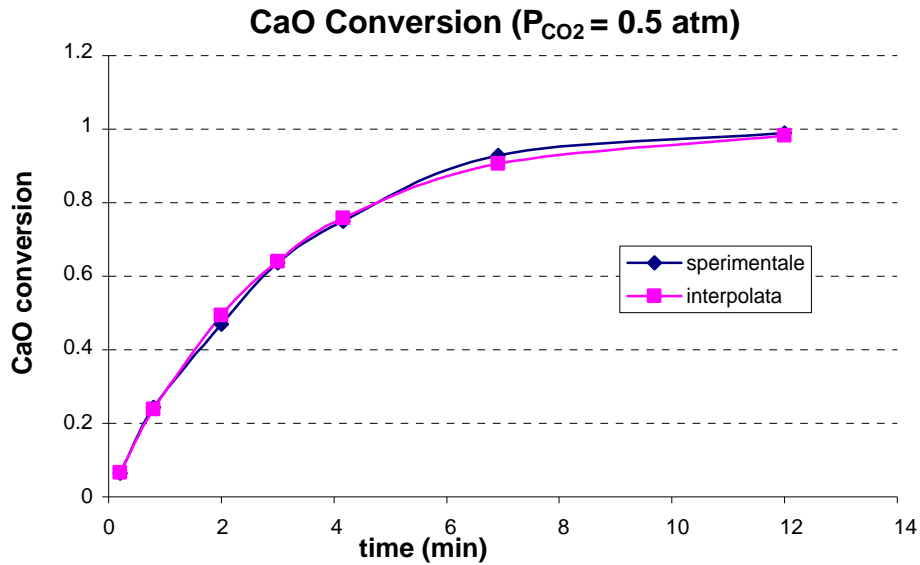


Grafico 5.14 Curva Interpolata di conversione del CaO

Le funzione scelta per l'interpolazione è del tipo:

$$y = 1 - \exp(-bt)$$

dove:

y = grado di conversione del CaO;

t = tempo;

b = parametro dipendente dalla pressione parziale;

Il parametro b assume i seguenti valori:

$b = 0.0$ ($P_{CO_2} = 0.0 \text{ atm}$);

$b = 0.34$ ($P_{CO_2} = 0.5 \text{ atm}$);

$b = 0.61$ ($P_{CO_2} = 0.8 \text{ atm}$);

$b = 0.96$ ($P_{CO_2} = 1.0 \text{ atm}$);

tale curva, ben si presta alla rappresentazione di fenomeni temporali caratterizzati da un processo di saturazione, ed è caratteristica delle reazioni cinetiche del primo ordine.

Una curva polinomiale che approssima la funzione $b = f(P_{CO_2})$ è riportata nel grafico sotto:

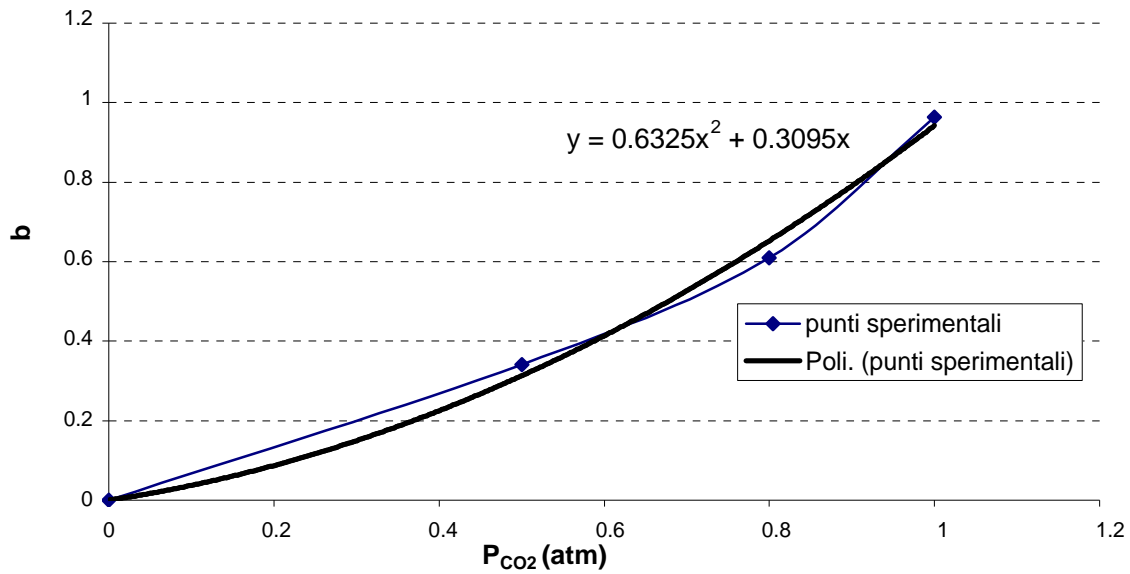


Grafico 5.15 Curva Interpolata del parametro B in funzione della pressione parziale della CO_2

Si è assunto un valore medio per la pressione parziale all'interno del reattore tra i valori estremi che essa può assumere nei casi di completa cattura (valore min, dettato dall'equilibrio chimico) e di assenza di sorbente (valore max). Tale valore risulta pari a 0.1 atm.

Calcolato il valore che il parametro b assume in corrispondenza di tale pressione, è stata estrapolata la relativa curva di conversione del CaO. Essa è riportata nel grafico seguente.

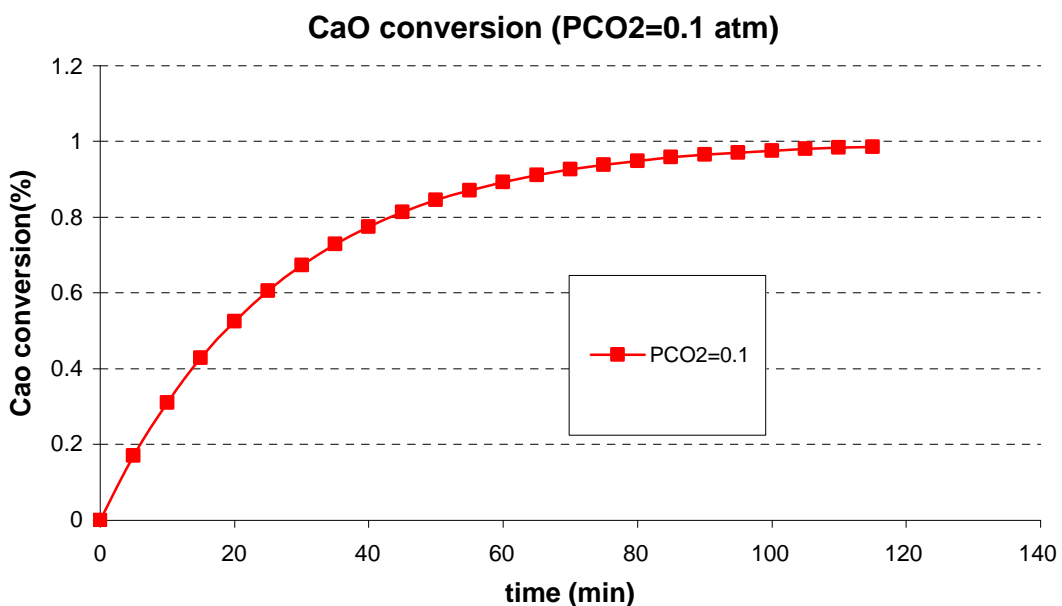


Grafico 5.16 Curva di conversione del CaO alla pressione della parziale CO₂ nel letto

Considerando il numero di moli di sorbente presenti nel letto sufficienti alla cattura, con riferimento al funzionamento nominale del carbonatore, si riportano, nel grafico successivo, la capacità di conversione dell'intero letto fluido e l'apporto di moli di C nel tempo. Si fa notare che in un letto fluido tutte le particelle reagiscono pressoché contemporaneamente (PSR), date le condizioni di mescolamento, quindi è corretto riportare i tempi di reazione del letto con quelli della particella.

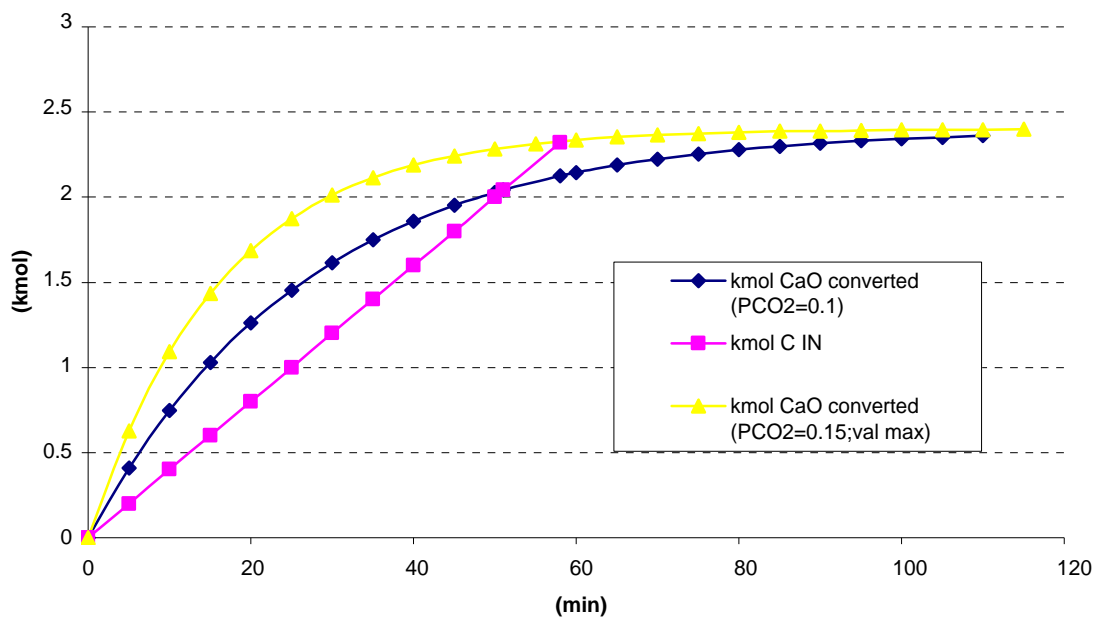


Grafico 5.17 Confronto delle curve di conversione del CaO complessivamente presente nel letto per i valori di pressione parziale della CO₂ di 0.1atm e 0.15 atm, con l'andamento nel tempo del numero di moli di C immesse nel reattore.

Come si può notare la capacità di assorbimento del letto risulta maggiore dell'effettivo contenuto di carbonio, almeno per un certo intervallo di tempo. Si comprende, dunque, come in realtà l'andamento effettivo di conversione, sia dettato proprio dalla quantità di C presente. Si è allora determinato un tempo equivalente di conversione del CaO tenendo conto di questo fattore, in base al quale è stato calcolato il reale grado di conversione. A partire da esso si è poi calcolato il reale andamento della velocità di conversione del letto (velocità equivalente di conversione).

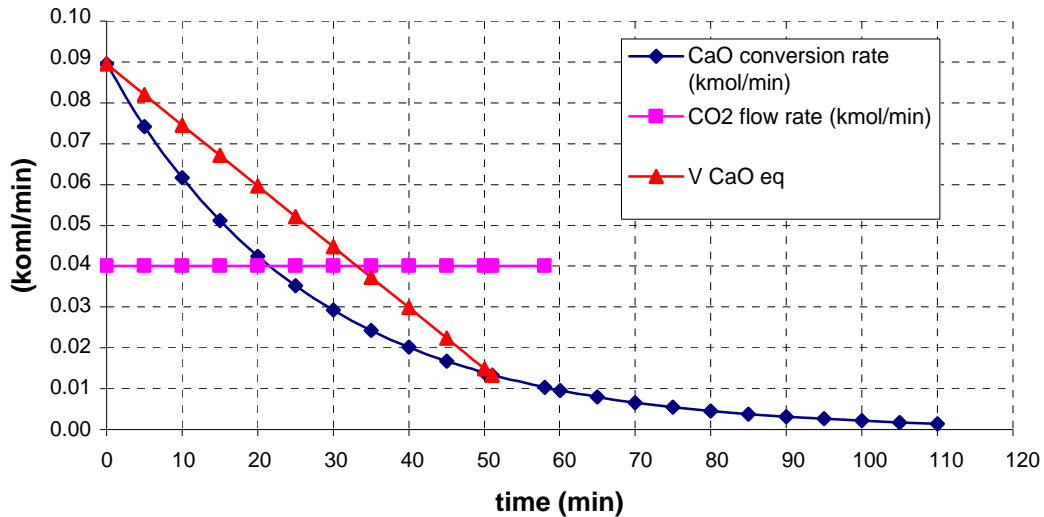


Grafico 5.18 Andamento della portata di C, della conversione del CaO e della conversione equivalente.

Si nota chiaramente che l'intervallo di tempo oltre il quale la portata di moli di C è superiore alla velocità di conversione effettiva è di circa 35 minuti (piuttosto che 20, come invece sembrerebbe dell'intersezione della portata di moli di C con la funzione derivata del grado di conversione di partenza). Il limite di 35 minuti rappresenta dunque l'intervallo di tempo entro cui la cattura avviene efficacemente e quindi l'ambito entro cui i valori trovati dalle simulazioni sono accettabili. Oltre tale limite, la pressione parziale della CO₂ tenderà ad aumentare, conseguenza dello scadimento delle prestazioni di cattura. In tale situazione la curva di conversione effettiva cambierà, tendendo verso la curva limite corrispondente a: $P_{CO_2} = 0.15$ atm (pressione parziale di CO₂ raggiungibile in condizioni di assenza o completa saturazione del CaO). In tali condizioni non si è in grado di prevedere efficacemente le caratteristiche di funzionamento del reattore.

5.3 Conclusioni

Dall'analisi di sensibilità effettuata circa il funzionamento della sezione chimica dell'impianto sono emersi molti aspetti interessanti riguardo i processi considerati ed la loro reciproca interconnessione nel funzionamento d'insieme.

L'indagine sulla sezione di gassificazione, ha innanzitutto evidenziato i ruoli svolti dai due agenti gassificanti, l'ossigeno ed il vapore, sull'equilibrio delle reazioni. In particolare si è visto come le loro portate influiscano sul processo di conversione energetica del carbone, determinando sia la

composizione del syngas uscente che il suo contenuto energetico totale, somma della potenza chimica e di quella termica.

All'aumentare della portata di ossigeno si verifica un innalzamento delle temperature del processo a causa dello spostamento dell'equilibrio a favore della reazione di combustione piuttosto che di gassificazione. In particolare si è visto come l'aumento della portata di tale gas oltre il valore nominale previsto (32 kg/h) sia accompagnato da un maggiore tasso di crescita delle temperature, evidenziato dall'incremento nella pendenza delle curve di temperatura stessa.

Queste condizioni operative determinano una diminuzione delle concentrazioni finali di Idrogeno e Monossido di carbonio nel syngas, mentre cresce la concentrazione di Anidride Carbonica, il che genera una diminuzione della potenza chimica del syngas e un aumento di quella termica.

Per questo motivo, nel caso dell'impianto analizzato, si è fissato un limite alle temperature d'esercizio tra 650°C e 1200°C.

L'analisi ha poi evidenziato come il vapore, oltre ad essere apportatore di Idrogeno in tale processo, svolga principalmente il ruolo di atemperatore della temperatura. L'idrogeno viene rilasciato a seguito di reazioni di SHIFT Conversion, che influenzano anche le concentrazioni relative di CO e CO₂ nel syngas uscente.

In base alle limitazioni imposte sulla temperatura, si sono messe in evidenza le combinazioni di portate dei due gas, indicate mediante i valori dei rapporti tra le portate di ossigeno e vapore con la portata di carbonio (intesa come contenuto nella portata di carbone), a cui corrispondono regimi di funzionamento accettabili.

Lo studio delle condizioni di fluidizzazione del letto ha portato poi ad un dimensionamento di massima del diametro interno del gassificatore, pari a circa 0.2 m nella zona dove si realizza il letto fluido, e alla determinazione dei diametri delle particelle di carbone e di sabbia nei diversi regimi di alimentazione del gassificatore così da avere una velocità di fluidizzazione delle particelle stesse compresa tra la velocità di minima fluidizzazione e quella di trascinamento.

L'analisi sulla sezione di Decarbonazione e Steam Reforming ha in seguito evidenziato come la portata di metano, attraverso l'azione di assorbimento di calore rilasciato dalla reazione di cattura della CO₂, influisca indirettamente sull'efficienza della cattura stessa.

In particolare, si è visto come contenendo la temperatura nell'intorno di 600°C mediante opportuna portata di metano, il decarbonatore sia in grado di assorbire circa il 90% della portata di moli di Carbonio in ingresso e rilasciare un syngas con concentrazione di Idrogeno pari a circa il 95% (su base secca).

Le variazioni rispetto al caso di riferimento per tale componente dell'impianto, sia nelle portate che nelle composizioni del syngas entrante, hanno poi consentito di capire la dinamica di interconnessione esistente tra il sottosistema di gassificazione e quello di cattura della CO₂.

I parametri fondamentali da cui dipende tale fenomeno sono rappresentati dalla variazione del contenuto di monossido di carbonio e dalla temperatura del syngas da gassificazione, grandezze, come detto, dipendenti in particolare dalla portata di ossigeno in ingresso al gassificatore.

Alle basse portate di quest'ultimo si ottiene un syngas povero di CO a causa delle minori reazioni di gassificazione che necessitano di sviluppo di calore. Il processo di cattura risulta più efficiente a causa, ovviamente del minor calore complessivamente sviluppato da tali reazioni.

Per portate di ossigeno maggiori di quelle nominali, invece, la temperatura del syngas risulta più elevata e determina un'inevitabile scadimento delle prestazioni

Ad ogni modo va sottolineato che tali differenze nei diversi regimi non sono molto marcate e lasciando intendere che il sistema mantiene una buona convergenza nei confronti di questo tipo di variazione degli input.

Altro aspetto interessante emerso è che all'aumentare della portata di metano (e vapore), oltre alla cattura, aumenta in proporzione la resa di Idrogeno nel syngas uscente, mentre il metano residuo resta comunque contenuto. Questo è indice di buona tendenza del processo verso la produzione di syngas ad alto contenuto d'idrogeno.

I limiti alle portate di metano e di vapore (necessario al reforming) hanno tenuto conto delle esigenze di fluidizzazione del letto, per non avere eccessivo trascinamento, ma soprattutto dei tempi di residenza del gas all'interno del reattore che non possono essere eccessivamente ristretti, altrimenti l'ossido di calcio non avrebbe il tempo necessario per reagire.

Dal modello messo a punto per il calcolo del tempo effettivo di buona cattura dell'anidride carbonica nel parte del letto, si è infine stimato in 35- 40 min circa il regime di buon funzionamento del Decarbonatore.. Questo valore è assunto come limite entro cui i valori ottenuti dalle relative simulazioni saranno prossimi a quelli reali.

6 CONCLUSIONI

In questo rapporto, dopo una discussione preliminare delle diverse problematiche inerenti il ruolo del carbone nel panorama energetico mondiale, mostrando le attuali tecnologie di impiego di questo combustibile e quelle che nel prossimo futuro guadagneranno spazi sempre più significativi come la gassificazione, si è analizzato proprio tale fenomeno nei suoi aspetti strutturali e nelle diverse metodologie realizzative, ponendo l'accento sulla reazione di idrogassificazione che caratterizza il processo ZECOMIX di riferimento.

Si è poi posta l'attenzione alla metodologia di cattura della CO₂ utilizzata nel ciclo Zecomix, metodologia basata su un processo ad alta temperatura caratterizzato da una efficiente integrazione sia col processo di gassificazione che col processo di conversione energetica.

Tale integrazione porta ad efficienze globali di impianto molto elevate, (superiori al 50%).

La piattaforma sperimentale che verrà realizzata nel centro ENEA della Casaccia rappresenta un elemento essenziale nel processo di realizzazione di questa tecnologia davvero innovativa che è ZECOMIX e i dati raccolti dall'analisi effettuata attraverso la modellazione in CHEMCAD di tale facility hanno messo in evidenza le reali potenzialità di un tale processo di produzione di Syngas da carbone annesso al sequestro e separazione dall'anidride carbonica.

Nella progettazione della piattaforma sperimentale Zecomix, data la sua funzione di tester soprattutto della concreta fattibilità del processo analizzato, si sono privilegiati gli aspetti legati alla semplicità impiantistica ed alla flessibilità operativa, affinché esso possa costituire una prolifica fonte di dati per la progettazione dell'impianto di riferimento.

Il presente rapporto ha analizzato a fondo il funzionamento della piattaforma sperimentale, con particolare riferimento alle condizioni operative off-design, ponendo in evidenza l'influenza dei diversi parametri operativi di impianto e permettendo in tal modo di individuare i criteri per l'impostazione delle future campagne sperimentali nelle varie configurazioni dell'impianto stesso.

Appendice

A. Criterio per il calcolo del diametro interno del gassificatore

Le osservazioni che seguono costituiscono un criterio di massima per la scelta del diametro interno del gassificatore al solo scopo di poter studiare le condizioni di fluidizzazione del letto, visto che un dimensionamento completo del gassificatore non rientra tra gli scopi di questo lavoro.

La scelta di tale diametro è determinante per le velocità che i gas raggiungono all'interno del reattore a seconda delle diverse portate, per cui esso influenza l'intera dinamica del letto fluido.

La velocità che un fluido deve avere, in generale, per sostenere un letto di particelle solide, deve essere tale da evitarne sia il deposito, sia il trascinarsi in uscita. Queste due condizioni opposte ed estreme si verificano in corrispondenza di due precisi valori proprio della velocità del fluido:

- 1) *velocità di minima fluidizzazione* (u_{mf});
- 2) *velocità di trascinarsi* (u_t);

Tali velocità dipendono essenzialmente dalle caratteristiche del fluido e di quelle delle particelle solide.

Per quel che riguarda la velocità di minima fluidizzazione, essa è determinabile attraverso la seguente equazione, (Kunii – Levenspiel, 1991, pp 69-70) :

$$a) \quad K_1 \text{Re}_{p,mf}^2 + K_2 \text{Re}_{p,mf} = Ar ;$$

dove:

$$\text{Re}_{p,mf} = \frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \quad (\text{Numero di Reynolds locale});$$

$$K_1 = \frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s}, \quad K_2 = \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2};$$

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \quad (\text{Numero di Archimede});$$

(d_p diametro della particella, ρ_p densità della particella, ρ_s densità del gas, μ viscosità del gas, g accelerazione di gravità, ε_{mf} grado di vuoto del letto in condizione di minima fluidizzazione, ϕ_s sfericità della particella solida).

Tale equazione nasce in sostanza dal considerare il Δp subito dal fluido nell'attraversamento del letto (grazie al quale il fluido è in grado di sostenere il peso del letto), riconducibile proprio all'effetto di frizione con le particelle solide (Δp_{fr}).

E' possibile ricavare i valori dei due coefficienti K_1 e K_2 anche attraverso alcune formule riportate in letteratura di natura sperimentale (Wen - Yu, 1966):

$$K_2 = 67.4 K_1$$

$$K_1 = 1 / 0.0408$$

La velocità di trascinamento viene ad esser calcolata in base alle seguenti formule (Kunii - Levenspiel, 1991, pp 80-83):

$$b) \quad u_t = u_t^* \left(\frac{\mu(\rho_s - \rho_g)g}{\rho_g^2} \right)^{\frac{1}{3}};$$

dove

$$u_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2.335 - 1.744\phi_s}{(d_p^*)^{0.5}} \right]^{-1};$$

$$d_p^* = d_p \left[\frac{\rho_g(\rho_s - \rho_g)g}{\mu^2} \right]^{\frac{1}{3}};$$

(I valori di u_t^* sono riportati anche in grafici in funzione di d_p^* e ϕ_s).

Nel caso di funzionamento nominale del gassificatore (32 kg/h O₂, 30 kg/h H₂O) sono stati scelti i seguenti valori dei diametri medi delle particelle di carbone e sabbia:

- $d_{pc} = 1 \text{ mm}$ (carbone)

- $d_p=0.6$ mm (sabbia)

(abbastanza comuni in letteratura);

Considerando una densità per il carbone di 1300 kg/m^3 e per la sabbia di 2400 kg/m^3 , si sono determinati i seguenti valori delle velocità di minima fluidizzazione alla base del letto, dove entrano le particelle che ancora non hanno reagito, quindi di maggiori dimensioni, fluidificate dalla miscela ossigeno – vapore surriscaldato:

- $u_{mf}(\text{carbone}) = 0.33 \text{ m/s}$
- $u_{mf}(\text{sabbia}) = 0.24 \text{ m/s}$

Per quel che riguarda la condizione di trascinamento dalla testa del letto, si è considerato che le particelle di sabbia in sostanza avranno mantenuto immutata la loro dimensione, ma il gas fluidizzante qui ora è il syngas e non più la miscela ossigeno vapore. Di conseguenza, oltre alla u_t , è stata anche calcolata la u_{mf} corrispondente a tale gas per assicurarsi che anche in testa essa sia inferiore alla velocità effettiva del syngas stesso.

Tali valori sono:

- $u_{mf\text{OUT}}=0.127 \text{ m/s};$
- $u_t=4.17 \text{ m/s};$

Per quel che riguarda la cattura delle ceneri di carbone, potrà essere adottato un secondo diametro interno, oltre la zona di gassificazione, maggiore al precedente di circa il 40% in maniera da rallentare il flusso del syngas e permettere alle ceneri di ricadere nel letto. Inoltre il syngas attraverserà all'uscita un idrociclone che provvede alla ricircolazione delle eventuali ceneri trascinate.

Il range di velocità limite individuato, dunque, è compreso tra la minima velocità di fluidizzazione della polvere di carbone e quella di trascinamento della sabbia:

$$[0.33 \text{ m/s } (u_{mf} \text{ carbone}), 4.17 (u_t \text{ sabbia})]$$

La velocità dei gas devono necessariamente ricadere al suo interno.

Considerate le portate in gioco dei due fluidi gassificanti, con un diametro del tubo di 0.2 m si determinano le seguenti velocità di esercizio:

- 0.85 m/s (ossigeno-vapore);

- 3.5 m/s (syngas);

In tal modo siamo abbastanza sicuri che il letto è ben fluidizzato.

Per quel che riguarda gli altri casi considerati nell'analisi, sia che si trattasse di variare le portate dei gas che delle particelle solide, è stata la scelta dei diametri delle particelle a determinarne il range di fluidizzazione. Date, infatti, le velocità dei fluidi all'interno del gassificatore, è bastato adeguare i diametri di particella in modo che tali velocità risultassero adeguate a fluidizzarle.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. Pettinau, D. Cocco, “Sistemi Energetici Integrati con processi di gassificazione: stato dell’arte e prospettive future”. Pubblicazione interna del Dipartimento di Ingegneria Meccanica. Università degli studi di Cagliari, Giugno 2003.
- [2]. N.Ruffini, “Analisi Termodinamica di un Impianto di Potenza Innovativo ad Alta Efficienza Ed Emissioni Quasi Nulle basato sull’Idrogassificazione del Carbone”. Tesi di Laurea del Politecnico di Milano, 2004.
- [3]. S.Giammartini; A.Calabrò; P.Deiana; V.Pfister; G.Zanini),” I Combustibili Fossili per applicazioni energetiche: ruolo dell’ENEA per il loro uso efficiente e per la valutazione degli effetti sull’ambiente”. Documento Interno ENEA, 2006
- [4]. Johnsen K., Grace J.R., Elnashaie S., Kolbeinsen L.,Eriksen D, “Modeling of Sorption-Enhanced Steam Reforming in a Dual Fluidized Bubbling Bed Reactor”. Pubblicato dall’American Chemical Society, 2006
- [5]. Kyaw K, Kubota M., Watanabe F., Matsuda H., Hasatani M., “Study of Carbonation of CaO for High Temperature Thermal Energy Storage”. Pubblicato da The Society of Chemical Engineers, 1997.
- [6]. Calabrò A., Deiana P., Fiorini P., Stendardo S., Ruffini N., “Analisi ed ottimizzazione del processo Zecomix, per la produzione di Idrogeno ed Energia Elettrica con emissioni nulle di CO₂ da Carbone”. Documento interno ENEA, 2006.
- [7]. Attanasi S., Calabrò A., Deiana P., “Specifiche Impianto Zecomix. Dimensionamento di massima dei componenti e modalità operative”. Documento interno ENEA, 2006.
- [8]. Kunii D., Levenspiel O., “Fluidization Engineering”. Pubblicato da Butter Worth-Heinemann, 1991.