



Ricerca di Sistema elettrico

Analisi sperimentale e parametrica di un
gassificatore H_2O/O_2 alimentato a
carbone per la produzione di syngas ad
alta qualità

Test propedeutici alla prova sperimentali
di SE-WGS (Sorption Enhanced Water Gas
Shift)

*S. Stendardo, S. Scaccia, M. Nobili,
L. Pagliari, S. Cassani, G. Messina, A. Assettati,
G. Guidarelli, S. Attanasi, G. Vanga, P.U. Foscolo*

ANALISI SPERIMENTALE E MODELLAZIONE DI UN GASSIFICATORE H₂O/O₂ ALIMENTATO A CARBONE PER LA PRODUZIONE DI SYNGAS AD ALTA QUALITÀ

S. Stendardo, S. Scaccia, M. Nobili, L. Pagliari, S. Cassani, G. Messina, A. Assettati, G. Guidarelli, S. Attanasi,
G. Vanga, (ENEA)

P.U. Foscolo (Università degli Studi dell'Aquila)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta da combustibili fossili

Parte A

Obiettivo: a "Tecnologie innovative per la cattura della CO₂ in pre-combustione, con produzione di combustibili gassosi"

Task: a.1 "Sorbenti solidi avanzati per la cattura della CO₂ ad alta temperatura"

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
PARTE I. PROVE SPERIMENTALI DI GASSIFICAZIONE	6
2 MATERIALI E METODI.....	6
2.1 PROCEDURA SPERIMENTALE PER LA GASSIFICAZIONE DEL CARBONE.....	7
2.2 CARATTERIZZAZIONE DEL CARBONE.	7
2.3 SISTEMA DI CAMPIONAMENTO DEL SYNGAS E ANALISI.	8
2.4 SISTEMA DI CONTROLLO DISTRIBUITO E ACQUISIZIONE DEI DATI SPERIMENTALI.	8
3 DISCUSSIONE DEI RISULTATI	9
3.1 ANALISI PARAMETRICHE.....	11
4 <i>LAVORI FUTURI</i>	12
4.1 PRODUZIONE DI H ₂ TRAMITE WATER GAS SHIFT	12
4.2 POTENZIALE PRODUZIONE DI COMBUSTIBILI LIQUIDI.....	12
5 <i>CONCLUSIONI PARTE I</i>	12
PARTE II. PROVE PROPEDEUTICHE AL TEST SEWGS.....	14
6 SEPARAZIONE DELLA CO ₂ AD ALTA TEMPERATURA ATTRAVERSO SORBENTI SOLIDI.	14
7 INTERVENTI MIGLIORATIVI ALL'UNITÀ SE-WGS.....	15
RINGRAZIAMENTI	18
BIBLIOGRAFIA	18

Sommario

Questo lavoro è stato concepito in due parti. La prima parte riporta i principali risultati sperimentali della produzione di gas sintetico attraverso l'utilizzo del gassificatore a letto fluido presente nella piattaforma ZECOMIX. Il letto fluido è costituito da particelle di olivina che agiscono da agente catalizzante del cracking del tar prodotto. Di questo reattore, alimentato a carbone e fluidizzato attraverso una miscela di vapore ed ossigeno, viene riportato un modello matematico per l'interpretazione di questi dati e per uno studio parametrico volto a definire l'intervallo operativo ottimale per la conduzione del processo di gassificazione e riportato in [1]. Lo studio dimostra l'importanza del rapporto di equivalenza (ER) ed il rapporto vapore – carbone (SC) nella produzione del gas sintetico ed in particolare nella sua composizione e nella temperatura raggiunta durante tale processo. La seconda parte è focalizzata, invece, sulle prove propedeutiche al test di SE-WGS (Sorption Enhanced Water Gas Shift): verrà condotta la reazione di CO-shift con simultanea rimozione della CO₂. L'alta temperatura cui verrà condotta la prova (600-650 °C) unita alla cattura della CO₂ giocherà un ruolo fondamentale nella cinetica del processo: la prova potrà, infatti essere condotta in assenza di catalizzatori come riportato in letteratura migliorando la gestione del processo SE-WGS.

1 Introduzione

L'interesse della comunità scientifica sempre crescente nel ridurre le emissioni di CO₂ ha incoraggiato ENEA da anni attiva nel campo della produzione di energia decarbonizzata, a proseguire le attività sperimentali riguardanti tecnologie CCS (carbon capture and storage) implementate nella piattaforma ZECOMIX (Zero Emission of CarbOn with a MIXed technologies). Questa piattaforma che raccoglie un certo numero di tecnologie low-carbon è stata recentemente inserita nel database MERIL delle maggiori infrastrutture di ricerca a livello europeo. L'obiettivo della piattaforma ZECOMIX è di dimostrare attraverso una serie di attività modellistiche e numeriche la fattibilità tecnica di processi a 'zero emissioni' di CO₂ per la produzione di energia elettrica e idrogeno da combustibile a base di carbonio. Diversi processi come la gassificazione del carbone, il reforming del metano, clean-up del syngas e cattura della CO₂ per mezzo del ciclo CaL a base di ossido di calcio e utilizzo dell'idrogeno come combustibile per una microturbina sono studiate in piattaforma ZECOMIX. I principali processi studiati sono quindi:

- Gassificazione: il carbone è convertito in una miscela gassosa combustibile attraverso opportune reazioni endotermiche con O₂ e H₂O: il gas così prodotto viene avviato a combustione in torcia;
- Carbonatazione: il gas combustibile da decarbonizzare può essere prodotto dal gassificatore del carbone oppure prodotto attraverso miscelazione di gas puri contenuti in bombole. La temperatura del gas all'ingresso della sezione di decarbonizzazione può essere aumentata fino a 600 °C attraverso un adeguato riscaldamento elettrico; la separazione della CO₂ può essere condotta in assetto pre- e post-combustione;
- Rigenerazione del sorbente: l'unità di separazione della CO₂ viene esercita al fine di riscaldare il sorbente fino alla temperatura di rigenerazione e sottoponendo il materiale solido ad un processo di calcinazione in cui il carbonato di calcio viene convertito in ossido di calcio; il riscaldamento del letto di sorbente avviene attraverso una coppia di bruciatori a metano;
- Tests su micro-turbina: il syngas prodotto attraverso miscelazione di gas contenuti in bombole o gassificazione del carbone alimenta una micro-turbina da 100 kW_e;

La campagna sperimentale finale riguarda la gassificazione del carbone e la decarbonizzazione del syngas così prodotto nell'unità di separazione della CO₂ per la produzione d un gas combustibile ad alto contenuto di H₂; una volta completato tale processo, il syngas viene avviato a scrubbing liquido per abbattere eventuali contenuti di tar e polveri trascinati dalla corrente gassosa. Il gas viene, quindi, compresso fino a 6 bar, miscelato con vapore o CO₂ e iniettato, infine, in camera di combustione della micro-turbina

Questo lavoro presenta i principali risultati di attività sperimentali e modellistici di produzione di gas sintetico combustibile fin qui ottenuti, attraverso un gassificatore a letto fluido bollente (BFB) alimentato a carbone e fluidizzato attraverso una miscela di H₂O ed O₂. Nell'approccio utilizzato per la modellazione, la produzione del syngas viene ipotizzata come composta da:

1. Un processo istantaneo di piro-combustione in cui le particelle di carbone sono sottoposte a combustione e simultanea pirolisi: il carbone è rapidamente convertito in coke e componenti volatili;
2. Nel secondo processo il prodotto solido (coke) e quelli gassosi sono sottoposti a reforming e gassificazione con il vapore: il syngas viene prodotto grazie a reazioni endotermiche controllate dalla cinetica chimica;
3. Un processo in cui la reazione di water gas shift all'interno del gassificatore raggiunge l'equilibrio chimico alla temperatura di gassificazione.

Il modello così formulato è stato validato grazie ai risultati sperimentali qui riportati e ottenuti nel reattore di gassificazione e di seguito descritto.

PARTE I. PROVE SPERIMENTALI DI GASSIFICAZIONE

2 Materiali e metodi

L'unità di gassificazione è principalmente composta da un gassificatore a letto fluido e da un sistema di caricamento del carbone a doppio stadio (vedi Figura 1).

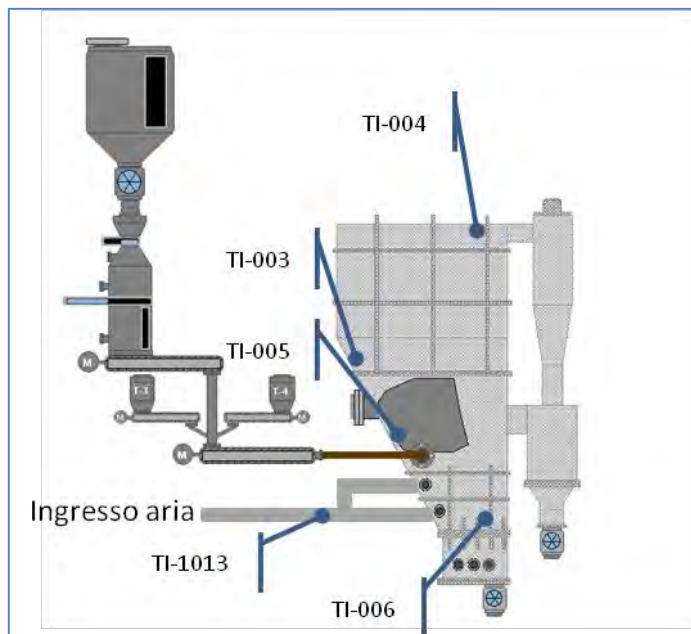


Figura 1 Rappresentazione schematica del reattore di gassificazione a letto fluido: disposizione delle termocoppie all'interno della camera di reazione [2]

Il gassificatore è caratterizzato da una sezione rettangolare trasversale di dimensione variabile: l'agente gassificante viene iniettato dal basso della camera di reazione per la fluidizzazione del letto di particelle di olivina. La temperatura operativa è di circa 820 °C ed una pressione di 1.1 atm. L'unità di caricamento del carbone consiste di un tratto tronco-conico connesso con un canale di caricamento per caduta in camera. La portata di carbone viene misurata attraverso i numeri di giri di una coclea la cui velocità di rotazione può essere variata e iniettata nella camera di reazione del gassificatore attraverso un'ulteriore coclea la cui velocità di rotazione risulta più alta della prima coclea. I numeri di giro di entrambe le coclee sono regolate in remoto tramite 'distributed control system' DCS da camera di controllo. Dato che la pressione operativa del reattore BFB è leggermente superiore a quella atmosferica, una valvola stellare con una doppia ghigliottina sono state inserite a monte delle due coclee al fine di prevenire possibili risalite di gas sintetico o di polveri calde attraverso il sistema di caricamento del carbone fino ai silos di stoccaggio dello stesso. Le singole lame della valvola a doppia ghigliottina vengono azionate alternativamente per poter scaricare dal silos del carbone una programmata quantità del combustibile solido e caricare questa, quando necessario, nel reattore di gassificazione attraverso una camera di 'hopper'. Una portata di N₂ viene iniettata attraverso il corpo della doppia ghigliottina con una contro pressione di 22 mbar per prevenire problemi di caricamento (e.g. formazione di 'rat-holing' o archi vedi [2]) in particolare nel sistema di adduzione per caduta. Il vapore e l'ossigeno necessari alla gassificazione del carbone sono alimentati attraverso due valvole. Il vapore di alimentazione del reattore di gassificazione viene prodotto attraverso un generatore di vapore costituito da tre componenti principali: (a) addolcitore; (b) caldaia; (c) rievaporatore. L'ossigeno richiesto durante il processo di gassificazione viene, invece, stoccato in fase liquido in un modulo criogenico il cui serbatoio ha una capacità di 5000 litri. Prima di essere utilizzato, l'O₂ viene portato in fase gas attraverso un riscaldatore atmosferico a media pressione (10 bar) mentre nei punti di utilizzo la pressione viene ulteriormente ridotta alle esigenze di produzione. Prima di essere iniettato in camera di gassificazione, l'O₂ viene scaldato a circa 200 °C da idoneo riscaldatore.

2.1 Procedura sperimentale per la gassificazione del carbone

La procedura di avviamento del letto fluido per la gassificazione del carbone testata con successo in questo anno può essere così riassunta:

- 1) *Riscaldamento del gassificatore e del sistema di adduzione vapore:* la temperatura della camera di gassificazione viene aumentata da temperatura ambiente fino a 500 °C attraverso un combustore alimentato ad aria e metano. Durante la fase di riscaldamento, il piping di adduzione del vapore viene riscaldato attraverso una portata di 5 kg/h di vapore surriscaldato;
- 2) *Alimentazione dell'olivina particellare:* appena raggiunta la temperatura di 500 °C, le particelle di olivina che compongono il letto del gassificatore, iniziano ad essere caricate all'interno del reattore. La portata di solido particellare viene regolata al fine di mantenere la temperatura in camera di gassificazione nell'intervallo 500-530 °C. La quantità totale di solido caricato è di circa 200 kg;
- 3) *Fluidizzazione del letto:* durante il processo di caricamento, una portata di aria di circa 120 kg/h viene utilizzata per poter fluidizzare le particelle di olivina. La caduta di pressione, misurata attraverso un pressostato differenziale, tende a crescere fino a raggiungere un valore stabile che non aumenta all'aumentare della portata dell'agente fluidizzante (aria);
- 4) *Alimentazione del carbone:* quando il letto di olivina raggiunge un buon grado di fluidizzazione, il carbone (1-6 mm) viene alimentato per gravità attraverso il doppio sistema di coclee descritto sopra. La portata di carbone è di circa 8 kg/h mentre il combustore ausiliario di metano viene spento ed il carbone inizia a bruciare con l'O₂ contenuto nell'aria di fluidizzazione;
- 5) *Gassificazione del carbone:* quando la temperatura all'interno del reattore, raggiunge il valore di circa 700 °C grazie alla combustione del carbone, l'alimentazione dell'aria viene gradualmente diminuita mentre la portata di O₂ viene progressivamente aumentata fino ad un valore di circa 20 kg/h ed il vapore inizia ad essere alimentato con una portata di circa 30 kg/h. La temperatura raggiunta durante il processo di gassificazione è di circa 810 °C. Il syngas prodotto attraversa in serie un ciclone dove viene depolverizzato ed un lavaggio a doppio stadio in cui eventuali contenuti di tar e ulteriore materiale particolato (olivina, carbone non reagito cenere) vengono abbattuti. Il syngas così pulito viene bruciato in torcia mentre le ceneri pesanti vengono scaricate dal reattore attraverso opportuna valvola stellare.

Il valore dei principali parametri durante il test sperimentale sono riportati in Tabella 1

Tabella 1 Parametri operative del processo di gassificazione.

olivina [mm]	0.4 – 0.8
carbone [mm]	1 – 6
vapore [kg/h]	32
ossigeno [kg/h]	19
portata carbone [kg/h]	40
T ^(a) _{O₂/H₂O} [°C]	250

(a) Temperatura d'ingresso della miscela gassificante

O₂/H₂O

2.2 Caratterizzazione del carbone.

L'analisi immediata del carbone è stata condotta in un analizzatore termogravimetrico (TGA) attraverso la metodologia riportata nella norma ASTM E1131 mentre l'analisi elementale (C, H, N, S) è stata condotta attraverso analizzatore LECO TruSpe adottando la metodologia riportata nelle norme ASTM D 5373-08 and ASTM D 4239-08: il risultato è riportato in Tabella 2. Il potere calorifico superiore (HHV) del combustibile è stato calcolato secondo la formula riportata in [3]:

$$HHV = \left[33,823C + 144,249 \left(H - \frac{O}{8} \right) \right] PM_{coal} \quad (1)$$

Una volta calcolato il valore HHV, l'entalpia di formazione del carbone è calcolata secondo la seguente formula:

$$HHV = h_{f,coal}^0 + h_{f,O_2}^0 - h_{f,CO_2}^0 - \frac{a}{2} h_{f,H_2O,vap}^0 \quad (2)$$

dove $h_{f,O_2}^0 = 0$, $h_{f,H_2O,vap}^0 = 285.490 \frac{kJ}{kmol}$ and $h_{f,CO_2}^0 = 393.780 \frac{kJ}{kmol}$

Tabella 2 Caratterizzazione del carbone utilizzato nella prova sperimentale di gassificazione

cenere ^(a)	1.13
umidità ^(b)	0.26
Analisi elementale ^(c)	
C	85
H	2
O	4 ^(d)
cenere	9

(a) grammi di cenere per daf mole di carbone

(b) moli di acqua per daf mole di carbone

(c) percentuale massica, base secca

(d) calcolata per differenza

2.3 Sistema di campionamento del syngas e analisi.

Quando il carbone è gassificato, il gas combustibile così prodotto viene campionato attraverso una sonda posta subito all'uscita del reattore. La sonda è corredata da materiale filtrante (lana di quarzo) per trattenere eventuali fini trascinati dal campione gassoso. Sia la sonda che tutte le linee di campionamento sono elettricamente riscaldate e mantenute ad una temperatura di circa 300 °C al fine di evitare condensazioni di idrocarburi pesanti in eventuali punti freddi che possano ostruire il normale flusso del campione. Il campione di gas così pulito da tar e polveri viene avviato e automaticamente iniettato e analizzato nel modulo gas-cromatografico (GC) Agilent 6850 corredata da analizzatore TCD e da due colonne cromatografiche disposte in serie: la colonna Molesieve 5A per la misura di gas permanenti (H₂, N₂, O₂, CO, and CH₄) e la colonna Hayesep Q per gli altri gas. Il GC è stato calibrato prima e dopo le prove sperimentali con l'ausilio di gas standard stoccati in bombole ad alta pressione. La composizione del campione di syngas è stata calcolata come rapporto delle aree dei picchi registrati durante la gassificazione e quelle raccolte durante la calibrazione del GC.

2.4 Sistema di controllo distribuito e acquisizione dei dati sperimentali.

La misura delle percentuali dei componenti il gas combustibile è stato possibile attraverso software GC Chemstation (Agilent) secondo metodi sperimentali predefiniti. Un ulteriore pacchetto informatico (ProChem) permette di selezionare differenti campioni gassosi da diversi punti di campionamento attraverso una sequenza programmata di misure. Connessioni remote tra il GC e computers supervisorii installati in sala controllo sono effettuate per mezzo di protocolli MODBUS e TCP/IP. Questo accesso remoto con il modulo analitico di misura permette sia di lanciare analisi cromatografiche che di monitorare la composizione del gas sintetico durante le diverse fasi di gassificazione. In particolare, il controllo simultaneo della composizione della corrente gassosa all'uscita del reattore e della temperatura all'interno del letto fluido permette di individuare in maniera adeguata la temperatura iniziale dopo la quale la gassificazione del carbone risulta essere la reazione dominante dell'intero processo. Il GC con il suo controllore locale comunica con sistema ABB per l'acquisizione dei dati sperimentali. I computers 'supervisorii' della console di controllo è dotata di interfaccia human-machine e di un sistema di

archiviazione dati gestibile dall'operatore per la registrazione dei valori acquisiti durante la campagna sperimentale. Dato che la piattaforma sperimentale può essere esercitata secondo diverse condizioni (produzione di gas sintetico, decarbonizzazione del syngas, produzione di energia elettrica) diversi parametri di controllo possono essere selezionati, monitorati e raccolti durante il test sperimentale attraverso un'interfaccia del tutto flessibile. In particolare, alcune specifiche azioni ricorrenti sono state raggruppate e raccolte per mezzo di specifici pacchetti informatici. Le variabili da registrare sono, infatti, selezionati all'inizio della prova e monitorate durante tutto l'arco della prova. Al fine di gestire ed interfacciare i diversi strumenti di misura e microcontrollori di cui è dotata la piattaforma, è stato fatto uso di diversi protocolli di comunicazione come PROFIBUS, MODBUS, TCP/IP. In particolare, PROFIBUS è stato utilizzato come architettura principale del sistema di controllo. Infine, i dati sperimentali acquisiti sono facilmente esportabili come tabelle o grafici che possono essere letti da comuni 'text processing' o fogli di calcolo per una loro ulteriore elaborazione numerica.

3 Discussione dei risultati

Questa sezione riporta in Figura 3(a) la prima serie di prove sperimentali di gassificazione su letto di olivina. Le curve contrassegnate con quadrati e triangoli neri rappresentano rispettivamente CO ed H₂ prodotti durante la prima gassificazione. La prova è durata circa 100 minuti e può considerarsi una prima campagna sperimentale per testare il sistema a letto fluido. La seconda prova è stata condotta utilizzando le particelle di olivina granulare precedentemente fluidizzate nella prima prova. La seconda prova ha prodotto i risultati riportati in Figura 3(a) con i quadrati ed i triangoli bianchi e rappresenta un'ottimizzazione del processo in termini sia di gassificazione (si riesce a produrre un syngas con un maggior contenuto di H₂ e CO) sia in termini di fluidizzazione del letto (la prova è stata condotta fino a 150 minuti). Campioni del letto di olivina sono stati prelevati al termine della seconda prova ed analizzati al fine di individuarne eventuali fasi formate durante le due prove; i principali risultati sono stati riportati in [4]. Infine la Figura 3(b) riporta i dati sperimentali della prova di gassificazione ottimizzata se confrontata con le due precedenti. Come si vede, il reattore a letto fluido ha raggiunto un regime stazionario dopo un periodo transitorio. Il processo di gassificazione è stato ottimizzato aumentando il periodo di produzione di gas di sintesi e controllando la fluidizzazione del letto di olivina ed evitando fenomeni di agglomerazione delle ceneri. I risultati sperimentali così ottenuti sono stati confrontati con i risultati numerici ottenuti per mezzo del modello formulato in [1]. Il modello richiede la conoscenza delle condizioni operative richieste per la produzione di syngas. I parametri d'ingresso per ottenere i risultati numerici sono quelli riportati in Tabella 1. La portata di vapore è di 32 kg/h mentre la portata di O₂ è di circa 19 kg/h, per una portata totale di miscela gassificante di circa 40 kg/h. I principali risultati del modello sono la composizione del syngas all'uscita del reattore (e all'interno del reattore stesso) ed il suo potere calorifico, la temperatura del letto fluido, e l'efficienza di gas freddo del reattore in esame:

$$\text{LHV} = 12.63y_{\text{CO}} + 10.79y_{\text{H}_2} + 35.83y_{\text{CH}_4} \quad [\text{MJ/Nm}^3] \quad (1)$$

$$\text{CGE} = \frac{\text{Energia chimica del syngas}}{\text{Energia chimica del combustibile solido}} = \frac{n_{\text{CO}}\text{LHV}_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2}\text{LHV}_{\text{H}_2} + n_{\text{CH}_4}\text{LHV}_{\text{CH}_4}}{\text{LHV}_{\text{coal}}} \quad (2)$$

Dove y_i rappresentano le frazioni molari del gas secco o umido. Un importante processo preliminare per la buona riuscita della gassificazione è stata la fluidizzazione del letto di particelle attraverso l'uso di aria. Quando la caduta di pressione raggiunge un valore stabile durante la prova, inizia l'alimentazione del carbone ad una portata iniziale di circa 8 kg/h. Grazie alla combustione del carbone con l'O₂ contenuto nell'aria, la temperatura raggiunge circa 700 °C, l'aria viene interrotta mentre inizia l'alimentazione della miscela H₂O/O₂ attraverso piatto distributore forato. Da questo momento la portata di carbone viene gradualmente aumentata da 8 kg/h a circa 40 kg/h. La combustione di parte del coke è necessaria per fornire calore e portare avanti le reazioni endotermiche di gassificazione della parte rimanente con il vapore prodotto nella piro-combustione e con quello alimentato. A parte la reazione con il vapore (reazione di gas d'acqua), il coke prodotto durante la piro-combustione partecipa pure sia alla reazione di

Boudouard: $C+CO_2 \rightarrow 2CO$ che alla metanazione $C+2H_2 \rightarrow CH_4$. Dato che il gassificatore opera ad alta temperatura e a pressione leggermente superiore a quella atmosferica, la reazione di metanazione del coke favorita da alte pressioni e basse temperature può essere considerata trascurabile.

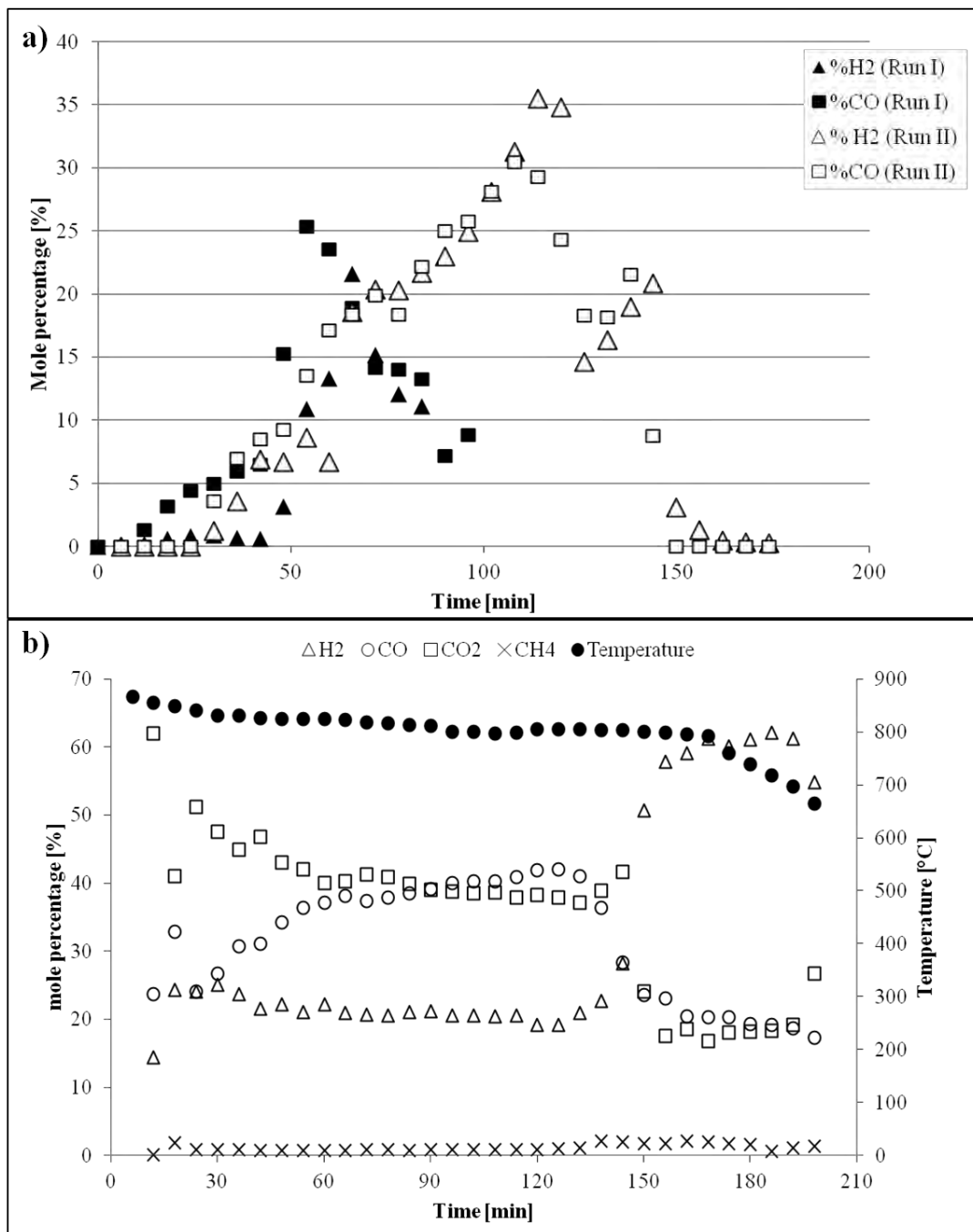


Figura 2 (a) Dati sperimentali: composizione del syngas durante le prime prove sperimentali; (b) composizione del syngas e temperatura di gassificazione con ER=0.59 e SC=0.80 in condizioni stazionarie

Oltre la reazione di gassificazione del coke, come detto precedentemente, avviene anche la reazione di water gas shift controllata dall'equilibrio chimico. Dato che queste due reazioni sono in relazioni con la reazione di Boudouard, quest'ultima reazione non viene ulteriormente presa in considerazione nel calcolo della composizione chimica del syngas prodotto e della sua temperatura. Il metano è supposto essere prodotto solamente durante la reazione di piro-combustione: dato che abbiamo supposto che 0.77 moli di CH₄ vengano prodotte per chilo di carbone d.a.f. alimentato allora il coefficiente stechiometrico nell'equazione (5) è di circa 0,01. Le suddette reazioni: piro-combustione, reazione di gas d'acqua WGS non

possono essere discriminate l'una dall'altra grazie alla vigorosa turbolenza del reattore a letto fluido. Pertanto il reattore è modellato come se questi processi avvenissero a diversi step: inizia la pirolisi istantanea insieme alla combustione: i prodotti di questa reazione (coke, volatili ed acqua), entrano come condizioni iniziali nel secondo step dove avvengono, invece, le reazioni cinetiche di reforming del metano e riduzione del coke per la produzione del gas d'acqua ed infine la reazione equilibrio-controllata di water gas shift. Il modello è stato verificato attraverso i dati sperimentali raccolti dalla campagna sperimentale che qui brevemente dettagliamo: durante il primo transitorio, la composizione del gas prodotto varia fino ad assestarsi ad un valore costante (vedi Figura 3). La temperatura registrata all'interno del reattore segue un andamento lineare con una leggera tendenza a decrescere: il valore iniziale è di circa 830 °C assestandosi ad un valore di 811 °C. La Tabella 6 mostra il confronto tra dati sperimentali e numerici quando il gas raggiunge una composizione stazionaria (circa 90 minuti dall'inizio della prova). Il confronto risulta ottimo visto che la maggior parte dei valori numerici mostra uno scarto con quello sperimentale al di sotto del 5% (in valore assoluto) mentre solo per un valore si ha uno scarto tra valore numerico e sperimentale superiore al 5% (8,62% nel caso del contenuto di H₂).

Tabella 3 Confronto tra valori numerici e sperimentali con SC=0,80 ed ER =0,59

Specie chimica	Valore sperimentale	Valore calcolato	Errore
H ₂	21,12	22,94	8,62
CO	39,16	39,19	0,08
CO ₂	38,96	37,10	-4,77
CH ₄	0,76	0,77	1,32
T	811,50	811,43	-0,01

L'esperimento in esame è stato condotto in assenza, nel letto fluido, di catalizzatore per il metano: il tempo medio di contattato è quindi nullo: $\bar{\theta}_g = 0$ (eq. (13)) e quindi $X_2=0$, (eq. (15)) cioè si trascura l'ulteriore apporto di H₂ proveniente dalla reazione di reforming del metano. Il basso contenuto di CH₄ non mostra significativi variazioni durante il test sperimentali. La parte finale dell'esperimento è caratterizzato da un notevole aumento del contenuto di H₂ dovuto all'assenza dell'O₂: la composizione del syngas varia anche in quest'ultimo intervallo non raggiungendo alcun valore stazionario. Anche la temperatura inizia a diminuire rapidamente a causa della mancanza di O₂ e quindi della conseguente reazione di combustione il cui calore liberato risulta necessario alla conduzione delle reazioni di gassificazione. L'aumento di H₂ durante il transitorio finale è probabilmente dovuto alla maggiore quantità di coke che partecipa alle reazioni di riduzione e all'assenza della CO₂ proveniente dalla combustione di parte del coke prodotto. Il contenuto di CO₂ che comunque viene misurato è probabilmente dovuta a quella che si libera durante la reazione di pirolisi del carbone. Infine, la diminuzione della temperatura potrebbe favorire ulteriormente la reazione di WGS con ulteriore apporto di H₂. Quando la temperatura continua a diminuire sia la produzione d'acqua che la WGS tenderanno ad essere inibite visto che la cinetica non sarà favorita da temperature più basse.

3.1 Analisi parametriche

Una volta che il modello è stato verificato, la seconda parte del lavoro sarà focalizzata a mostrare alcune analisi parametriche volte a studiare possibili intervalli operativi ottimali alla conduzione dell'intero processo di gassificazione.

Le analisi XRD dei quattro campioni sono mostrati in Appendice A. Si osserva la presenza di una più rilevante quantità di ossido di calcio nei Campioni 1 e 2, e di calcite nei Campione 3 e 4, in quanto i primi due campioni sono stati sottoposti ad un'impregnazione con acqua.

Inoltre eseguire una calcinazione *wet* a una temperatura più elevata (di circa 100°C), non comporta alcun tipo di variazione dal punto di vista delle fasi.

Effetto del vapore sulla produzione del syngas – Questa sezione del lavoro è dedicata ad uno studio parametrico in cui si mostra l'effetto del vapore sul processo di gassificazione facendo variare il parametro SC (steam-to-coal) in un ipotetico intervallo tra 0,65 e 2,5 mentre il rapporto di equivalenza ER=0,59 come nella prova sperimentale. Incrementando la portata di vapore e quindi aumentando il valore del parametro SC si vede dalla Figura 4 come all'aumentare del vapore iniettato il CGE diminuisce da circa 0,575 a 0,490:

per la prova condotta secondo i parametri riportati in Tabella 1 il CGE=0,570. Il potere calorifico LHV diminuisce invece da circa 8 MJ/Nm³ fino a 5,94 MJ/Nm³ passando per 7,7 MJ/Nm³ per il syngas prodotto. Questa analisi parametrica dimostra che il reattore di gassificazione della piattaforma ZECOMIX è stato esercito vicino alle condizioni ottimali. Ovviamente, cambiando la composizione del carbone le condizioni ottimali potrebbero cambiare.

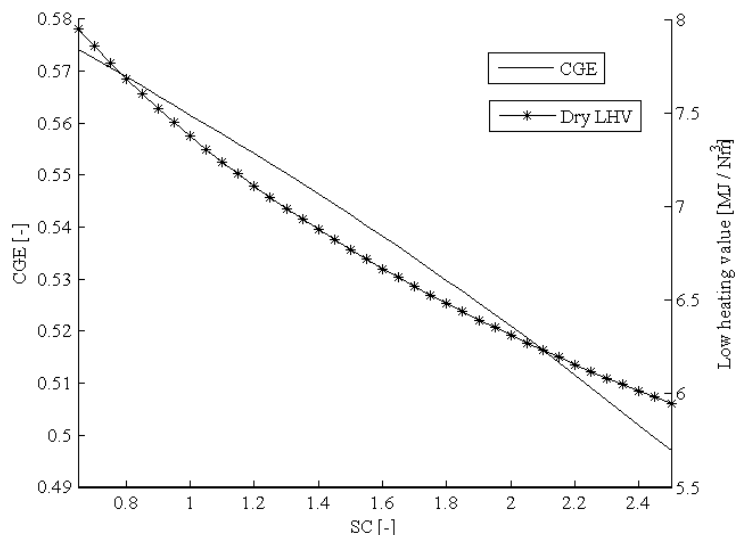


Figura 3 Efficienza di gas freddo (CGE) e potere calorifico (LHV) del syngas dry

4 Lavori futuri

L'alta qualità del syngas prodotto (basso contenuto di metano sotto 1,5%v/v e alto contenuto di H₂ e CO) verrà decarbonizzato 'extra situ' in un ulteriore reattore a letto fluido composto di particelle di dolomite calcinata. Inoltre l'alto rapporto H₂/CO trovato nel gas durante il transitorio finale potrebbe suggerire l'uso potenziale del gassificatore di ZECOMIX per la produzione di H₂ e combustibili sintetici di seconda generazione.

4.1 Produzione di H₂ tramite water gas shift

Il contenuto estremamente basso di metano ci porterà a studiare la produzione di H₂ mediata dalla reazione di water gas shift ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) e simultanea cattura della CO₂ tramite sorbente solido a base di calcio. Questo processo noto come SEWGS sarà condotto in un secondo reattore a letto fluido ad una temperatura di circa 650 °C a valle del gassificatore. La separazione della CO₂ per mezzo di questa tecnologia emergente nota come calcium looping (CaL) consentirà la reazione WGS di raggiungere il suo massimo grado di avanzamento. L'idea base di questa tecnologia è quella di produrre H₂ separando CO₂ attraverso sorbenti a basso costo.

4.2 Potenziale produzione di combustibili liquidi

Il buon rapporto H₂/CO (~2,15) che caratterizza la seconda parte dell'esperimento (transitorio finale) mostra il potenziale uso del syngas così prodotto per la sintesi di combustibili liquidi di seconda generazione per mezzo del processo Fischer-Tropsch (H₂/CO=2) ed altri prodotti chimici che hanno un'importante mercato (metanolo, etanolo). I risultati presentati in questo lavoro mostrano una certa flessibilità del gassificatore di ZECOMIX potendo questo essere utilizzato non solo per H₂ ma anche per combustibili liquidi ottenuti da processo Fischer-Tropsch oltre che DME, metanolo ed etanolo.

5 Conclusioni Parte I

In questo lavoro sono stati avanzati alcuni aspetti sperimentali e di modellazione del processo di produzione di syngas ad alta qualità a partire da carbone. La composizione del syngas dipende da vari parametri operativi come la composizione del carbone e della miscela gassificante, temperatura, tempo medio di residenza e di contatto. I dati sperimentali raccolti indicano che il gassificatore potrebbe essere proposto per l'implementazione di sistemi energetici flessibili: la composizione del syngas e la sua alta

qualità (basso contenuto di metano ed alto contenuto di H₂ e CO) potrebbe suggerire un possibile uso di questo reattore per la produzione di un gas per la produzione di combustibili liquidi ed H₂. Il modello matematico formulato per l'interpretazione dei dati sperimentali suppone che la particella di carbone venga sottoposta a tre processi fondamentali: (i) piro-combustione in cui la combustione del carbone avviene istantaneamente e simultaneamente alla pirolisi del carbone: i prodotti principali di questa reazione sono il coke, gas permanenti e idrocarburi leggeri (CH₄); (ii) reazioni endotermiche di reforming del CH₄ e gassificazione del coke precedentemente prodotto attraverso reazione chimica con H₂O sia prodotto in piro-combustione che alimentato al gassificatore; (iii) reazione equilibrio-controllata di water gas shift. Il modello viene completato dalla scrittura di un bilancio di energia in condizioni di autotermicità del gassificatore. Le indagini numeriche hanno mostrato un'ottima sovrapposizione con i dati sperimentali e dimostrano, attraverso analisi parametriche che il gassificatore della piattaforma ZECOMIX è stato condotto in condizioni vicine a quelle di ottimo.

PARTE II. PROVE PROPEDEUTICHE AL TEST SEWGS

6 Separazione della CO₂ ad alta temperatura attraverso sorbenti solidi.

Vista la complessità della prova SE-WGS che prevede sia la reazione di Water Gas Shift e la simultanea separazione della CO₂, è stata condotta in via preliminare una prova di separazione della CO₂. In particolare è stata condotta una prova di separazione della CO₂ da una miscela gassosa (CO₂/N₂) la cui composizione (30/70 %v/v) si avvicina a quella di un gas sottoposto ad un'azione di Water Gas Shift (WGS) [6]. È stato utilizzato un letto sorbente di circa 300 chilogrammi composto da dolomite granulare (diametro medio 550 μm) alimentata a circa 20 kg/h. Questa portata ha garantito un migliore controllo della temperatura all'interno del reattore evitando forti variazioni della stessa. Dopo aver calcinato il letto ad una temperatura di circa 850 °C attraverso il calore ceduto da fumi di combustione, viene iniettata la miscela gassosa CO₂/N₂. Si vede come dopo un abbattimento di circa il 50% la percentuale di CO₂ all'uscita del reattore raggiunge lo stesso livello del gas in ingresso. In questa fase di pre-breakthrough il materiale sorbente reagisce con la CO₂ e tende a convertirsi in carbonato di calcio. Una volta che l'ossido di calcio si converte in carbonato di calcio, il materiale sorbente non cattura più la CO₂ e ed il processo può essere considerato esaurito. Maggiori dettagli sono pubblicati in [6].

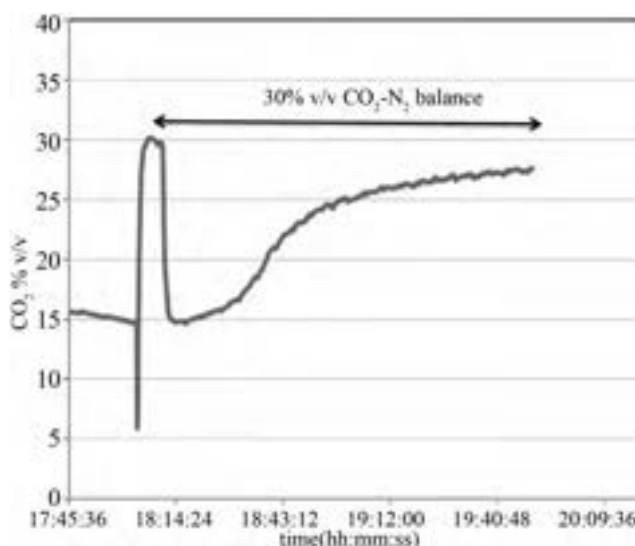


Figura 4 Curva di breakthrough del reattore SE-WGS [6]

A valle di questi test sperimentali, delle attività di modellazione [1] il test di WGS con simultanea cattura della CO₂ attraverso sorbenti solidi (SEWGS) è stato programmato facendo uso di una portata di CO e H₂O pari rispettivamente a 40 kg/h e 55 kg/h. Questo ci consente di avere una portata volumetrica ad una temperatura di 650 °C di circa 345 m³/h che garantisce una velocità di fluidizzazione circa due volte quella di minima fluidizzazione (è stata considerata la densità della dolomite calcinata, anche se in realtà questa cambia fino a portarsi a poco più di 2000 kg/m³).

Al fine di predisporre l'unità SE-WGS a queste condizioni operative, la suddetta prova di separazione della CO₂ attraverso sorbenti solidi è stata corredata da un primo test 'bianco' per valutare il bilanciamento e la stabilizzazione del circuito delle valvole. In particolare sono state esaminate le linee di adduzione del vapore e CO al reattore SE-WGS cercano di stabilizzare la portata di queste due correnti. Durante queste prove in 'bianco' è stato utilizzato N₂ come gas modello del CO grazie all'uguaglianza del peso molecolare di questi due gas. Come si vede in Figura 5, la portata delle correnti è nell'intervallo operativo scelto che garantisce una buona fluidizzazione del materiale sorbente durante il test. Sottoponendo il sistema ad una forte variazione a gradino (la portata di N₂ viene variata istantaneamente da 90 kg/h a circa 60 kg/h), questo non mostra oscillazioni ed il reattore continua ad essere alimentato in maniera adeguata. In maniera analoga, la portata di vapore è stata fatta variare senza che il circuito delle valvole regolatrici entri in oscillazioni instabili.

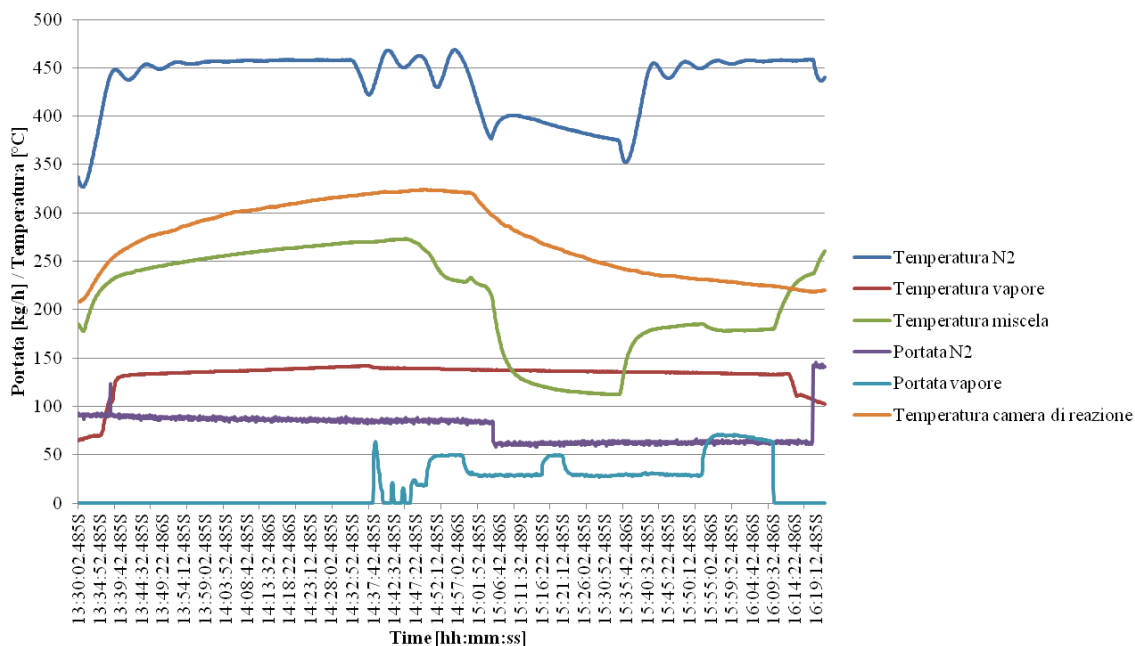


Figura 5 Test di bilanciamento pneumatico per le linee di adduzione CO e H₂O nel reattore SE-WGS

Infine, come riportato in [1], il test di SEWGS può essere condotto in assenza di catalizzatori grazie alla più alta temperatura con cui questo test è stato predisposto e la simultanea separazione della CO₂.

7 Interventi migliorativi all'unità SE-WGS

Preliminare alla prova di SE-WGS sono stati alcuni interventi all'unità di separazione della CO₂. In particolare è stato revisionato il piatto distributore riportando lo stesso allo stato originario. Il componente aveva subito alcune flessioni strutturali durante le precedenti prove di cottura del refrattario che compone l'involucro del reattore. Tali deformazioni sono state eliminate sottoponendo lo stesso ad una pressatura meccanica a caldo (Figura 6).



Figura 6 Revisione del piatto distributore del reattore SE-WGS

Inoltre per evitare potenziali flessioni nelle future campagne di sperimentazione, il piatto distributore è stato rinforzato tramite un anello perimetrale (Figura 7). Questa soluzione consente un aumento della rigidità del piatto forato e sopportare maggiori stress termici durante la decarbonizzazione dei gas (650-700 °C) e rigenerazione del sorbente (850 °C). Inoltre sono stati sostituiti i fazzoletti di irrigidimento con

altri con spessore maggiore come ulteriore accorgimento nel migliorare la resistenza meccanica del distributore. Inoltre, la luce tra l'anello e la superficie interna della camera di reazione consente al piatto forato di dilatarsi liberamente evitando quindi la nascita di potenziali flessioni durante la cottura del refrattario dell'involucro, l'avviamento del reattore, ed i cicli di funzionamento dello stesso.



Figura 7 Anello perimetrale di rinforzo del piatto distributore

L'unità di decarbonizzazione è stata corredata da rampa gas per l'utilizzo di bombole di CO. Questa è stata progettata per poter operare in continuo. Su una parete di contenimento dell'area di stoccaggio della piattaforma Zecomix è stato installato un circuito di valvole per poter eseguire in maniera agevole il miscelamento del CO con altro gas (N₂ o CO₂) proveniente da moduli criogenici. La modifica della rampa CO è stata anche implementata sul DCS producendo una nuova pagina grafica per l'operatore utente (Figura 9).



Figura 8 Installazione di un circuito valvole per la rampa gas di alimentazione CO

Il sistema di generazione di vapore è costituito essenzialmente da tre componenti principali: (a) addolcitore; (b) caldaia; (c) rievaporatore. (a) L'addolcimento dell'acqua di reintegro avviene mediante una linea a scambio ionico, con resina cationica forte a ciclo sodico, rigenerata in equicorrente. L'acqua di alimento è prelevata a valle di filtri esistenti alla pressione stabilizzata di 3 bar; quindi viene fatta percolare attraverso le resine rigenerate (NaCl puro al 97%) alle quali cede gli ioni di calcio e magnesio disciolti in essa, scambiandoli con gli ioni sodio legati alle resine; l'acqua così ottenuta è praticamente priva di durezza. Terminata la capacità di addolcimento delle resine è necessario provvedere alla rigenerazione delle stesse.

Per ripristinare la capacità di scambio ionico occorre effettuare un ciclo rigenerativo completo; questo può avvenire in modo completamente automatico e/o manuale.



Figura 9 DCS ZECOMIX - Sinottico del MIXER; nuova configurazione (installazione linea CO).

La soluzione di salamoia satura è garantita dal serbatoio di servizio, corredato di valvola a galleggiante, il cui volume è stato calcolato in funzione del carico di sale per più di una rigenerazione (circa 300 lt). In Figura 10 è riportato in primo piano il nuovo serbatoio di salamoia dopo un intervento migliorativo all'impianto di demineralizzazione.



Figura 10 Interventi migliorativi sull'impianto di produzione di acqua demineralizzata

Il carbonatore è stato inoltre corredato di due trasmettitori di pressione differenziale per la misura della caduta di pressione attraverso il letto durante le operazioni di separazione della CO₂ e rigenerazione della dolomite. Gli strumenti sono stati forniti con membrana e parti bagnate da una lega speciale di Nickel, Molibdeno e Cromo in grado di farlo lavorare ad alte temperature (900 – 1000 °C) e campo di misura 0-250 mbar rendendolo idoneo all'utilizzo per il quale si intende destinato. I due trasmettitori sono stati dotati di staffa per l'installazione in campo, custodia in alluminio pressofuso e con verniciatura a base di poliestere. La fornitura è stata completata da display LCD per la visualizzazione della caduta di pressione e la possibilità di programmazione in campo attraverso tasti protetti.

Ringraziamenti

Questo lavoro è stato finanziato dal ministero dello Sviluppo Economico (MiSE) nell'ambito della Ricerca del sistema Elettrico (RdS) PAR 2013

Bibliografia

- [1] S. Stendardo, P.U. Foscolo "Modellazione di processi di conversione termochimica di combustibili solidi: gassificazione del carbone e separazione della CO₂ attraverso sorbenti solidi" **Report RdS/PAR2013/XXX**;
- [2] S. Stendardo, G. Messina, S. Scaccia, G. Vanga, L. Pagliari, S. Cassani, M. Nobili, A. Assettati, G. Guidarelli, S. Attanasi, I. Cassani, P.U. Foscolo "Prove sperimentali di gassificazione del carbone e separazione della CO₂ attraverso sorbenti solidi: esperienza condotta sulla piattaforma ZECOMIX" Report RdS/2013/211;
- [3] P. Basu, Combustion and Gasification in Fluidized Beds. 2006;
- [4] S. Scaccia, S. Stendardo, G. Vanga, L. Pagliari, S.Cassani, M. Nobili, G. Messina, A. Assettati, G. Guidarelli, S. Attanasi, C. Stringola, A. Grasso, I.Cassani, A. Calabrò , P. U. Foscolo "Steam-O₂ Coal Gasification in the Italian ZECOMIX Bubbling Fluidized Bed Gasifier Unit: Spent Bed Material Characterization" Open journal of chemical engineering and science issn(print): 2374-5029; issn(online): 2374-5037 Volume 1, Number 2, August 2014;
- [5] **Report RdS/PAR2013/XXX Aloisi**;
- [6] S. Scaccia, S. Stendardo, G. Vanga, L. Pagliari, S.Cassani, M. Nobili, G. Messina, A. Assettati, G. Guidarelli, S. Attanasi, C. Stringola, A. Grasso, I.Cassani, A. Calabrò , P. U. Foscolo "The Italian ZECOMIX Platform: CO₂ Capture on Calcined Dolomite in Fluidized Bed Carbonator Unit" Natural Resources, 2014, 5, 433-441 Published Online July 2014 in SciRes.