



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Analisi e modellazione di processi di gassificazione con CO₂

Claudia Bassano, Paolo Deiana

ANALISI E MODELLAZIONE DI PROCESSI DI GASSIFICAZIONE CON CO₂

Claudia Bassano, Paolo Deiana (ENEA)

Aprile 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone. Sviluppo di tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti granulometrie con cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

INDICE

1. Introduzione	4
2. Le tecnologie e i sistemi di gassificazione del carbone	5
3. Classificazione dei processi di gassificazione	5
3.1. Processo di pirolisi	6
3.2. Processo di produzione del gas di sintesi	6
3.3. Gassificazione catalitica	6
3.4. Gassificazione in bagno fuso	6
3.5. Gassificazione solare	6
3.6. Gassificazione elettrotermica	7
3.7. Gassificazione sotterranea	7
4. Chimica della gassificazione	7
5. Categorie principali per gassificatori commerciali	10
5.1. Gassificatori a letto fisso o mobile	10
5.2. Gassificatori a letto fluido	11
5.3. Gassificatori a letto trascinato	13
6. La modellazione dei processi di gassificazione con CO₂	14
7. Il codice di calcolo CHEMCAD	16
7.1. Caratteristiche principali dei modelli utilizzati	18
7.2. Il reattore di Gibbs	18
7.3. Scambiatori di calore	21
7.4. Separatore	22
7.5. Ripartitore di flusso	23
7.6. Miscelatore	23
8. La modellazione del processo di gassificazione con CO₂	23
8.1. Modello del gassificatore updraft	23

8.2. Ipotesi assunte nell’analisi	27
8.3. Analisi dei risultati.....	29
9. Conclusioni.....	34
9. Conclusioni.....	35
10. Bibliografia.....	36

1. Introduzione

Il presente rapporto descrive le attività di analisi e modellazione del processo di gassificazione del carbone, che utilizza tra gli altri anidride carbonica come agente gassificante, effettuate presso il Dipartimento Energia, Sezione Impianti e Processi del C. R. ENEA di Casaccia e svolte nell'ambito della Ricerca di Sistema nell'Area PRODUZIONE E FONTI ENERGETICHE, gruppo tematico CARBONE PULITO, relativamente al tema: “5252 - Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”. Coerentemente con le finalità e l'articolazione delle attività descritte nel documento “Piano Annuale di realizzazione 2006”, le attività di modellazione e simulazione di impianti e componenti sono state condotte perseguendo l'obiettivo del miglioramento dei processi di produzione di syngas mediante la gassificazione del carbone a varie granulometrie per produzione di energia elettrica. In particolare esse sono state sviluppate nell'ambito del progetto per fornire ulteriori dati utili ad una valutazione dell'esercizio sperimentale degli impianti di gassificazione del carbone evidenziando eventuali criticità e problematiche.

Il lavoro svolto ha essenzialmente riguardato:

- 1) la predisposizione di un modello di un reattore di gassificazione a letto fisso che prevede l'utilizzo di anidride carbonica come agente gassificante;
- 2) l'effettuazione di diverse simulazioni di funzionamento con analisi di sensibilità sui parametri di maggior interesse condotte con l'ausilio di un software industriale di analisi di sistema e ottimizzazione di impianto;
- 3) l'elaborazione e la presentazione dei dati ricavati dall'attività modellistica con la finalità di fornire supporto alle attività sperimentali.

Il processo di gassificazione consiste principalmente nella trasformazione del carbone o di altri combustibili solidi o liquidi in un combustibile di tipo gassoso, principalmente a seguito di ossidazioni parziali. Il modello di simulazione è stato costruito sulla base dell'esperienza acquisita nella gestione sperimentale degli impianti e sullo stato dell'arte attuale di quanto riportato in letteratura. Il funzionamento di un'unità completa di gassificazione in letto fisso è stato modellato all'equilibrio con un'insieme di componenti a parametri concentrati quali scambiatori di calore, reattori di Gibbs, separatori di fase etc.

2. Le tecnologie e i sistemi di gassificazione del carbone

A partire dagli anni '70 i consumi di energia, a livello mondiale, sono passati da 5 a 10 milioni di tep. Parallelamente e conseguentemente a questo si sta verificando una riduzione delle riserve di petrolio, che da solo copre oltre il 40% dell'energia totale prodotta. Anche se le moderne tecnologie consentono, con sempre maggiore facilità, di individuare nuovi giacimenti e di sfruttarli anche in situazioni prima d'ora improponibili, è evidente che si tratta di una risorsa destinata ad esaurirsi. Inoltre è sempre più attuale il problema dell'inquinamento dell'ambiente. L'esigenza di svincolarsi, almeno parzialmente, dall'utilizzo del petrolio, la necessità sempre maggiore di installare impianti di potenza ed il problema di limitare al massimo le emissioni inquinanti hanno portato ad un enorme sviluppo delle tecnologie di produzione dell'energia. Una delle possibilità vede l'utilizzo delle tecnologie di gassificazione. Tali processi consistono sostanzialmente nel trasformare, con opportune reazioni, dei combustibili solidi o liquidi in un combustibile gassoso, detto gas di sintesi o syngas. La gassificazione del carbone è un processo perseguito a livello industriale da almeno un secolo (i primi sistemi risalgono addirittura alla prima metà dell'800), per la produzione del cosiddetto gas di città e per la produzione di benzine sintetiche. Fino agli shock petroliferi degli anni '70 la grande disponibilità di petrolio, e di gas naturale, a basso costo ha limitato l'interesse per questi impianti ad aree geografiche ricche di carbone, ma prive di altre risorse fossili.

L'incremento dei prezzi del petrolio ha rivalutato in parte l'interesse per la gassificazione, perlomeno nel settore della produzione di elettricità in grande scala. Motivo di questo rinnovato interesse è la possibilità di utilizzo in loco del gas di sintesi mediante i cicli combinati, quindi con alti rendimenti di conversione, resi ancora più attraenti dalla possibile e auspicabile integrazione tra il processo di gassificazione e quello di produzione di potenza: la tecnologia risultante è nota con l'acronimo IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle). I processi di gassificazione consentono di utilizzare combustibili di bassa qualità (come alcune tipologie di carbone ricche di zolfo oppure residui di raffineria come il TAR, oli pesanti, scisti bituminosi, orimulsion e altro) e conseguentemente più economici in impianti di combustione ad alto rendimento. Inoltre tali processi sono fondamentalmente puliti dal momento che le principali sostanze inquinanti (composti solforati) sono facilmente rimovibili e che i rendimenti energetici sono piuttosto elevati.

3. Classificazione dei processi di gassificazione

Il processo di gassificazione consiste principalmente nella trasformazione del carbone o di altri combustibili solidi o liquidi in un combustibile di tipo gassoso, principalmente a seguito di ossidazioni parziali. La produzione di gas di sintesi può avvenire mediante vari processi di seguito descritti.

3.1. Processo di pirolisi

Il gas di sintesi viene prodotto attraverso trasformazioni di decomposizione termica del carbone a elevata temperatura in atmosfera non ossidante; oltre al gas combustibile tale processo produce anche un residuo solido, il cosiddetto carbon coke, utilizzato nell'industria siderurgica. I processi di pirolisi vengono attualmente utilizzati fondamentalmente per la preparazione di tale sostanza.

3.2. Processo di produzione del gas di sintesi

Il gas di sintesi viene prodotto in maniera continua mediante l'introduzione, all'interno di un reattore, di carbone, di vapor d'acqua e di un comburente, che può essere ossigeno o aria. Tale processo risulta essere economicamente e operativamente conveniente quindi si presta bene alle applicazioni industriali su larga scala. Infatti le principali attività di ricerca e sviluppo nel settore della gassificazione sono orientate verso processi di questo tipo. Le reazioni di gassificazione, che nel loro insieme sono complessivamente endotermiche, necessitano di un apporto energetico che, nel caso specifico dei processi di produzione del gas di sintesi, è rappresentato dall'energia termica liberata dall'ossidazione di una parte del carbone d'alimento. In alternativa l'apporto energetico necessario per consentire le reazioni di gassificazione può essere fornito mediante alcuni metodi qui esposti. Alcuni di essi sono stati ampiamente studiati e sperimentati, mentre altri sono stati solamente proposti a livello teorico.

3.3. Gassificazione catalitica

All'interno del gassificatore vengono introdotti vapor d'acqua e idrogeno in presenza di un opportuno catalizzatore (a base di potassio), il quale favorisce lo svolgimento delle reazioni di produzione del gas di sintesi. Per non danneggiare il catalizzatore le temperature in gioco vengono mantenute relativamente basse. Il gas prodotto è caratterizzato da elevate concentrazioni di metano, infatti il catalizzatore favorisce la reazione di metanazione che essendo esotermica contribuisce anche al sostentamento delle reazioni di gassificazione.

3.4. Gassificazione in bagno fuso

Le reazioni di gassificazione in bagno fuso avvengono all'interno di particolari reattori contenenti metalli fusi (come il ferro) oppure sali fusi (come i carbonati di sodio Na₂CO₃ o di potassio K₂CO₃). L'apporto energetico viene fornito dal calore sensibile rilasciato dal materiale fuso, il quale viene mantenuto costantemente in circolazione. La funzione dei sali fusi è anche quella catalizzatrice delle reazioni di gassificazione.

3.5. Gassificazione solare

Tale tecnica è stata solamente proposta senza trovare alcuna applicazione significativa a livello industriale, e dovrebbe utilizzare l'energia termica posseduta dalla radiazione solare per sostenere

le reazioni di gassificazione. Il trasferimento di tale energia all'interno del reattore dovrebbe avvenire attraverso un fluido intermedio, che potrebbe essere elio oppure un metallo fuso.

3.6. Gassificazione elettrotermica

Il calore necessario per il sostentamento delle reazioni di gassificazione dovrebbe essere fornito dal passaggio di una corrente elettrica generata mediante l'immersione di elettrodi in un letto fluido. Anche tale processo, come il precedente, non trova applicazioni a livello industriale.

3.7. Gassificazione sotterranea

Il processo di gassificazione sotterranea (UCG, Underground Coal Gasification) avviene direttamente all'interno di gallerie sotterranee e può essere estremamente efficace per lo sfruttamento di giacimenti di carbone aventi costi di estrazione altrimenti troppo elevati. Il gas è composto prevalentemente da idrogeno, monossido di carbonio e metano e viene prodotta una elevata quantità di idrocarburi pesanti, che possono creare problemi di infiltrazione nelle falde acquifere. La tecnologia UCG consente una facile applicazione dei sistemi di rimozione dell'anidride carbonica, e proprio per questo motivo tale tecnologia sta riscuotendo un interesse sempre maggiore. Alcune applicazioni dimostrative di tale tecnologia sono state realizzate in Australia, Cina, Regno unito e Spagna, fornendo risultati molto incoraggianti.

4. Chimica della gassificazione

Dal punto di vista chimico il gassificatore è un reattore che prevede fundamentalmente tre flussi entranti e due uscenti: in ingresso si ha anzitutto il combustibile primario da gassificare, opportunamente preparato, l'ossidante (generalmente ossigeno con alto grado di purezza oppure, più raramente, aria) e infine acqua (sotto forma liquida o di vapore). In uscita oltre al gas di sintesi prodotto, si hanno le ceneri, ovvero il residuo solido delle varie reazioni, che possono presentarsi in diverse forme a seconda del tipo di processo. Nei gassificatori il carbone subisce trasformazioni successive man mano che viene riscaldato. Si ha prima la deumidificazione, seguita da un processo di pirolisi che conduce alla formazione di gas. Il gas di pirolisi è composto prevalentemente da idrocarburi a bassa massa molecolare (generalmente indicati come C_nH_m) i quali vaporizzano in corrispondenza di temperature relativamente basse. Da questi si formano nel range 300÷500 °C composti pesanti in fase liquida quali oli vari, TAR (Topping Atmospheric Residue, miscela liquida di idrocarburi pesanti) e fenoli. In corrispondenza di un ulteriore aumento della temperatura queste molecole si rompono gassificandosi e resta in fase non gassosa solo il nucleo carbonioso del carbone, detto “char” che gassifica più lentamente lasciando alla fine le ceneri. Queste ultime possono essere portate allo stato fuso se si opera al di sopra dei 1100÷1200 °C: nel successivo

raffreddamento tendono a coalescere formando lo “slag” ovvero un agglomerato inerte di grossa granulometria facile da smaltire. Il char gassificando produce CO, CO₂, idrogeno e metano. Il TAR e il gas di pirolisi subendo processi di cracking, cioè di rottura dei legami chimici, conducono alla formazione di metano, idrogeno e monossido di carbonio. Durante la gassificazione si sviluppano numerose reazioni che contribuiscono a modificare la composizione del syngas prodotto. Le principali sono :

Composti organici → TAR + char + gas	pirolisi
Composti minerali → ceneri	
$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 393.7 \text{ kJ/mol}$	comb. totale
$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO + 110.6 \text{ kJ/mol}$	comb. parziale
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 - 131.4 \text{ kJ/mol}$	gassificazione
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4 + 87.4 \text{ kJ/mol}$	idrogassificazione
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + 41.2 \text{ kJ/mol}$	shift conversion
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O + 206.4 \text{ kJ/mol}$	metanazione
$C_nH_m + (2n-m)/2 H_2 \rightarrow nCH_4 + \Delta H$	hydrocracking
$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + (n+m)/2 H_2 - \Delta H$	gasificazione gas di pirolisi

Le reazioni di combustione sono fortemente esotermiche e apportano il calore necessario ad elevare la temperatura del reattore ai livelli desiderati per far procedere le reazioni stesse. In particolare un primo innalzamento di temperatura fino a circa 200÷300 °C consente di liberare l’acqua e i composti gassosi volatili contenuti nel combustibile; successivamente all’aumentare della temperatura avvengono le reazioni vere e proprie di gassificazione. La reazione di combustione parziale del carbonio produce solamente il 25÷30% del calore ottenibile con la combustione totale dello stesso, lasciando il restante 70÷75% disponibile come potere calorifico del gas di sintesi. La reazione di gassificazione, che è endotermica, è di grande rilievo e giustifica la presenza dell’acqua entrante nel processo come elemento moderatore della temperatura e allo stesso tempo apportatore di idrogeno. La reazione di shift conversion riveste notevole interesse per la determinazione del rapporto fra idrogeno e monossido di carbonio contenuti nel syngas.

La reazione di metanazione è invece importante solo in gassificatori che operano a bassa temperatura; è invece essenziale in eventuali trattamenti a valle qualora si voglia produrre il cosiddetto gas naturale di sintesi (SNG).

Le reazioni sopra menzionate avvengono in diversa misura nei vari tipi di gassificatore, a seconda della temperatura e della pressione operativa e della quantità di ossidante e di acqua rispetto alla carica di carbone. In base alla composizione del combustibile da gassificare avvengono numerose reazioni secondarie i cui prodotti si ritrovano nel gas di sintesi. I componenti fondamentali che originano queste reazioni sono lo zolfo e l'azoto. In particolare lo zolfo in atmosfera povera di ossigeno si converte in idrogeno solforato (o solfuro di idrogeno, H₂S) e in minima parte in solfuro di carbonile (COS). L'azoto, nel gas di sintesi, si ritrova quasi interamente in forma molecolare (N₂), ma è anche presente in tracce come ammoniaca (NH₃) e acido cianidrico (HCN). Questi elementi se non rimossi sono rilevanti perché nella combustione finale del syngas sono responsabili della formazione di fuel-bound NO_x. E' importante notare che zolfo e azoto non compaiono nel syngas sotto forma di ossidi. Questo si spiega per il fatto che le reazioni di gassificazione si sviluppano in atmosfera riducente (povera di ossigeno) rispetto alle condizioni stechiometriche, cosicché zolfo e azoto non formano specie chimiche ossidate bensì specie ridotte.

Nel gas di sintesi sono presenti altre sostanze inquinanti come i composti alogenati (come HCl) gli alcali (sali di sodio e di potassio) i fenoli e il particolato. Alcune di queste sostanze sono ritenute dannose per la turbina in cui evolveranno i prodotti della combustione del syngas, sia in termini di sporramento e occlusioni sia per la corrosione delle palettature; altre devono essere limitate per motivi di salvaguardia ambientale .

La presenza delle sostanze sopra menzionate nel gas di sintesi rende indispensabile subito a valle del gassificatore un sistema di condizionamento e depurazione del syngas. In base al loro assetto fluidodinamico, i processi di gassificazione possono essere classificati nell'ambito di tre categorie fondamentali: gassificatori a letto fisso (o mobile), gassificatori a letto fluido e gassificatori a letto trascinato, che descriveremo nel paragrafo successivo.

5. Categorie principali per gassificatori commerciali

5.1. Gassificatori a letto fisso o mobile

Nei gassificatori a letto fisso (fixed-bed gasifiers) o mobile (moving-bed gasifiers) il combustibile solido è disposto al di sopra di una griglia che può essere rispettivamente fissa oppure mobile, in tal caso essa scorre lentamente verso il basso in controcorrente con i gas caldi prodotti dal letto. Attraverso tale griglia vengono anche scaricate le ceneri prodotte dal letto. Gli agenti gassificanti, costituiti da vapore e ossigeno, vengono introdotti all'interno del reattore attraverso appositi ugelli disposti al di sotto della griglia o comunicanti direttamente con la zona centrale del reattore. Non appena il combustibile fa il suo ingresso nel gassificatore, da esso si liberano subito gli elementi più volatili, che si troveranno nel gas di sintesi sotto forma di TAR e fenoli (allo stato liquido). Il char restante viene gassificato nel letto, dove reagisce con vapore e ossidante.

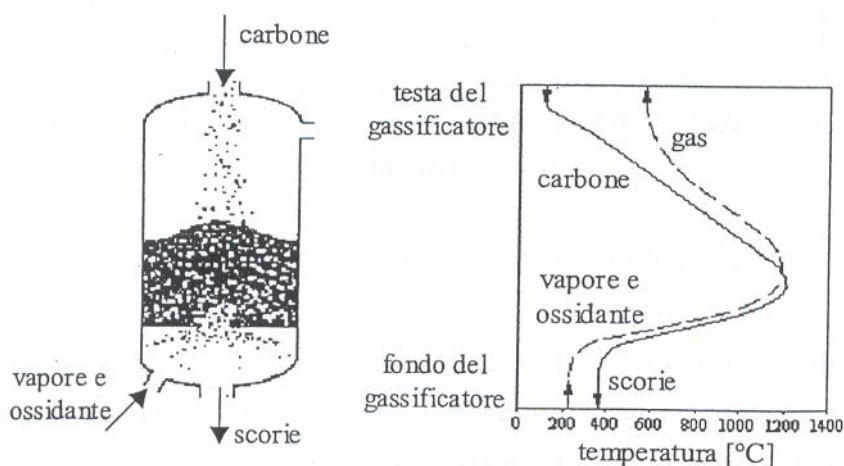


Fig. 1 - Schema concettuale e distribuzione qualitativa di temperatura lungo l'asse del gassificatore a letto fisso

Il passaggio in controcorrente favorisce lo scambio termico fra il carbone (che si riscalda) e il syngas prodotto (che conseguentemente si raffredda), per cui l'efficienza energetica del processo è piuttosto elevata. Nella zona superiore del reattore il carbone viene preriscaldato a spese del calore sensibile posseduto dal syngas in uscita; nella zona centrale hanno luogo le reazioni di combustione e gassificazione e conseguentemente si raggiungono i più alti valori di temperatura. Nella parte inferiore del reattore, infine, si realizza il preriscaldamento del mezzo gassificante sottraendo parte del calore sensibile delle ceneri.

Il syngas prodotto è a temperature moderate (400÷600°C) e contiene una notevole quantità di idrocarburi in fase gassosa, mentre è relativamente povero di polveri e di residui carboniosi. Il particolare assetto fluidodinamico di tali reattori e le basse temperature operative favoriscono le reazioni di formazione del metano ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{C}_n\text{H}_m + 2n-m/2 \text{H}_2 \leftrightarrow n\text{CH}_4$). Il syngas contiene percentuali elevate di tale sostanza e, per contro, minori concentrazioni di idrogeno e monossido di carbonio, il suo potere calorifico inferiore risulta quindi piuttosto elevato. A valle del reattore è necessario operare un “lavaggio” del syngas per eliminare le polveri e gli idrocarburi liquidi in esso sospesi, che vengono poi separati e riciclati. Questi processi di depurazione complicano notevolmente l’impiantistica connessa costituendo un punto critico di tali gassificatori.

I gassificatori a letto fisso risultano essere particolarmente adatti per gassificare carboni bitumosi aventi un elevato contenuto di composti volatili. Tuttavia tali reattori sono in grado di accettare praticamente tutti i carboni, fatta eccezione per quelli eccessivamente agglomerati. I gassificatori a letto fisso o mobile necessitano di basse quantità di ossidante a causa dell’ elevata efficienza energetica del reattore, ma è necessaria una notevole quantità di vapore per moderare la temperatura. Il grosso limite dei reattori in questione è dato dalla bassissima potenzialità dovuta all’ elevato tempo di permanenza (fra una e tre ore) del combustibile nel reattore. Per quello che concerne la pressione operativa, per i gassificatori a letto fisso o mobile, varia tra i 20 e 30 bar. A questa categoria appartengono i processi Lurgi e British Gas/Lurgi.

5.2. Gassificatori a letto fluido

Nei gassificatori a letto fluido il combustibile solido finemente macinato in particelle delle dimensioni di 3÷4 millimetri, viene miscelato con una sostanza inerte (come sabbia silicea) e fluidificato da un flusso di ossidante e di vapore. Le temperature alle quali avvengono le reazioni sono dell’ordine degli 800÷1000°C e si mantengono circa costanti all’interno del reattore grazie al continuo mescolamento.

Nella maggior parte dei casi è necessario evitare che le ceneri raggiungano il punto di fusione; in tal caso si formerebbero degli agglomerati di materiale inerte e ceneri fuse che causerebbero una diminuzione della fluidità del processo con conseguente riduzione di efficienza.

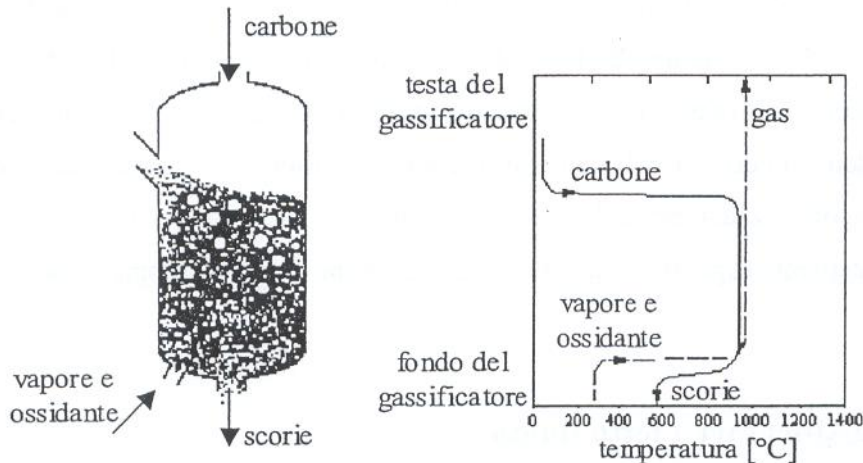


Fig. 2 - Schema concettuale e distribuzione qualitativa di temperatura lungo l'asse del gassificatore a letto fluido

Alcuni processi, in particolare i processi Kellogg Rust Westinghouse e U-gas, sfruttano la tendenza all'agglomerazione delle ceneri per l'eliminazione delle scorie dal reattore. L'alimentazione può avvenire sia allo stato secco, sia sotto forma miscela di acqua e polverino di carbone (slurry), soluzione, quest'ultima estremamente efficace essendo i dispositivi di pompaggio della miscela estremamente più semplici ed energeticamente più efficienti rispetto ai sistemi di tramogge in pressione per l'alimentazione a secco. I problemi si verificano per l'immissione, generalmente a getto, degli agenti gassificanti nel reattore. Il consumo di ossidante e di vapore è piuttosto basso, ma si rende necessaria una sezione di preparazione del combustibile, che deve essere finemente macinato, e un apparato per il ricircolo dell'inerte. Infatti il punto critico dei gassificatori a letto fluido è l'ottenimento di una buona conversione del carbonio, che tende a restare intrappolato nel letto di ceneri; per limitare l'entità delle perdite derivanti da un incompleto utilizzo del combustibile sono quindi necessari forti ricircoli del char. I processi di gassificazione a letto fluido sono particolarmente adatti per carboni molto reattivi, per il fatto che le temperature di reazione sono piuttosto basse, e caratterizzati da un'elevata temperatura di fusione delle ceneri.

I sistemi in questione possono utilizzare come agente ossidante sia ossigeno che aria, ma mentre nel primo caso si ottiene un syngas caratterizzato da un elevato potere calorifico, nel caso della gassificazione con aria, data l'azione diluente dell'azoto, si ottiene gas con potere calorifico nettamente inferiore. Il syngas prodotto possiede un contenuto di metano piuttosto basso, come bassa è la concentrazione di idrocarburi pesanti. D'altra parte il gas di sintesi, uscendo dal reattore, porta con sé una grande quantità di particolato solido, che rende necessario l'utilizzo di sistemi di rimozione generalmente costituiti da un ciclone seguito da un sistema di lavaggio.

La potenzialità di tali reattori è decisamente superiore rispetto ai gassificatori a letto fisso e il tempo di permanenza del combustibile all' interno del reattore è compreso fra i trenta e i sessanta minuti. A questa categoria appartengono i processi KRW (Kellogg Rust Westinghouse), HTW (High Temperature Winkler) e U-gas/Tampella.

5.3. Gassificatori a letto trascinato

I gassificatori a letto trascinato sono in pratica dei combustori che lavorano in difetto di ossigeno. Possono essere utilizzati per gassificare combustibili solidi finemente macinati o liquidi, che vengono immessi nel reattore (allo stato secco o sotto forma di slurry) in equicorrente con l'ossidante e il vapore. Tali reattori per ottenere una cinetica di reazione molto veloce (hanno tempi di residenza inferiori di ordini di grandezza rispetto agli altri tipi) operano a temperature molto elevate (comprese in generale tra 1200 e 1400 °C); in tal modo, inoltre, si supera la temperatura di fusione delle ceneri che all'uscita del reattore vengono gettate in acqua fredda formando un materiale vetroso totalmente inerte, quindi smaltibile in discarica o riciclabile. I reattori a letto trascinato sono più semplici (al loro interno sono praticamente vuoti) ed economici dei precedenti, accettano qualsiasi tipo di combustibile da gassificare ed in particolar modo qualsiasi tipo di carbone in qualsiasi pezzatura e sono pertanto la categoria di gassificatori più diffusa. La quantità di vapore immessa nel reattore è notevolmente inferiore rispetto a quella necessaria nelle due tecnologie descritte in precedenza; in particolar modo se l'alimentazione avviene sotto forma di slurry, la vaporizzazione di tale miscela fornisce il vapore necessario al processo rendendo così inutile l'immissione di vapore aggiuntivo. D'altra parte, però, è necessaria una notevole quantità di ossidante.

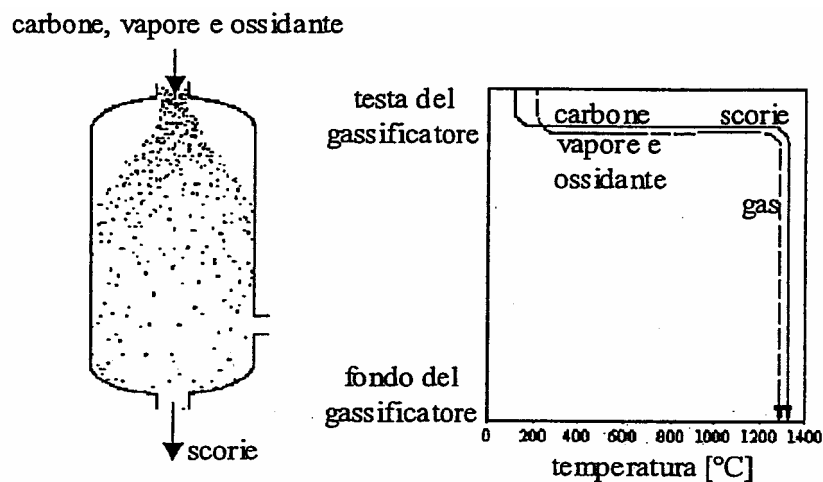


Fig.3 - Schema concettuale e distribuzione qualitativa di temperatura lungo l'asse del gassificatore a flusso trascinato

Il punto critico di tali processi è la necessità di operare un recupero termico efficiente dal gas di sintesi essendo questo prodotto a temperatura molto elevata; in tal modo si hanno notevoli complicazioni impiantistiche. In alcuni casi si preferisce rinunciare almeno parzialmente a tale recupero raffreddando il gas con dispersione di calore nell'ambiente, riducendo di uno o due punti percentuali il rendimento complessivo dell'impianto senza però complicarlo. Un secondo problema riscontrato nei gassificatori a letto trascinato è sempre inerente alle alte temperature che creano notevoli problemi di isolamento termico e di durata dei materiali refrattari che rivestono l'interno del reattore. Il gas di sintesi prodotto dai reattori a letto trascinato possiede un elevato potere calorifico, infatti le elevate temperature favoriscono lo sviluppo di monossido di carbonio e idrogeno, mentre ostacolano le reazioni di formazione del metano e degli idrocarburi ad elevato peso molecolare. Pertanto i sistemi di depurazione del syngas sono abbastanza semplici. La potenzialità del processo a letto trascinato è estremamente elevata, infatti il combustibile rimane nel reattore solo pochi secondi. Le pressioni operative vigenti in tali reattori variano tra 30 e 80 bar, consentendo di ridurre le dimensioni e i volumi di gas da trattare.

A questa categoria appartengono i gassificatori Shell, Texano, Destec, Combustion Engineering, la Prenflo e la Koppers-Totzek.

6. La modellizzazione dei processi di gassificazione con CO₂

Per lo svolgimento del presente lavoro si è reso necessario lo sviluppo di un modello fisico-matematico che consentisse di stabilire, attraverso opportuni bilanci di energia e di massa, le principali caratteristiche delle trasformazioni che interessano l'intero processo in esame. L'interesse del presente lavoro è volto allo studio di soluzioni d'impianto in grado di produrre energia utilizzando un gas derivato dal carbone. In particolare l'interesse dello studio è stato concentrato sia sul processo chimico di produzione del gas di sintesi dal carbone, sia sulla configurazione dell'impianto per la produzione di potenza.

A tale scopo si è reso necessario lo studio delle reazioni principali della sezione chimica, e quindi dell'influenza che i diversi parametri come la temperatura, la pressione e i rapporti tra le principali specie reagenti potessero avere sul risultato finale, nonché lo studio delle principali trasformazioni termodinamiche caratteristiche del ciclo di potenza al fine di ottimizzare le prestazioni dello stesso. Le trasformazioni che caratterizzano lo studio nella sua interezza, sono, nella maggior parte dei casi, assimilabili a quelle di processi già noti nell'industria chimica e in quella energetica, pertanto ci si è avvalsi spesso di risultati riscontrabili nella letteratura tecnica. Una accuratezza differente nella modellizzazione si è osservata nello studio delle principali trasformazioni termodinamiche della sezione di potenza, rispetto allo studio delle reazioni chimiche caratteristiche del processo di gassificazione del carbone. Un approccio più rigoroso è stato infatti tenuto nei confronti delle problematiche proprie dell'ingegneria meccanica rispetto a quelle più assimilabili all'ingegneria

chimica, sia a causa di un maggiore interesse, sia a causa di una base di conoscenze maggiore nel primo caso rispetto al secondo. Il confronto tra diverse soluzioni e l’ottimizzazione di ognuna di esse, ha reso necessaria una grande mole di calcoli, questa è stata affrontata grazie all’uso di un codice di calcolo commerciale, nel caso specifico del codice “CHEMCAD” della società americana Chemstations Inc. Esso, pur offrendo una certa semplicità nell’utilizzo grazie ad una semplice interfaccia di tipo grafico, e grazie ad un metodo di calcolo che consente una grande possibilità di interconnessioni tra i diversi modelli disponibili, lascia spesso molto spazio all’esperienza dell’utente nella scelta dei modelli di calcolo disponibili e nella scelta dei principali parametri di utilizzo. Mostriamo di seguito un esempio di interfaccia grafica che permette la schematizzazione visiva di un processo: gli elementi vengono selezionati da un menu e posti nella finestra di progetto, nella quale è poi possibile intervenire a modificare interattivamente i dati numerici dei componenti e connetterli tra loro secondo le proprie esigenze.

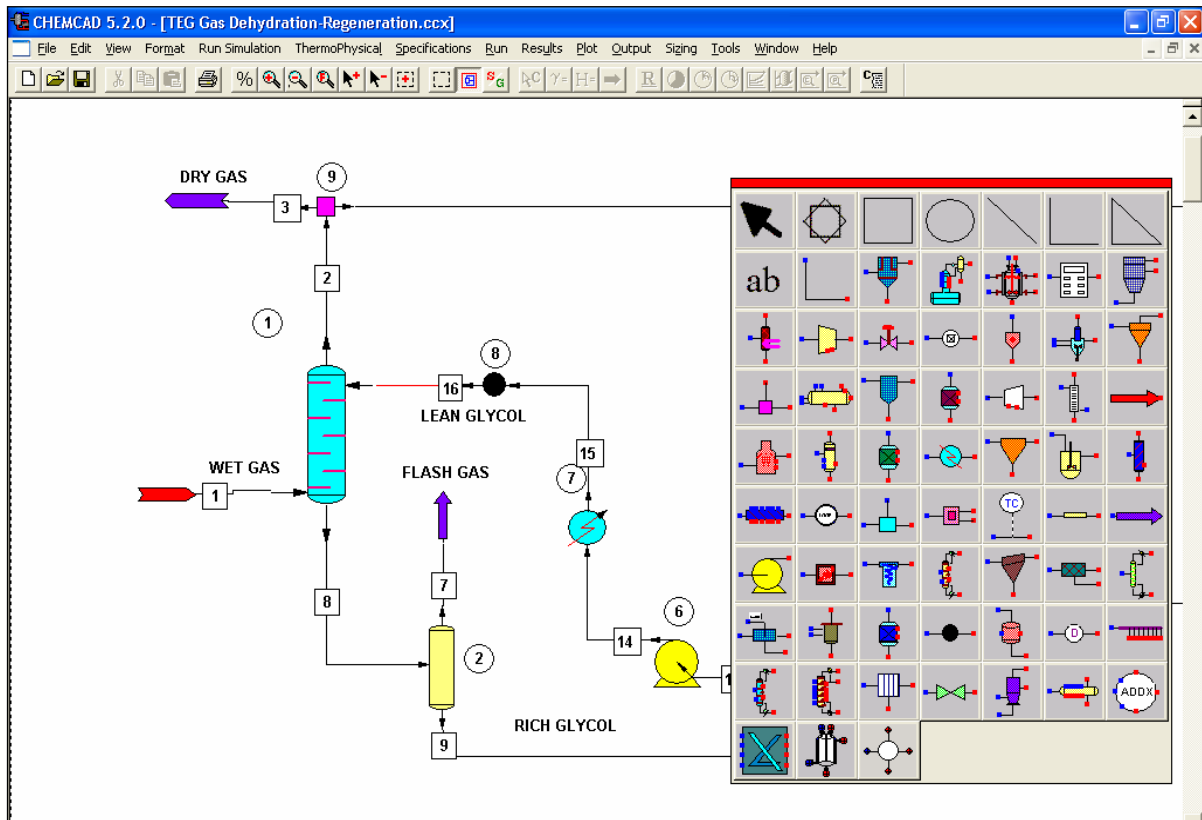


Fig.4 Esempio di ambiente CHEMCAD

Questa flessibilità operativa implica, da parte dell’utente, sia un accurato studio del modello scelto al fine di individuare l’errore introdotto dal suo utilizzo, sia una particolare attenzione nella

realizzazione delle interconnessioni e nella scelta dei parametri operativi più adatti al proprio scopo. Pertanto si illustra di seguito il funzionamento del codice di calcolo, i principali modelli teorici sui quali esso si basa e la scelta di quelli più adatti allo scopo del presente lavoro.

7. Il codice di calcolo CHEMCAD

CHEMCAD è un ambiente software per la modellizzazione e l’analisi dei processi dell’ingegneria chimica, dell’ingegneria energetica e di aree collegate a questi campi. Esso è costituito da un insieme di moduli operanti all’interno di un singolo programma ma ognuno con una propria licenza d’uso. In questa versione i moduli presenti sono i seguenti:

- **CHEMCAD** Simulazione di processi continui, calcolo di proprietà fisiche, dimensionamento e costi di apparecchiature e altri calcoli tipici dell’ingegneria chimica

CC-BATCH Simulazione di colonne di distillazione batch

CC-ReACS Simulazione di reattori batch

CC-DCOLUMN Simulazione dinamica di colonne di distillazione

CC-THERM Progettazione, classificazione e simulazione di scambiatori di calore

CC-PROPS Calcolo delle proprietà fisiche e termodinamiche delle miscele

CC-POLYMERS Simulazione dei sistemi reattivi con polimeri

CC-LANPS Gestione dei prodotti CHEMCAD su rete locale

I diversi moduli sono integrati tra loro, ed hanno implementati al proprio interno dei robusti algoritmi che permettono una rapida convergenza e quindi tempi di calcolo relativamente ridotti. Il sistema da calcolare viene definito modularmente specificando tipo, caratteristiche e interconnessioni di un gran numero di componenti alcuni dei quali, essenzialmente quelli più utilizzati nelle simulazioni condotte in questo studio, sono riportati di seguito in figura 5. Una volta definito il sistema da calcolare, inseriti i dati necessari e verificata la coerenza delle caratteristiche dei componenti e delle interconnessioni, è possibile lanciare la simulazione, ed in breve tempo il programma calcola sequenzialmente i bilanci di massa ed energia per tutti i componenti dell’impianto fino alla convergenza delle condizioni termodinamiche e delle caratteristiche dei

componenti calcolate a ciascuna iterazione. Alla fine di ogni simulazione di processo viene inoltre generato un protocollo di output che sintetizza le operazioni svolte in fase di simulazione (tempi di calcolo, variabili in gioco ed equazioni, convergenza, etc.).

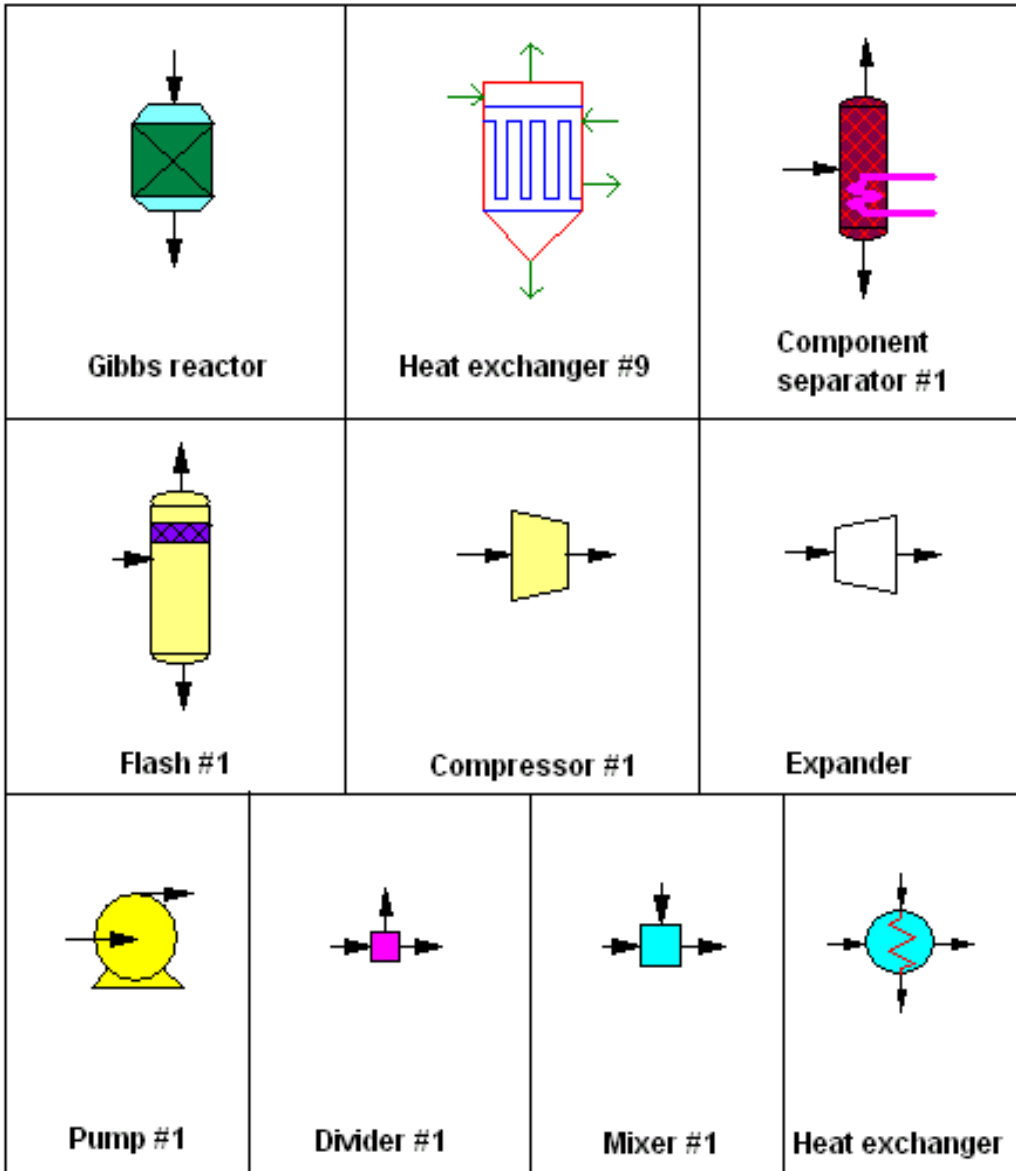


Fig. 5: Alcuni componenti presenti nella libreria del codice di calcolo CHEMCAD

Inoltre la comprensione dei modelli di calcolo che caratterizzano ogni modulo consente di individuare il livello di accuratezza della simulazione stessa, segnalando nel testo, quando necessario, l'approssimazione introdotta dal modello di calcolo, e l'entità dell'errore commesso. Tuttavia si vedrà che le approssimazioni introdotte dall'utilizzo dei moduli presenti nel codice CHEMCAD, sono di importanza secondaria e del tutto accettabili per il tipo di studio che si conduce in questa sede.

7.1. Caratteristiche principali dei modelli utilizzati

Il codice difficilmente consente la creazione di nuovi componenti, tuttavia data la vasta possibilità di scelta dei numerosi moduli presenti nel codice stesso, e data la possibilità di effettuare un gran numero di interconnessioni tra di essi, si riesce a simulare in modo soddisfacente le trasformazioni che caratterizzano il presente studio modellando il macro componente gassificatore con un insieme di componenti software che riproducono a parametri concentrati singole zone e/o processi (operazioni elementari).

7.2. Il reattore di Gibbs

CHEMCAD riesce a risolvere una vasta varietà di problemi concernenti la chimica dei reattori, dalle semplici reazioni stechiometriche alle reazioni cinetiche multiple. Il reattore cinetico riesce a trattare anche una limitata serie di reazioni catalitiche. All'interno di questi estremi è possibile trattare reazioni omogenee all'equilibrio e minimizzare l'energia libera di reazioni multifase.

Il modello di reattore di Gibbs può essere usato per la risoluzione di bilanci di energia e di materia nei reattori. La valutazione dei prodotti, la loro composizione e temperatura sono calcolati minimizzando l'energia libera di Gibbs, rispettando sempre il bilancio di massa. Al principio di ogni nuovo lavoro va definita una lista dei componenti che interessano il processo da simulare, successivamente va specificato quale tra essi è allo stato solido. La lista dei componenti deve includere tutte le specie che intervengono nel processo sia come reagenti che come prodotti. Questo modello utilizzerà soltanto le specie inserite nella apposita lista.

Il reattore di Gibbs è basato sul principio che all'equilibrio chimico l'energia libera del sistema globale raggiunge il valore minimo. Nel tentativo di minimizzare l'energia totale del sistema non sono considerate le costanti di equilibrio di ogni singola reazione, bensì la distribuzione delle possibili specie in gioco nella reazione è stabilita usando una tecnica matematica per calcolare l'energia libera minima del sistema considerato. Di conseguenza, per ogni sistema reattivo, tutte le specie che plausibilmente si formano sono previamente listate e la soluzione è calcolata senza la conoscenza a priori delle reazioni in gioco. Pertanto è necessario che l'utente conosca le principali reazioni che entrano in gioco nel processo, e inserisca quindi le specie coinvolte in dette reazioni tralasciando quelle che potrebbero essere coinvolte in reazioni di secondaria importanza. Infatti, essendo il calcolo basato sulla minimizzazione della funzione di Gibbs, inserire nella lista delle specie che, in base all'esperienza, non vengono coinvolte nel processo, potrebbe indurre in errori nel calcolo della composizione finale. È quindi opportuno non considerare, ad esempio, le specie che andrebbero a formarsi a seguito di reazioni caratterizzate da tempi molto lunghi. Questo metodo assicura che le reazioni importanti non siano inavvertitamente escluse 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 scritta un'espressione per l'energia libera della miscela di composizione assunta
3. L'energia libera della miscela all'equilibrio (la cui composizione è sconosciuta) è espressa in termini di miscela assunta e di incrementi sconosciuti che rappresentano i passaggi necessari per raggiungere la composizione della miscela assunta alla composizione di equilibrio finale. L'espressione usata coinvolge i primi due termini della serie di Taylor ed è indicata come “approssimazione quadratica”
4. La funzione espansa è minimizzata tenendo fermo il vincolo del bilancio di massa usando i moltiplicatori di Lagrange
5. Come risultato della manipolazione operata si ottiene un sistema di equazioni lineari in molte incognite. Una volta risolto, il sistema arriva a una nuova forma che rappresenta una nuova approssimazione della composizione che presenta la minima energia libera
6. L'intero procedimento è reiterato fino a che la composizione precedente e quella appena calcolata non sono identiche. A questo punto l'energia libera del sistema è minima.

È opportuno precisare che il metodo della minimizzazione dell'energia libera non è un modello dipendente dal tempo e il risultato rappresenta l'ipotetica miscela all'equilibrio dopo un tempo infinito. Per questo motivo è buona norma non considerare quei componenti che sono da escludere da una conoscenza a priori delle reazioni del sistema.

La scelta dei parametri avviene come di seguito descritto.

Il reattore può operare seguendo i seguenti modelli:

- Reattore adiabatico: il codice calcola la temperatura di uscita ed il calore scambiato sarà nullo.
- Reattore isoterma: la temperatura di reazione è imposta dall'utente e il calore scambiato è quello necessario a mantenere la temperatura costante
- Calore scambiato: si fissa il calore scambiato e da questo si ricava la temperatura di reazione. Il segno positivo indica che il calore entra nel reattore.

Si specifica inoltre la fase della reazione che può essere: Liquida / Fase vapore o mista

Altri parametri da specificare sono:

- pressione entrante: se il campo non viene compilato il programma usa la pressione della corrente entrante

- caduta di pressione: nelle simulazioni qui condotte essa viene considerata trascurabile
- approssimazione ΔT : questo valore è usato per determinare la temperatura usata per risolvere l'equazione di minimizzazione come segue : $T_{equilibrio} = T_{reazione} + \Delta T$

Vengono poi specificati:

- componenti solidi: si indicano i componenti che si comportano come solidi; essi non influenzano la minimizzazione dell'energia. Il valore dell'attività di un solido può essere considerato unitario.
- componenti inerti: si indicano i componenti che non partecipano alla reazione e questo influenza la minimizzazione dell'energia libera.
- numero di iterazioni: si specifica il numero massimo di iterazioni per minimizzare l'energia libera, per default il numero è 10
- tolleranza: si specifica l'errore massimo per la convergenza. Per default il valore è 0,00001

Il reattore di Gibbs può avere più di un ingresso e fino a tre correnti uscenti.

Se ci sono più uscite, la prima è in fase vapore, se non diversamente specificato, mentre le altre due sono in fase liquida.

Il codice CHEMCAD consente di condurre degli studi di sensibilità analizzando l'andamento di una variabile particolare al variare di parametri selezionati.

Tutti i reattori presenti nel sistema energetico oggetto del presente lavoro di tesi sono stati modellizzati come reattori di Gibbs adiabatici in cui le reazioni avvengono in fase gassosa o mista.

Nei calcoli effettuati sono state considerate le seguenti specie chimiche: CH₄, CO, COS, CO₂, H₂, H₂O (v), H₂S, HCN, NH₃, NO₂, N₂, O₂, S, SO₂, CO₂ (l), H₂O (l), C(s), CaO, CaCO₃, CaSO₄, SiO₂.

Per le specie chimiche CO₂ e H₂O, uniche a poter essere presenti in due fasi distinte (liquida e gassosa), il programma è in grado di valutare l'equilibrio liquido-vapore in miscele multifase e multicomponente.

7.3. Scambiatori di calore

Il modello “scambiatore di calore” può essere usato per simulare uno scambiatore con uno o due flussi entranti. Un condensatore è uno scambiatore con due flussi uscenti e i modi operativi disponibili sono i seguenti:

- L’operatore specifica le condizioni di una delle correnti uscenti, si può specificare anche il calore scambiato o la differenza di temperatura. Il programma calcola le condizioni delle altre correnti in modo da rispettare il bilancio di massa e il bilancio energetico. Se si specifica uno tra coefficiente di scambio termico U e area di scambio A , il programma è in grado di calcolare l’altro termine non specificato.
- L’operatore specifica il prodotto $U \cdot A$ e il programma, in base al valore dato, calcola le condizioni delle correnti uscenti.

CHEMCAD costruisce la curva [lunghezza scambiatore, temperatura] per i flussi che scambiano calore e, da questa, si può capire se si hanno incroci di temperatura.

Le equazioni usate nel modello “scambiatore di calore” sono:

- conservazione della massa, $M_{out} - M_{in} = 0$
- conservazione dell’energia, $Q = H_{out} - H_{in}$
- scambio termico, $Q = U \cdot A \cdot LMTD$

La scelta dei parametri avviene come di seguito descritto.

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 di temperatura ($T_{out} - T_{in}$)
- coefficiente di scambio termico (U)
- area di scambio (A)

7.4. Separatore

Il modello separatore funziona come una scatola nera in cui entra una corrente ed escono due flussi con composizione e condizioni termiche diverse. Si possono definire varie condizioni di uscita tra cui punto di ebollizione, punto di rugiada, sottoraffreddamento e surriscaldamento dei flussi uscenti. Questo modello si può usare come separatore ideale in grado di separare completamente un componente puro da una miscela. L'operatore definisce le condizioni di uscita individualmente e non vengono calcolate secondo relazioni termodinamiche. Il programma sviluppa un bilancio di calore ponendo il calore scambiato dall'unità uguale alla differenza tra l'energia associata al flusso entrante e l'energia associata al flusso uscente. La fattibilità dell'operazione di separazione in esame deve essere valutata dall'operatore. Durante i vari studi e le varie simulazioni si è usato questo componente in qualità di ciclone per la separazione di ceneri e particolato solido dal gas di sintesi uscente dall'idrogassificatore, in qualità di apparato per la pulizia del gas dai composti dello zolfo e per la deumidificazione della corrente di CO₂ nella simulazione del processo di compressione e liquefazione dell'anidride carbonica.

La scelta dei parametri avviene come di seguito descritto.

- Opzione temperatura delle correnti uscenti: si può scegliere, per la corrente da separare, una temperatura qualsiasi oppure la temperatura di ebollizione, di rugiada, il grado di sottoraffreddamento e il grado di surriscaldamento alla pressione di esercizio del separatore
- Pressione in uscita: se non compilato si assume la stessa pressione della corrente entrante
- Caduta di pressione: per default pari a zero
- Opzione separazione di componenti: si può scegliere, per ogni componente del flusso, la frazione o il flusso molare che va nella corrente uscente inferiore o in quella superiore.

7.5. Ripartitore di flusso

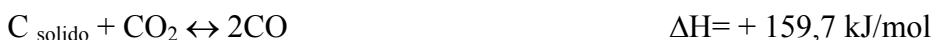
L'elemento ripartitore ha il compito di dividere la corrente in ingresso in due o più (fino a tredici) flussi uscenti con la stessa composizione e le stesse proprietà intensive del flusso entrante. Il modello simula un'operazione isoterma e isobara.

7.6. Miscelatore

Questo elemento consente di miscelare flussi distinti tra loro, fino a tredici flussi e simula un'operazione adiabatica alla pressione fissata all'uscita dal miscelatore. Se esistono più flussi uscenti il miscelatore può essere considerato come un separatore di fase. Il programma impone l'uguaglianza dell'entalpia del flusso uscente a quella del flusso entrante e può capitare che la temperatura dei due flussi non siano uguali.

8. La modellazione del processo di gassificazione con CO₂

La reazione coinvolta nel processo di gassificazione che utilizza CO₂ come agente gassificante, di cui si è eseguita la presente attività di modellizzazione, è la seguente:



Dato che la reazione risulta essere endotermica ($\Delta H > 0$), affinché risulti possibile il suo sviluppo è necessario fornirgli calore, tale calore può essere fornito o come calore sensibile trasportato e trasmesso dal gas o come calore sviluppato dalla combustione di parte del char.

L'attività di modellizzazione del processo di gassificazione con CO₂ si è condotta utilizzando il modello realizzato attraverso il codice di simulazione CHEMCAD, di seguito descritto e ipotizzando due condizioni operative:

- gassificazione con CO₂ e O₂;
- gassificazione con CO₂ preriscaldata.

Nell'ambito di queste due condizioni si è eseguita un'analisi sensitività, facendo variare, nel caso di gassificazione con CO₂ preriscaldata, la temperatura in ingresso della corrente di CO₂, e nel caso di gassificazione con CO₂ e O₂, la percentuale di O₂ nella miscela gassosa in ingresso.

8.1. Modello del gassificatore updraft

Con l'obiettivo di effettuare tale elaborazione si è utilizzato un modello descrittivo del gassificatore updraft realizzato utilizzando un software commerciale di simulazione CHEMCAD™.

Come noto, nei gassificatori a letto fisso a differenza di quanto avviene nei gassificatori a letto fluidizzato, la temperatura all'interno del letto non è costante, ma varia lungo l'altezza del letto a seconda delle reazioni che avvengono (figura 6).

Di conseguenza un'accurata valutazione dell'esercizio e della composizione del syngas prodotto attraverso i modelli di equilibrio termodinamico non risulta essere di facile attuazione.

Infatti il processo di gassificazione nei reattori a letto fisso è notevolmente complesso dato che coinvolge più fasi quali: l'essiccazione, la devolatilizzazione, la combustione, reazioni eterogenee (gas-solido) ed omogenee con un gran numero di prodotti intermedi e finali. Il passaggio in controcorrente, inoltre favorisce lo scambio termico fra il carbone, che si riscalda nel suo percorso verso il basso e il syngas prodotto che invece risalendo si raffredda.

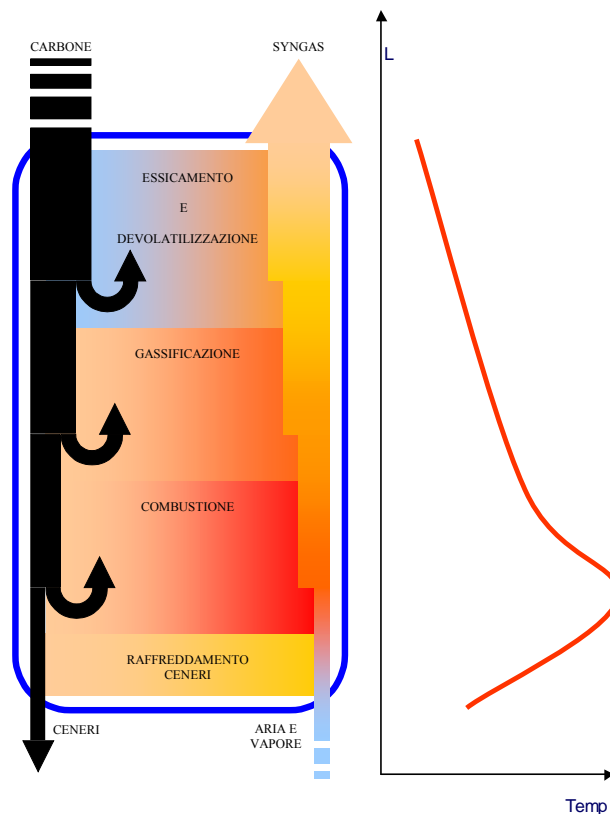


Fig 6 – Fenomeni principali e profilo di temperatura di un gassificatore updraft a letto fisso

L’analisi svolta in questo lavoro si basa su un modello all’equilibrio sviluppato utilizzando un software commerciale di simulazione CHEMCAD.

Questo modello permette di simulare l’esercizio del gassificatore utilizzando reattori all’equilibrio. I parametri principali vengono determinati attraverso la minimizzazione dell’energia libera definita con la funzione di Gibbs. In tal modo vengono così calcolati la composizione e la temperatura del gas prodotto.

Similmente ad altri modelli sviluppati in letteratura il modello è caratterizzato dalla presenza di quattro fenomeni, localizzati nelle seguenti zone:

- zona di essiccazione-devolatilizzazione del carbone;
- zona di gassificazione del carbone
- zona di combustione del carbone
- zona di raffreddamento delle ceneri prodotte e di preriscaldamento della miscela gassificante aria-vapore o ossigeno-vapore

Con l’obiettivo di considerare i differenti meccanismi e le reazioni coinvolte nel processo, il gassificatore è stato modellato attraverso l’utilizzo di più componenti disponibili nel software (Figura 7).

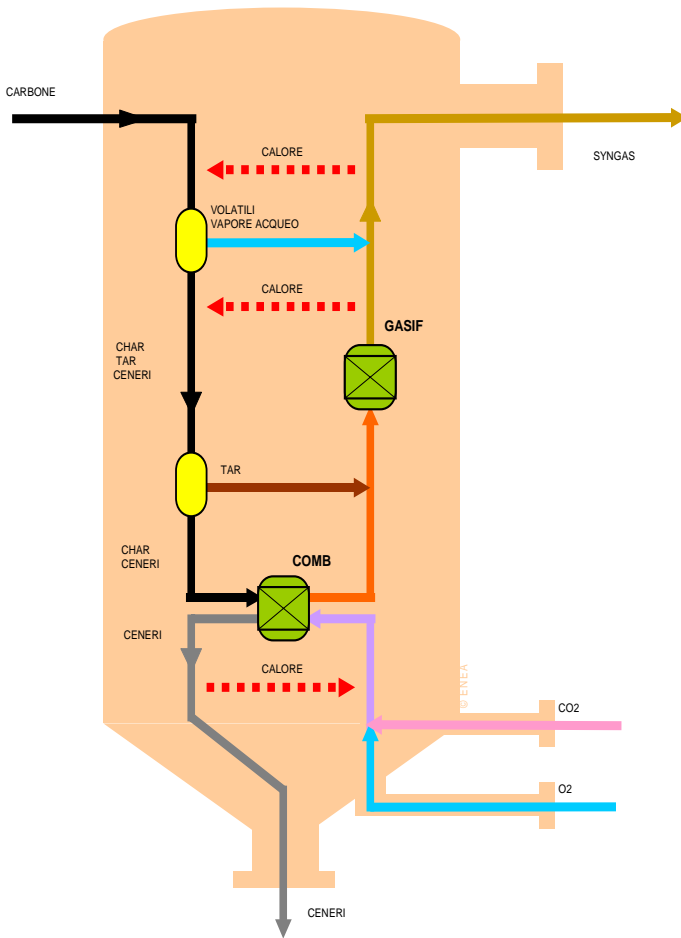


Fig. 7 – Gassificatore a letto fisso sviluppato in CHEMCAD

Le zone di combustione e gassificazione sono state simulate come processi all’equilibrio, attraverso l’utilizzo di reattori di Gibbs precedentemente descritti, per gli altri fenomeni si sono invece utilizzati scambiatori di calore e separatori di fase.

Seguendo il percorso discendente dei solidi, il carbone, entrando dall’alto nel gassificatore, a temperatura ambiente, viene riscaldato ed essiccato dal syngas più caldo risalente dal basso.

L'umidità e i volatili che si sviluppano si uniscono al gas uscente, mentre la parte solida costituita da i TAR, il char e le ceneri proseguono verso la zona sottostante a temperatura maggiore ove si completa la devolatizzazione con il rilascio dei TAR vaporizzati, che vengono convogliati nel gas risalente.

La parte solida, costituita dal char e dalle ceneri, viene quindi avviata al reattore di combustione, dove reagendo con gli agenti gassificanti, la miscela CO₂/O₂ in un caso e la CO₂ preriscaldata nel secondo caso, produce un flusso gassoso che risale verso la zona di gassificazione e le ceneri che invece vengono rimosse previo raffreddamento.

Analizzando anche quanto avviene lungo il percorso dei gas dal basso verso alto, dato il funzionamento in controcorrente si osservano dapprima gli agenti gassificanti quali CO₂ e l'O₂ che vengono inseriti dal basso e preriscaldati dalle ceneri che discendendo dal reattore di combustione. Una volta pervenuti nella zona immediatamente superiore i gas vengono in contatto e in parte reagiscono con i solidi provenienti dall'alto dando luogo ad una combustione parziale che sviluppa calore. Spostandosi a quota maggiore i gas effluenti all'uscita del reattore di combustione si uniscono ai TAR separati dalla corrente di solido che discende e vengono avviati al reattore di gassificazione. In questa sede hanno luogo le reazioni di gassificazione e a valle dopo due successivi scambi termici con i solidi discendenti fuoriescono dal gassificatore.

Sulla base degli input inseriti ossia le portate massiche di carbone e degli agenti gassificanti, e le condizioni di scambio termico (ΔT dello scambiatori di calore gas-carbone entrante) è possibile calcolare le condizioni di esercizio, quali temperature e composizioni delle correnti entranti e uscenti, delle quattro zone modellizzate.

Le assunzioni definite possono essere, quindi, molteplici a seconda delle condizioni che si vuole modellizzare.

In base a quanto desunto dalla letteratura e dall'esperienza pregressa, nel presente elaborato si sono fissate le seguenti condizioni:

- reattore all'equilibrio relativo alla zona più calda: isothermicità a 800°C;
- scambiatore di calore carbone entrante-gas caldi in zone devolatizzazione: ΔT a 80°C;
- scambiatore di calore solido-gas in zona gassificazione: ΔT a 100°C;
- temperatura uscita ceneri pari a 300°C.

8.2. Ipotesi assunte nell’analisi

Come input alla simulazione si è utilizzato un carbone del Sulcis la cui composizione espressa come analisi immediata ed analisi elementare è illustrata in tabella 1

Analisi immediata (% peso)	
Carbonio fisso	32,60
Materia volatile	38,58
Ceneri	17,31
Umidità	11,51
Analisi elementare (% peso)	
Carbonio	53,17
Idrogeno	3,89
Zolfo	5,98
Azoto	1,29
Ossigeno	6,75
Cloro	0,10
Ceneri	17,31
Umidità	11,51
PCI (MJ/kg)	20,5-21,5

Tabella 1: Analisi immediata ed elementare del carbone del Sulcis

Si è inoltre supposto di mantenere fissi dei parametri e di variarne altri, tali condizioni per le due configurazioni vengono di seguito riportate (Tabelle 2-3).

Nel caso della configurazione della gassificazione con CO₂ preriscaldata si è mantenuta fissa la temperatura di gassificazione, posta pari a 800°C, la differenza di temperatura nello scambiatore gas-solido, posta pari a 100 °C, la temperatura di uscita delle ceneri; il parametro variabile utilizzato è stata la temperatura di ingresso della CO₂, assumendo le temperature riportate in tabella 2.

Parametri	Casi simulati				
	°C	900	1000	1100	1200
Temperatura del flusso di CO ₂	°C	900	1000	1100	1200
Carbone	kg/h	1	1	1	1
Portata di CO ₂	kg/h	29,5	13,5	10	7
ΔT carbone entrante-gas caldi	°C	80	80	80	80
T uscita ceneri	°C	300	300	300	300
T di gassificazione	°C	800	800	800	800

Tabella 2: Parametri considerati per la gassificazione con CO₂ preriscaldata

Ovviamente con il crescere della temperatura in ingresso da 900°C a 1200°C, essendo maggiore il contenuto termico necessario a mantenere la temperatura di gassificazione pari a 800°C, la portata in ingresso della CO₂ preriscaldata è andata diminuendo.

		Casi simulati			
		10	15	20	25
Percentuale di O ₂	%	10	15	20	25
Carbone	kg/h	1	1	1	1
Portata di CO ₂	kg/h	7,39	2,84	1,4	1,05
Portata di CO ₂	kmol/h	0,168	0,065	0,033	0,024
Portata di O ₂	kmol/h	0,018	0,011	0,008	0,008
ΔT carbone entrante-gas caldi	°C	80	80	80	80
T uscita ceneri	°C	300	300	300	300
T di gassificazione	°C	800	800	800	800

Tabella 3: Parametri considerati per la gassificazione con CO₂ e O₂

Nel caso della seconda configurazione, il calore necessario alla gassificazione viene invece fornito dalla ossicombustione di parte del char; in questo caso, di conseguenza, si sono mantenuti gli stessi parametri fissi ma si è variata la percentuale in volume di O₂ nella corrente in ingresso alla sezione

di gassificazione, variando tale percentuale si è parallelamente variata la portata di CO₂ in modo da mantenere una temperatura di gassificazione di 800°C. I parametri con cui si è eseguita l’analisi sensitiva sono di seguito riportati.

8.3. Analisi dei risultati

I risultati ottenuti dell’analisi di sensitività delle due configurazioni operative, che si è scelto di studiare ,sono elencati nelle tabelle successive e riportati nei grafici in figura 8 e figura 9.

I valori elencati riportano le proprietà del syngas in uscita dalla sezione di gassificazione, espresse come composizione nei principali componenti (% in volume di CO; CO₂, H₂, CH₄, H₂O, H₂S) e come potere calorifico inferiore (PCI). Analizzando le tabelle ed i grafici si può desumere, per entrambe le configurazioni considerate, quanto segue.

	Casi simulati			
Percentuale di O ₂ (% vol)	10	15	20	25
T uscita syngas (°C)	456	355	228	146
Portata syngas (Nm ³ /h)	5,13	2,58	1,83	1,60
PCI MJ/kg	1,704	3,539	5,792	7,254
Composizione (% vol.)				
CH ₄	0,81	1,65	2,35	2,69
H ₂ O	5,98	10,49	13,13	13,98
N ₂	0,21	0,41	0,57	0,65
CO	16,69	27,94	38,39	43,70
CO ₂	72,57	51,04	32,16	22,75
H ₂ S	0,57	1,27	1,88	2,19
H ₂	2,84	6,73	10,95	13,47
COS	0,26	0,36	0,41	0,43
H ₂ / CO	0,17	0,24	0,29	0,31

Tabella 4: Proprietà del syngas in uscita nel caso di gassificazione con CO₂ e O₂

	Casi simulati			
Temperatura del flusso di CO ₂ (°C)	900	1000	1100	1200
Temperatura uscita syngas (°C)	668	530	462	403
Portata syngas (Nm ³ /h)	16,48	8,33	6,52	4,9
PCI MJ/kg	0,93	1,96	2,59	3,51
Composizione (% vol.)				
CH ₄	0,24	0,49	0,82	2,08
H ₂ O	2,27	3,60	3,87	4,09
N ₂	0,06	0,12	0,16	0,21
CO	11,89	22,71	27,90	34,05
CO ₂	84,70	70,66	63,86	55,89
H ₂ S	0,08	0,26	0,36	0,41
H ₂	0,56	1,88	2,72	2,78
COS	0,17	0,24	0,28	0,44
H ₂ / CO	0,047	0,083	0,097	0,082

 Tabella 5: Proprietà del syngas in uscita nel caso di gassificazione con CO₂ preriscaldato

Gassificando con CO₂ e O₂, ossia fornendo parte del calore necessario allo sviluppo della reazione attraverso l'oxicomustione del char, con l'incremento della % in volume di O₂ contenuto nel flusso in ingresso, il contenuto energetico del syngas in uscita, espresso come PCI, migliora.

Infatti, con l'incremento della percentuale di O₂ aumenta nel syngas il contenuto di CO, H₂, CH₄ e diminuisce il contenuto di CO₂.

Un discorso parallelo si evince nel caso della gassificazione con la CO₂ preriscaldato, dove aumentando la temperatura in ingresso del flusso di CO₂, ossia il contenuto termico in entrata, il

contenuto energetico del syngas in uscita, migliora a causa di un incremento del potere calorifico (PCI). Anche in tal caso con l’aumento del potere calorifico del syngas vi è un parallelo incremento delle composizioni di CO, H₂, CH₄, espresse come percentuale in volume nella tabella 5, nel gas in uscita.

Si può quindi desumere che tale arricchimento del contenuto energetico del syngas è una conseguenza della diminuzione del flusso di CO₂ in ingresso, determinato dall’incremento della temperatura con cui viene inviato, effettivamente si ha una minore quantità della CO₂ stessa nel gas in uscita ed ad una conseguente maggiore sua densità energetica.

Infine nella presente elaborazione, per fornire una stima della qualità del processo di gassificazione in entrambi i casi considerati si è fatto riferimento ad un rendimento di conversione energetica, così definito:

$$\eta = \frac{PCI_{\text{syngas}} * F_{\text{syngas}}}{PCI_{\text{carbone}} * F_{\text{carbone}} + F_{\text{CO}_2} c_p * (T_{\text{ingresso}} - 25)}$$

$$\eta = \frac{PCI_{\text{syngas}} * F_{\text{syngas}}}{PCI_{\text{carbone}} * F_{\text{carbone}}}$$

Dove:

PCI_{carbone} è il potere calorifico inferiore del carbone in ingresso al gassificatore assunto pari a 21 MJ/kg

PCI_{syngas} è il potere calorifico inferiore del syngas in uscita dal gassificatore

F_{syngas} è la portata di syngas (kg/h)

c_p è il calore specifico della CO₂ assunto pari a 0,884 kJ/(kg*K)

F_{CO2} è la portata di CO₂ in ingresso al gassificatore (kg/h)

T_{ingresso} è la temperatura con la quale entra la CO₂ riscaldata (°C)

I valori dei rendimenti ottenuti (tabelle 6-7) mostrano:

- nel caso in cui si utilizzi la miscela gassificante di CO₂ e O₂ un andamento pressochè costante, perché l'aumentodelpotere calorifico del gas in uscita risulta bilanciato dalla contemporanea riduzione della portata.
- nel caso in cui si utilizzi la CO₂ preriscaldata un incremento dell'efficienza del processo con il crescere della temperatura di ingresso della CO₂, a causa del parallelo aumento del potere calorifico del gas prodotto predominante rispetto alla riduzione di portata

	Casi simulati			
Percentuale di O ₂ (% vol)	10	15	20	25
PCI (MJ/kg)	1,7	3,5	5,7	7,2
Portata syngas (kg/h)	8,77	3,85	2,37	1,92
Rendimento η	0,71	0,65	0,65	0,66

 Tabella 6: Rendimento energetico del processo nel caso di gassificazione con CO₂ e O₂

	Casi simulati			
Temperatura del flusso di CO ₂ (°C)	900	1000	1100	1200
PCI syngas MJ/kg	0,93	1,96	2,59	3,51
Portata syngas (kg/h)	30,32	14,32	10,82	7,82
mc _p (deltaT) gas ingresso	22,82	11,64	9,50	7,27
Rendimento η	0,64	0,86	0,92	0,97

 Tabella 7: Rendimento energetico del processo nel caso di gassificazione con CO₂ e O₂

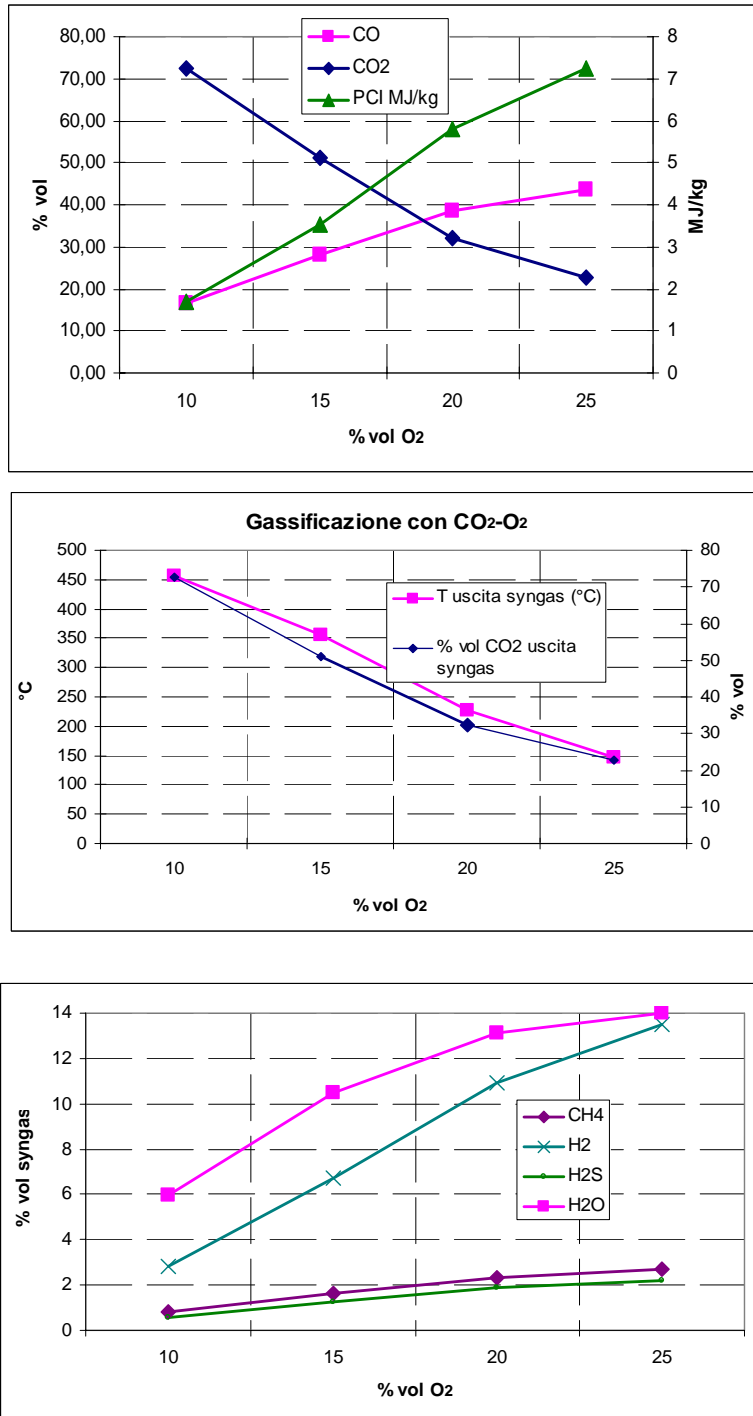


Fig. 8: Proprietà del syngas in uscita nel caso di gassificazione con CO₂ e O₂

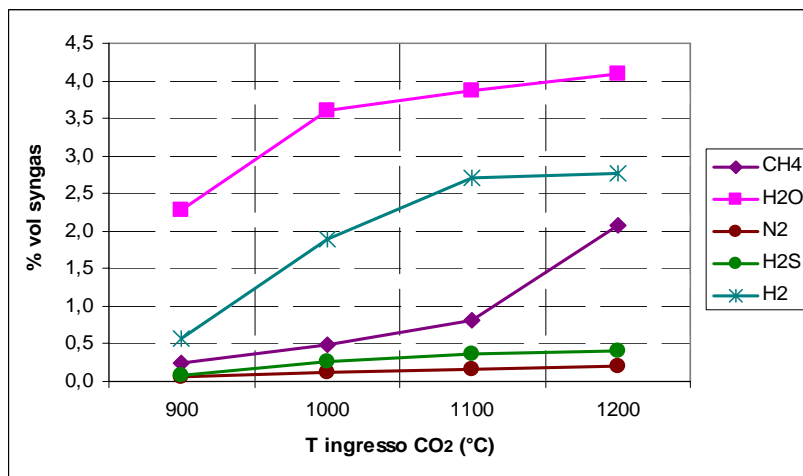
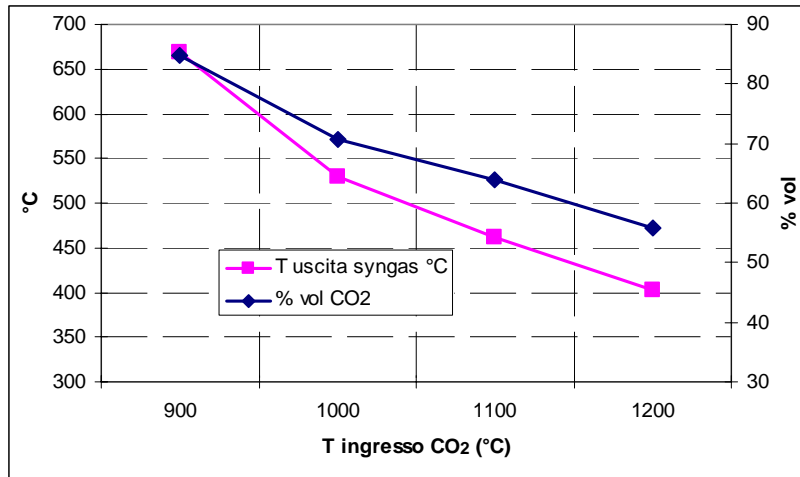
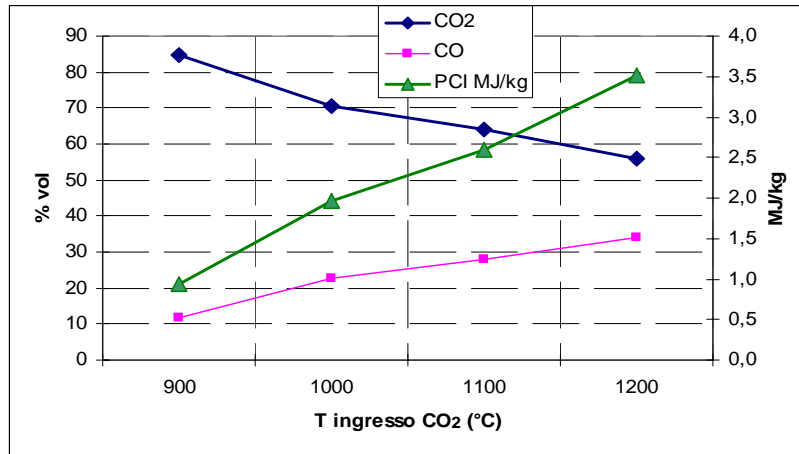


Fig. 9: Proprietà del syngas in uscita nel caso di gassificazione con CO₂ preriscaldata

9. Conclusioni

Il presente rapporto descrive le attività di analisi e modellazione del processo di gassificazione del carbone, che utilizza tra gli altri anidride carbonica come agente gassificante, effettuate presso il Dipartimento Energia, Sezione Impianti e Processi del C. R. ENEA di Casaccia e svolte nell'ambito della Ricerca di Sistema nell'Area PRODUZIONE E FONTI ENERGETICHE, gruppo tematico CARBONE PULITO, relativamente al tema: “5252 - Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”.

Nell'ambito delle tecnologie innovative per la produzione di energia con separazione e confinamento della CO₂, sono state recentemente proposte numerose configurazioni impiantistiche alternative alle tecnologie convenzionali. Tra queste appare molto interessante la possibilità di operare la gassificazione del carbone (o la co-gassificazione di carbone e biomasse) utilizzando la CO₂ come agente gassificante. Tale tecnologia, oltre a consentire, in generale, una maggiore efficienza di conversione del carbonio presente nel combustibile, consente infatti di avere un syngas con tenori di azoto contenuti a pochi punti percentuali, che se utilizzato in un processo di ossicombustione, dà luogo a dei gas effluenti quasi esclusivamente costituiti da anidride carbonica e vapore, facilmente separabili mediante condensazione dell'acqua. La tecnologia di gassificazione con CO₂ non presenta, allo stato attuale, applicazioni commerciali, ma sono diversi, a livello mondiale, gli studi e le sperimentazioni a riguardo.

L'attività svolta, si è posta come finalità l'approfondimento del processo di gassificazione del carbone con CO₂, per definirne problematiche e vantaggi in modo da poter sviluppare successivamente potenziali applicazioni su scale maggiori.

Sono state effettuate delle analisi a parametro sull'influenza della variazione della concentrazione di ossigeno e del livello di temperatura del flusso di CO₂, alimentato come agente gasificante. Lo strumento utilizzato è il software di analisi termodinamica e impiantistica commerciale CHEMCAD, in grado di simulare se opportunamente utilizzato il comportamento termochimico dei componenti di impianto.

L'elaborazione e la presentazione dei dati ricavati dall'attività modellistica ha avuto principalmente l'obiettivo di fornire supporto alle attività sperimentali; a tal fine, attraverso il presente studio, si è in prima analisi osservato, per entrambe le configurazioni studiate, un incremento della qualità del syngas prodotto, in termini di contenuto energetico, sia aumentando la temperatura in ingresso della CO₂ che aumentando il contenuto in O₂ nel gas in ingresso.

In conclusione l'elaborazione svolta ha fornito l'insieme delle informazioni necessarie allo sviluppo di un'attività sperimentale su scala pilota, che ha visto l'utilizzo di un codice di calcolo che fa riferimento alle condizioni di equilibrio.

Va infine sottolineata la necessità di ulteriori sviluppi quali ad esempio l'analisi del processo tesa ad individuare l'incidenza sia energetica che economica della produzione di O₂, in un caso, e del preriscaldamento della CO₂, nell'altro, rispetto al beneficio legato da un lato alla produzione di un syngas di migliorata qualità termica, e dall'altro alla possibilità di potere operare efficacemente con sistemi di ossicombustione e separazione della CO₂ per semplice condensazione.

10. Bibliografia

Vamvuka, D., “Gasification of coal, Energy Exploration and Exploitation”, 1999.

M. Green, M. Armitage, “Going underground for new clean coal opportunities”, Modern Power Systems, July 2002.

Lozza, G., “Turbine a gas e cicli combinati”, Società editrice Esculapio, 1996.

Wadhvani, S., Argawal, R., “Clean coal technologies – recent advances”, International Conference on Clean Coal Technologies for our Future, Chia Laguna, Sardinia, Italy, October 2003.

Karg, J., Haupt, G., Zimmermann, G., “Optimized IGCC Cycles for Future Applications”, Gasification Technology Conference, San Francisco, October 2001.

AA.VV., International Energy Agency, Clean Coal Centre. “Prospects for hydrogen from coal”, CCC/78, Dicembre 2003.

AA.VV., “CHEMCAD - User guide and Tutorial, Version 5.2”, Chemstations Inc., 2002.

M.L. Hobbs, P.T. Radulovic, L.D. Smoot, Modeling fixed-bed coal gasifiers, AIChE Journal, vol. 38, No. 5, May 1992.

O.H. Hahn, D.P. Wesley, B.A. Swisshelm, S. Maples, J. Withrow, A mass and energy balance of a Wellman-Galusha gasifier, Fuel Processing Technology, 2 (1979), p. 1-6