

ENEA

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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Sviluppo attività sperimentali di gassificazione

M. Caboni, G. Calì, F. Ferrara, C. Frau, A. Orsini, A. Pettinau



Report RSE/2009/149



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Sviluppo attività sperimentali di gassificazione

M. Caboni, G. Calì, F. Ferrara, C. Frau, A. Orsini, A. Pettinau

SVILUPPO ATTIVITÀ SPERIMENTALI DI GASSIFICAZIONE

M. Caboni, G. Calì, F. Ferrara, C. Frau, A. Orsini, A. Pettinau (SOTACARBO)

Marzo 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


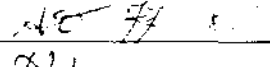
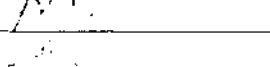
**Accordo di collaborazione tra ENEA e SOTACARBO per l'attività di ricerca dal titolo
"Tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti granulometrie con
cattura e sequestro della CO₂"**

nell'ambito del tema di ricerca 5.2.5.2.

*"Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle
centrali a polverino di carbone" dell'accordo di programma MSE-ENEA*

Rapporto tecnico
Attività 5.2.5.2.- B2

**Sviluppo attività sperimentali di
gassificazione**

Eseguito da:	Caboni, Cali, Ferrara, Frau Orsini, Pettinau	
Verifica	Alessandra Madeddu	
Supervisione	Carlo Amorino	

Premessa

Il presente rapporto è riferito alle attività B2 “sviluppo attività sperimentali di gassificazione” riferito all’Accordo di collaborazione tra ENEA e SOTACARBO S.p.A. stipulato il 23 marzo 2008, Prot. N. ENEA/2008/19034/TER, e del relativo allegato tecnico per l’attività di ricerca dal titolo “*Tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti granulometrie con cattura e sequestro della CO₂*”.

Il tema B2 ha come obiettivo l’esecuzione di prove sperimentali, da effettuarsi sulla Piattaforma Pilota Sotacarbo, per valutare la possibilità di utilizzare una miscela di CO₂ ed O₂ come agente gassificante nei processi di gassificazione, al fine di contenere i costi operativi e rendere economicamente più competitiva la produzione di energia dal carbone.

Lo sviluppo della campagna di prove è stato effettuato nell’impianto sperimentale avente la taglia nominale di 35 kg/h di carbone in alimentazione.

Sulla base di successivi accordi ENEA-Sotacarbo intrapresi durante lo svolgimento delle attività e relativi alla svolgimento dei lavori nell’ambito dello stesso Accordo di collaborazione, per il tema B2 si è concordato di effettuare ulteriori prove sperimentali che hanno interessato l’intera linea di trattamento del syngas dell’impianto sperimentale di taglia ridotta della piattaforma pilota Sotacarbo. In particolare ci si è soffermati sul sistema di separazione della CO₂ valutandone il suo comportamento nel caso di alimentazione con syngas prodotto dalla gassificazione con miscela CO₂-O₂.

Il presente rapporto rappresenta il documento conclusivo sulle attività condotte nell’ambito del tema B2 relative sia alle campagne sperimentali condotte sull’impianto sia alla elaborazione dei dati ottenuti.

Sommario

1. Descrizione delle attività svolte	3
2. Obiettivi della ricerca	3
3. Attività sperimentali	4
4. Analisi dei dati	6
4.1 Sezione di gassificazione	6
4.2 Sezione di CO-shift e separazione della CO ₂	11

1. Descrizione delle attività svolte

Nell'ambito dello svolgimento delle azioni per il raggiungimento del risultato finale della attività B2 "sviluppo di attività sperimentali di gassificazione con miscele di O₂ e CO₂ " sono state effettuate ulteriori prove sperimentali necessarie per l'elaborazione dei dati.

La realizzazione delle prove ha richiesto una serie di attività riguardanti:

- Individuazione degli obiettivi della ricerca e relativa definizione delle specifiche di prova.
- Esecuzione delle campagne sperimentali.
- Elaborazione dei dati.

Il numero di prove condotte sull'impianto in scala laboratorio, oltre quelle già realizzate e riportate nel precedente stato di avanzamento, è stato complessivamente pari a cinque. In particolare:

- due prove condotte nel mese di ottobre 2008 che hanno interessato la sola unità di gassificazione;
- tre prove condotte nel mese di marzo 2009 che hanno interessato anche la linea a caldo di trattamento del syngas.

2. Obiettivi della ricerca

Obiettivo principale della ricerca è stato quello di analizzare il comportamento dell'unità di cattura della CO₂, utilizzando una soluzione 5 molare di MEA e alimentata con syngas prodotto da un processo di gassificazione in cui è stata impiegata come agente gassificante una miscela di CO₂-O₂ di concentrazione stabilita (al 20% in volume di ossigeno).

Per il raggiungimento di tale obiettivo si è reso necessario condurre prove sperimentali con l'obiettivo di:

- valutare il processo di gassificazione utilizzando la miscela di CO₂-O₂ quale agente gassificante comparandolo con lo stesso processo condotto con aria;

- valutare il processo di separazione della CO₂ nel caso di gassificazione con miscela di CO₂-O₂, confrontandone le prestazioni con lo stesso processo operato sul syngas derivante dalla gassificazione con aria.

3. Attività sperimentali

Le prove sono state realizzate secondo specifiche individuate in fase preliminare.

Le prove condotte nel mese di ottobre hanno interessato la sola unità di gassificazione mentre le prove condotte nel mese di marzo hanno riguardato l'intera linea di trattamento. Si riporta di seguito una sintesi dell'andamento delle attività sperimentali, con riferimento alle ultime tre prove, essendo queste ultime quelle che hanno riguardato oltre alla gassificazione anche la pulizia del syngas nella linea di trattamento a caldo.

Durante la fase preliminare di individuazione delle specifiche di prova si è prestata particolare attenzione all'esigenza di ottenere risultati sperimentali, dalla gassificazione con aria e con miscela di CO₂ e O₂, che potessero essere fra loro confrontabili e che fossero il più possibile stabili. A tal fine, sulla base dell'esperienza maturata, soprattutto nella conduzione del gassificatore, sono stati definiti i valori dei parametri di processo e sono state studiate modalità di alimentazione del carbone, che consentissero una gestione ottimale del gassificatore così da ottenere:

- stabilità dei dati sperimentali;
- massimizzazione della durata delle prove così da ottenere un numero sufficiente di dati.

Le precedenti esperienze, hanno mostrato che le modalità di alimentazione del carbone al gassificatore influenzano notevolmente le temperature all'interno del gassificatore; pertanto, per limitare la caduta delle temperature conseguenti a ciascun caricamento, si è deciso di alimentare a brevi e regolari intervalli piccole quantità di carbone, come segue:

- 5 kg di carbone una volta raggiunti 850 °C nella zona di combustione all'interno del gassificatore;
- 2.5 kg di carbone ogni 30 minuti dopo il primo caricamento per l'intera durata della prova.

Durante la fase preliminare sono, inoltre, state stabilite le modalità di preparazione della miscela CO₂/O₂ così da risolvere il problema della variabilità di concentrazione dei due componenti, riscontrata durante le precedenti prove sperimentali.

Le caratteristiche della miscela (il cui tenore di ossigeno è stato definito pari al 20% in volume), e le portate degli agenti gassificanti (aria e miscela) sono state calcolate in modo da mantenere pressoché costante la quantità di O₂ alimentata al gassificatore durante le due tipologie di test di gassificazione da confrontare.

Le prove sperimentali sono state effettuate nel mese di marzo ed hanno riguardato, oltre all'unità di gassificazione, anche la linea di trattamento a caldo del syngas in cui nella sezione di cattura della CO₂, è stata impiegata una soluzione 5M di MEA. La linea di trattamento è stata alimentata sia nel caso di gassificazione con aria che in quello di gassificazione con miscela, così da poter confrontare i valori ottenuti nei due casi. La separazione è stata effettuata con reintegro in continuo di soluzione (5M di MEA) all'interno del reattore; la portata di reintegro, durante la gassificazione con miscela, è stata modificata in modo da valutare l'influenza di questo parametro sul processo di separazione, mentre la portata di syngas inviato alla linea di trattamento è stata pari a 20 Nm³/h in entrambi i casi.

Si riporta di seguito un prospetto dei principali parametri di processo:

Parametro	Gassificazione con aria	Gassificazione con miscela
Portata agente ossidante	9 kg/h	13 kg/h
Concentrazione O ₂ nella miscela	-	20% vol
Portata vapore al gassificatore	6-7 kg/h	6-7 kg/h
Portata soluzione 5M di MEA	250 l/h	250 l/h - 500 l/h -

Tab. 1.1 Parametri di processo.

Le prove sperimentali sono sostanzialmente avvenute secondo quanto stabilito in fase preliminare; sono rilevabili lievi variazioni dei parametri di processo (portata vapore e agente ossidante) causate principalmente da:

- difficoltà in fase di accensione del gassificatore;
- eccessivo aumento delle temperature all'interno del gassificatore.

4. Analisi dei dati

Nel presente paragrafo è riportata un'analisi dei risultati sperimentali ottenuti, riferita prevalentemente alle sezioni di gassificazione, di CO-shift e di cattura dell'anidride carbonica.

4.1 Sezione di gassificazione

I dati più significativi relativi al processo di gassificazione sono stati ottenuti nel corso della prova sperimentale del 18 marzo 2009. Durante tale prova è stato possibile mantenere pressoché costanti i parametri di gassificazione e operare numerosi campionamenti del syngas sia nelle condizioni di gassificazione con aria, sia nelle condizioni di gassificazione con una miscela di ossigeno e anidride carbonica.

La tabella 4.1 riporta i principali parametri di gassificazione, nonché la composizione e le principali proprietà del syngas, nelle due fasi considerate.

	Gassificazione con aria	Gassificazione con miscela CO ₂ +O ₂
Parametri di gassificazione		
Agente gassificante	aria	O ₂ (20%) + CO ₂
Carico medio carbone (kg/h)	5	5
Portata agente gassific. (kg/h)	9	13
Portata vapore (kg/h)	7	7
Composizione media del syngas secco (frazioni molari)		
CO	0.1325	0.2688
CO ₂	0.1273	0.6208
H ₂	0.1603	0.1032
N ₂	0.5676	0.0061
CH ₄	0.0105	Non rilevato
O ₂	0.0018	0.0011
Prestazioni del gassificatore		
Portata media syngas (kg/h)	20.25	24.25
Portata media syngas (Nm ³ /h)	17.62	15.41
PCI syngas (MJ/kg)	3.32	2.86
Temperatura uscita syngas (°C)	336	510
Temperatura massima gassif. (°C)	831	848
Rendimento di gas freddo	54.20%	55.98%
Resa del gassificatore (Nm ³ /kg)	3.52	3.08

Tab. 4.1: composizioni del syngas e prestazioni del processo.

Per le due parti della prova è stata mantenuta costante la portata di vapore, pari a 7 kg/h, mentre la portata dell'agente ossidante è stata fissata pari a 9 kg/h per l'aria (a seguito di precedenti ottimizzazioni), mentre per la miscela di ossigeno e CO₂ è stata fissata a pari a 13 kg/h (con un tenore di ossigeno pari al 20% in volume), al fine di mantenere pressoché costante l'apporto di ossigeno al gassificatore. Inoltre, per poter valutare nella maniera più accurata possibile gli effetti dell'agente ossidante, è stato deciso di mantenere costante sia la portata di miscela che il tenore di ossigeno, cercando di mantenere inalterati, nel corso della prova, tutti gli altri parametri.

Per quanto riguarda le composizioni del syngas, i dati presentati in tabella sono valori mediati in circa un'ora di campionamenti. In particolare, i valori relativi alla gassificazione con aria derivano dalla media di 21 campionamenti consecutivi (tra le 17:17 e le 18:13), nei quali le prestazioni del gassificatore sono rimaste significativamente stabili. D'altra parte, i valori relativi alla gassificazione con la miscela di CO₂ e O₂ sono stati determinati mediando i valori registrati in 19 campionamenti (dalle 19:50 alle 21:00); dalla media sono stati esclusi i campionamenti in cui è stata riscontrata una concentrazione di azoto superiore all'1% in volume, immediatamente successivi alle fasi di caricamento del carbone (2,5 kg/h ogni 30 minuti), nelle quali è stato immesso azoto di inertizzazione al gassificatore.

La stima dei valori del flusso di syngas è stata effettuata sulla base delle portate di carbone, vapore e agente ossidante, mentre il potere calorifico è determinato sulla base delle composizioni misurate dal gas cromatografo.

Nel corso della prova si è riscontrato un significativo aumento della temperatura del syngas in uscita dal reattore, dovuto alla stratificazione del letto, conseguente alla impossibilità di uno scarico continuo delle ceneri. In ogni caso si ritiene che tale valore abbia influito solo minimamente sulla composizione del syngas.

Il rendimento di gas freddo, definito come il rapporto tra la potenza associata al syngas prodotto e quella relativa al carbone in ingresso, è risultato significativamente superiore per la gassificazione con la miscela di CO₂ e O₂. D'altra parte, la produzione di idrogeno, risulta favorita dalla gassificazione con aria (e tale risultato risulta ancora più accentuato a valle del gassificatore per via dell'elevata concentrazione di anidride carbonica che tende a limitare fortemente la reazione di CO-shift).

Nella figura 4.1 sono riportate le concentrazioni delle principali specie chimiche (idrogeno, monossido di carbonio, anidride carbonica e azoto, misurati subito a valle del gassificatore) nel corso dell'intera prova.

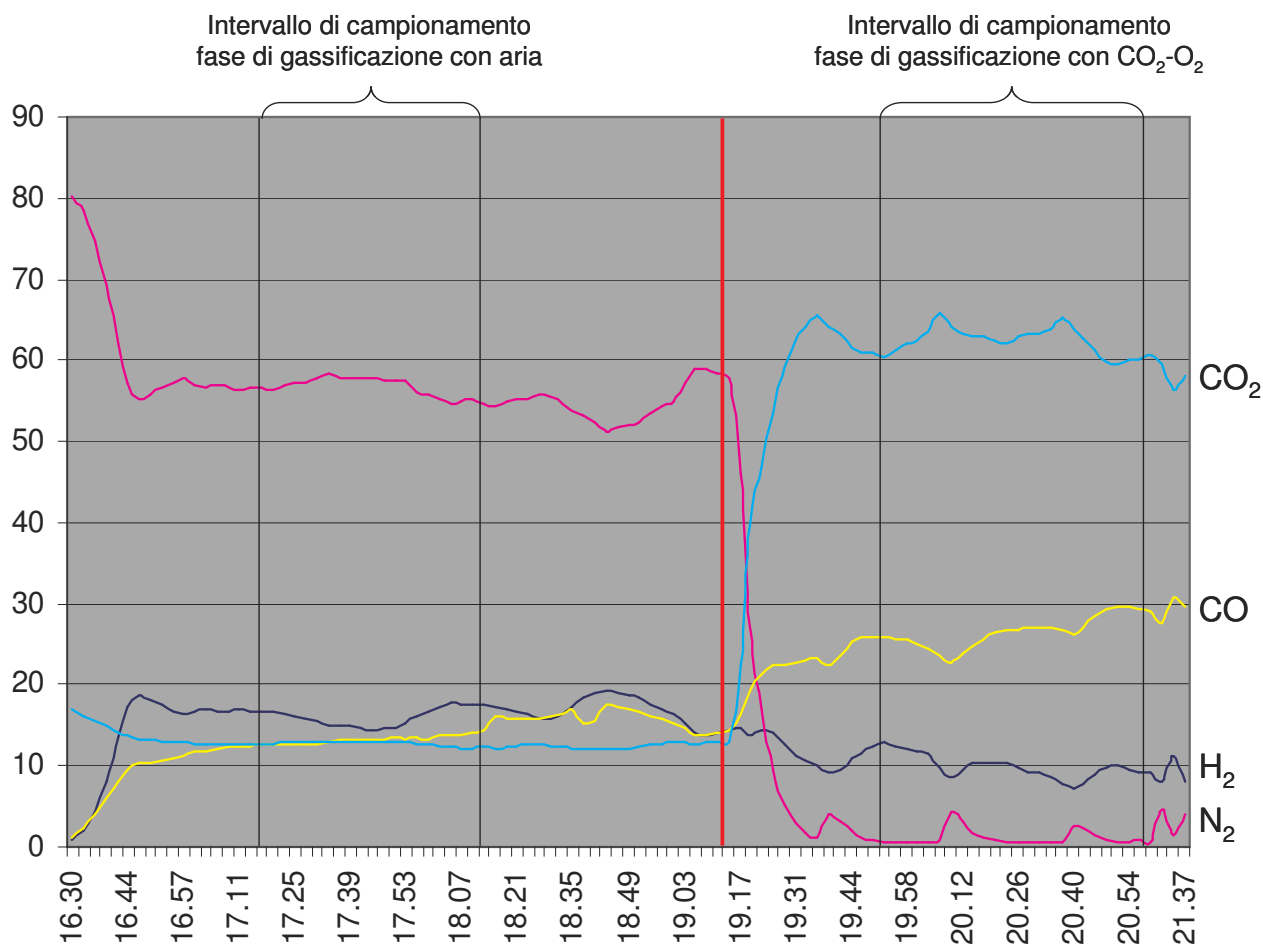


Fig. 4.1: andamento delle concentrazioni di CO, CO₂, N₂ e H₂ nel corso della prova.

La linea rossa indica il momento (ore 19:15) in cui è stata chiusa l'alimentazione dell'aria ed è stata avviata l'alimentazione della miscela di ossigeno e anidride carbonica. A partire da tale momento, nell'arco di circa 20 minuti la concentrazione di azoto è scesa sotto l'1%, e si è raggiunta una ragionevole stabilità del processo dopo circa 35 minuti. I picchi della concentrazione di azoto (ai quali corrisponde la riduzione delle concentrazioni degli altri composti) sono conseguenza dei caricamenti del carbone (come accennato, i relativi campionamenti non sono stati utilizzati nella determinazione della composizione media). La figura 4.2 presenta il profilo medio di temperatura all'interno del gassificatore durante le due fasi ad aria e a miscela di CO₂ e O₂.

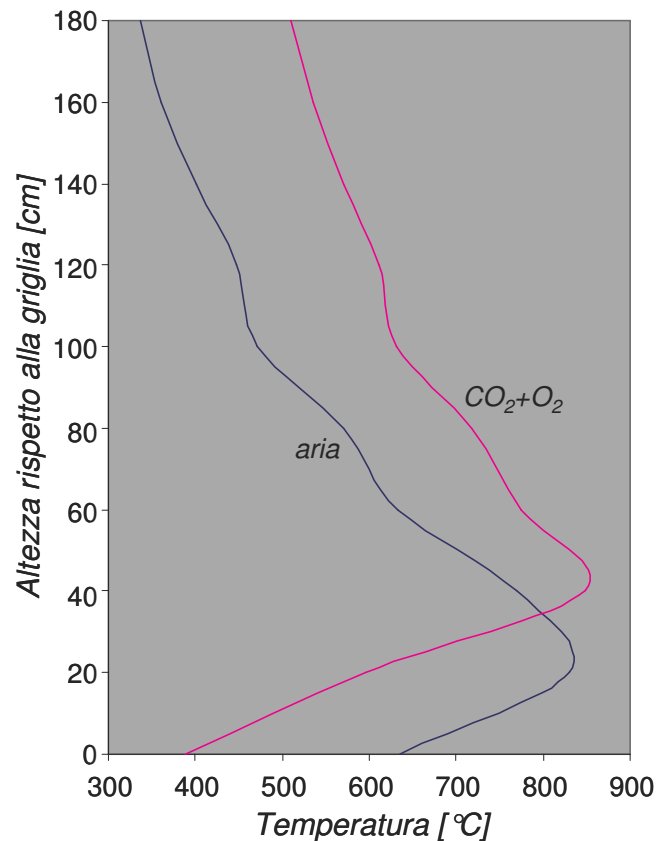


Fig. 4.2: profilo di temperatura all'interno del gassificatore.

Durante entrambe le fasi, la temperatura massima di reazione è stata pari a circa 840 °C, ma la stratificazione del letto combustibile (dovuta al mancato scarico delle ceneri) ha portato a un innalzamento della zona di gassificazione e a un conseguente aumento delle temperature al freeboard, da 336 a 510 °C. Tale aumento di temperatura limita l'avanzamento della reazione di CO-shift all'interno del reattore (comunque già limitato dalla notevole presenza di CO₂ nella seconda fase operativa) e giustifica il lieve incremento della concentrazione di CO (e il conseguente decremento delle concentrazioni di idrogeno e CO₂) durante l'ultima fase della prova.

Di seguito sono riportate le principali reazioni chimiche che governano il processo:

• $C + O_2 \Leftrightarrow CO_2 + \Delta H$	combustione totale	(1)
• $C + \frac{1}{2} O_2 \Leftrightarrow CO + \Delta H$	combustione parziale	(2)
• $C + H_2O \Leftrightarrow CO + H_2 - \Delta H$	gassificazione	(3)
• $C + 2H_2O \Leftrightarrow CO_2 + 2H_2 - \Delta H$	gassificazione	(4)
• $C + CO_2 \Leftrightarrow 2CO - \Delta H$	gassificazione	(5)
• $CO + H_2O \Leftrightarrow H_2 + CO_2 + \Delta H$	<i>shift conversion</i>	(6)

Tab. 4.2 principali reazioni chimiche che governano il processo

A differenza dell'azoto dell'aria, totalmente inerte per le precedenti reazioni, la presenza dell'anidride carbonica come agente gassificante porta una sostanziale variazione degli equilibri chimici.

A parte la reazione di CO-shift (6), di cui si è già detto, si può osservare che le reazioni 1 e 2 di combustione totale e parziale (che dipendono principalmente dall'apporto di ossigeno, che durante la prova è stato mantenuto costante) non vengono praticamente influenzate dal cambiamento dell'agente ossidante. Ciò che aumenta significativamente è l'avanzamento della reazione 5 di gassificazione, dovuto alla notevole concentrazione di CO_2 all'interno del reattore. Oltre ad essa, appare significativo il contributo delle reazioni di gassificazione 3 e 4 (che dipendono anche, in modo significativo, dall'apporto di vapore, anch'esso mantenuto costante).

4.2 Sezione di CO-shift e separazione della CO₂

I dati utili a testare le sezioni di CO-shift e separazione di CO₂ sono stati campionati nelle prove del 25/03/2009 e del 27/03/2009.

4.2.1 Sezione di CO-shift

Per la sezione di CO-Shift, sia durante la prova del 25/03/2009 che durante la prova del 27/03/2009, si è riusciti ad avere una temperatura all'interno dei reattori sufficiente al corretto funzionamento dei catalizzatori, la portata di vapore fornita alla sezione di CO-shift è stata in media pari a 4 kg/h. Per entrambe le prove sono stati considerati solo i casi di alimentazione ai reattori di CO-Shift con syngas proveniente dal processo di gassificazione con agente ossidante costituito da miscela CO₂-O₂.

Nelle tabelle 4.3. e 4.4 si riportano i principali parametri di processo, nonché la composizione e le principali proprietà del syngas all'ingresso e all'uscita dalla sezione di CO-shift relativi ad entrambe le prove su citate

	Ingresso sezione di CO-Shift	Uscita sezione di CO-Shift
Parametri di gassificazione		
Temperatura media raggiunta nel primo reattore di CO-Shift	350 °C	
Temperatura media raggiunta nel secondo reattore di CO-Shift	246 °C	
Portata media vapore (kg/h)	4	
Portata media syngas (Nm ³ /h)	20	
Composizione media del syngas secco (frazioni molari)		
CO	25.215	28.522
CO ₂	59.554	53.631
H ₂	12.339	15.498
N ₂	1.3186	1.2231
CH ₄	0.9704	1.1101

Tab. 4.3 composizioni del syngas e prestazioni del processo relativi alla prova del 25/03/2009.

	Ingresso sezione di CO-Shift	Uscita sezione di CO-Shift
Parametri di gassificazione		
Temperatura media raggiunta nel reattore di CO-Shift (HT)	359 °C	
Temperatura media raggiunta nel reattore di CO-Shift (LT)	249 °C	
Portata media vapore (kg/h)	3.5	
Portata media syngas (Nm ³ /h)	20	
Composizione media del syngas secco (frazioni molari)		
CO	24.788	25.264
CO ₂	58.617	59.244
H ₂	12.465	14.473
N ₂	2.4944	1.7774
CH ₄	0.861	0.8789

Tab. 4.4 composizioni del syngas e prestazioni del processo relativi alla prova del 27/03/2009.

Dall'analisi dei dati, riportati in nelle tabelle 4.3 e 4.4, si può verificare che le temperature medie raggiunte all'interno del reattore di CO-Shift (HT) e di CO-Shift (LT) sono quelle corrette al funzionamento dei loro catalizzatori, ed anche la portata di vapore inviata, in entrambe le prove, è quella necessaria alla reazione di CO-Shift (HT). L'analisi delle composizioni medie del syngas in ingresso alla sezione di CO-Shift e in uscita dalla sezione di CO-Shift, per entrambe le prove, verifica che l'equilibrio della reazione CO-Shift non si sposta verso destra anzi con particolare evidenza nella prova del 25/03/2009 si sposta verso sinistra (diminuzione della concentrazione della CO₂ ed aumento della concentrazione del CO). Qui di seguito si riporta per comodità la reazione di CO-Shift:



La motivazione dei risultati sopra esposti è sicuramente da imputarsi all'elevata concentrazione della CO₂ entrante nella sezione di CO-Shift, infatti essa è talmente concentrata da riuscire a spostare l'equilibrio della reazione verso i reagenti piuttosto che verso i prodotti.

4.2.2 Sezione di Separazione CO₂

Per le campagne sperimentali sulla sezione di Separazione CO₂ è stato utilizzato il reattore RO002. Durante la prima campagna sperimentale del 25/03/2009 è stato inviato al reattore unicamente un syngas prodotto dalla gassificazione con mix di CO₂/O₂; nella prova del 27/03/2009 è stato inviato al reattore da prima un syngas prodotto dalla gassificazione con aria e successivamente un syngas prodotto dalla gassificazione con mix di CO₂/O₂.

Nelle tabelle 4.5 e 4.6 4.7 si riportano i principali parametri relativi al processo di separazione di CO₂ nelle prove sperimentali del 25/03/2009 e del 27/03/2009, nonché la composizione e le principali proprietà del syngas.

	Ingresso sezione di Separazione CO ₂	Uscita sezione di Separazione CO ₂
Parametri di gassificazione		
Temperatura massima raggiunta dal syngas all'ingresso del reattore	18 °C	
Concentrazione della MEA nella soluzione assorbente 5 moli/litro	5	
Portata di soluzione in ingresso al reattore (l/h)	variabile	
Portata media syngas in ingresso al reattore (Nm ³ /h)	20	
Composizione media del syngas secco (frazioni molari)		
CO	28.522	42.522
CO ₂	53.631	30.631
H ₂	15.498	23.230
N ₂	1.2231	2.0014
CH ₄	1.1101	1.1401

Tab. 4.5 composizioni del syngas e prestazioni del processo relativi alla prova del 25/03/2009 (solo con mix CO₂-O₂ come agente ossidante).

Per la prova del 25/03/2009 la portata volumetrica di syngas che attraversa la linea a caldo è stata mantenuta costante al valore di progetto di 20 Nm³/h e la temperatura del syngas in ingresso al reattore di Separazione della CO₂ non ha mai superato i 18 °C dunque ben lontano dalla temperatura massima di esercizio che è pari a 30 °C. Il reattore di separazione di CO₂ è stato esercito con una portata di soluzione assorbente inviata al

reattore in continuo, la soluzione è composta da acqua e Monoetanolamina in concentrazione di 5 moli/litro. In questa prova a causa di un mal funzionamento della pompa dosatrice della soluzione sorbente non si è riusciti a regolare la portata in maniera costante ma ha avuto un range di variabilità da un minimo di 152 l/h ad un massimo di 214 l/h. Per quanto riguarda le composizioni del syngas, i dati presentati in tabella sono valori mediati in circa tre ore di campionamenti e 20 analisi sul syngas in ingresso e in uscita al reattore di Separazione di CO₂.

Nella figura 4.3 sono riportate la variazione della concentrazione della CO₂ nel tempo all'uscita e all'ingresso del reattore di Separazione di CO₂ mentre in figura 4.4 è riportato l'andamento dell'efficienza di abbattimento della CO₂.

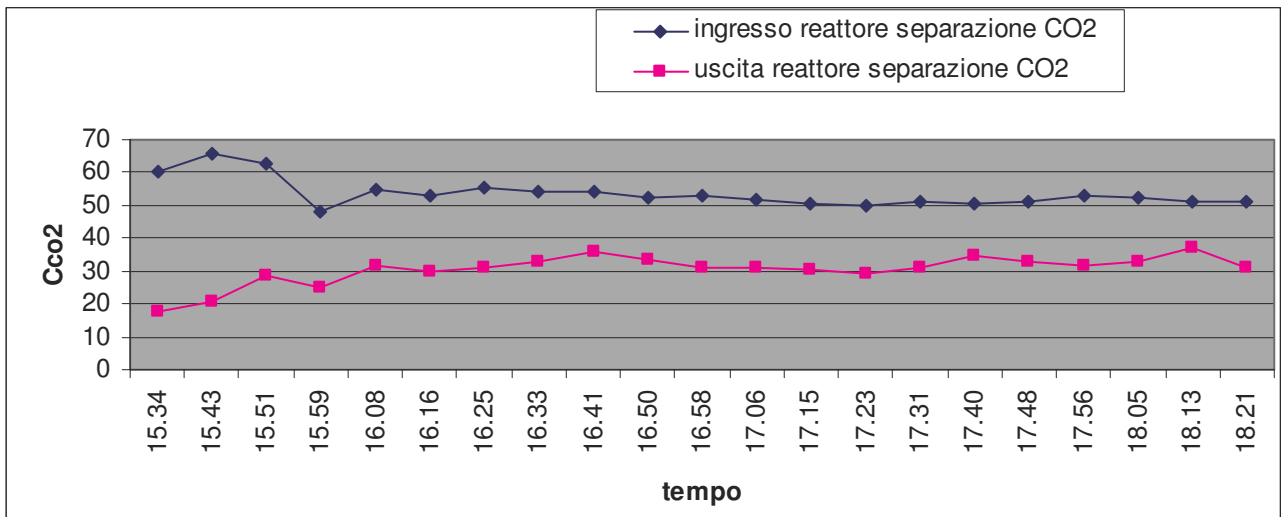


Fig. 4.3: profilo degli andamenti della concentrazione della CO₂ all'ingresso e all'uscita del Separatore di CO₂.

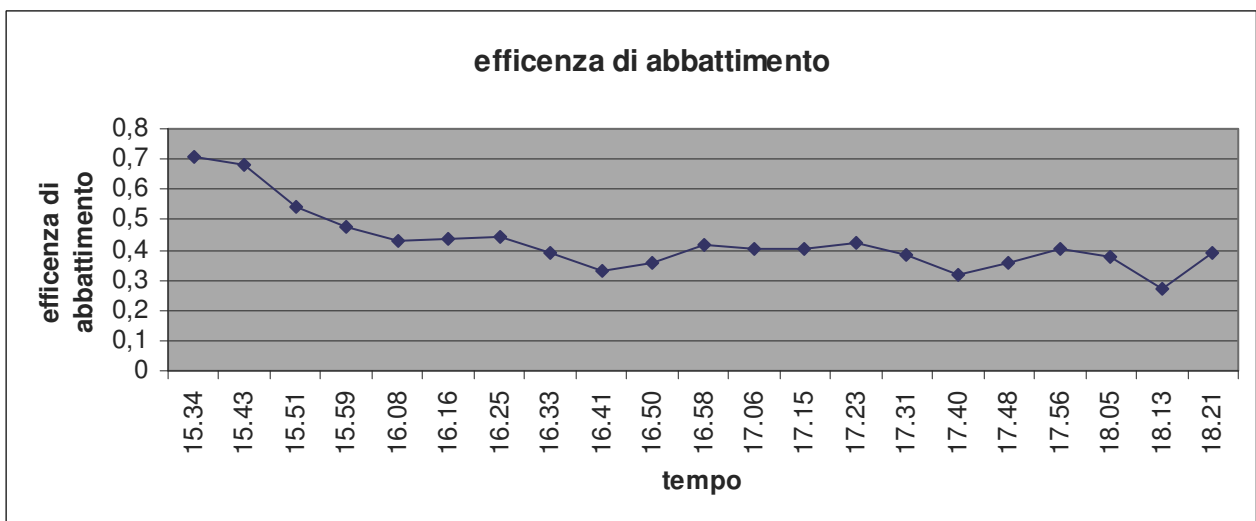


Fig. 4.4: profilo dell'andamento dell'efficienza di abbattimento della CO₂ all'interno del reattore

Come mostrato dal grafico di figura 4.3 la concentrazione della CO₂ nel syngas in ingresso al reattore si attesta ad un valore medio del 53 % mentre quella in uscita ad un valore medio del 30 % con un efficienza media del 42%. L'analisi del PH effettuata sulla soluzione sorbente utilizzata ha dato il valore di circa 11.4 rispetto ad un valore della soluzione non utilizzata pari a 12. Il flusso molare medio della CO₂, presente nel syngas in ingresso al reattore di Separazione di CO₂, è 692 moli/h mentre il flusso molare medio della CO₂ assorbito dal reattore di Separazione di CO₂ è stato di 290 moli/h.

	Ingresso sezione di Separazione CO ₂	Uscita sezione di Separazione CO ₂
Parametri di gassificazione		
Temperatura massima raggiunta dal syngas all'ingresso del reattore	29 °C	
Concentrazione della MEA nella soluzione assorbente 5 moli/litro	5	
Portata di soluzione in ingresso al reattore (l/h)	270	
Portata media syngas in ingresso al reattore (Nm ³ /h)	20	
Composizione media del syngas secco (frazioni molari)		
CO	13.011	14.522
CO ₂	11.631	3.6864
H ₂	17.295	18.922
N ₂	58.297	62.015
CH ₄	0.8854	0.9721

Tab. 4.6 composizioni del syngas e prestazioni del processo relativi alla prova del 27/03/2009 con syngas proveniente da gassificazione con aria .

	Ingresso sezione di Separazione CO ₂	Uscita sezione di Separazione CO ₂
Parametri di gassificazione		
Temperatura massima raggiunta dal syngas all'ingresso del reattore	18 °C	
Concentrazione della MEA nella soluzione assorbente 5 moli/litro	5	
Portata di soluzione in ingresso al reattore (kg/h)	270 l/h -500 l/h	
Portata media syngas in ingresso al reattore (Nm ³ /h)	20	
Composizione media del syngas secco (frazioni molari)		
CO	24.463	38.522
CO ₂	58.186	31.861
H ₂	14.368	24.762
N ₂	1.7463	3.2478
CH ₄	0.8564	1.6401

Tab. 4.7 composizioni del syngas e prestazioni del processo relativi alla prova del 27/03/2009 con syngas proveniente da gassificazione con miscela CO₂/O₂ .

La prova del 27/03/2009 si può dividere in due fasi: la prima dalle 14.38 alle 15.47 in cui al reattore di separazione di CO₂ è stato inviato un syngas proveniente da gassificazione con aria e la seconda in cui il syngas inviato proveniva da gassificazione con miscela di CO₂/O₂. La portata volumetrica di syngas che attraversa la linea a caldo è stata mantenuta costante al valore di progetto di 20 Nm³/h e la temperatura del syngas in ingresso al reattore di Separazione della CO₂ non ha mai superato i 29 °C considerando che la temperatura massima di esercizio è pari a 30 °C. Il reattore di separazione di CO₂ è stato esercito con una portata di soluzione assorbente inviata al reattore in continuo, la soluzione è composta da acqua e monoetanolamina in concentrazione di 5 moli/litro. La portata nella prima fase è stata regolata ad un valore pari a 272 l/h all'incirca eguale al valore di progetto e la seconda fase in cui la portata è stata sollevata fino ad valore di 500l/h. Per quanto riguarda le composizioni del syngas, i dati presentati nelle tabelle sono per la prima fase valori mediati in circa un ora di campionamenti e 11 analisi sul syngas in ingresso al reattore di Separazione di CO₂, mentre per la seconda fase valori mediati in circa un ora e 30 minuti di campionamenti e 13 analisi sul syngas in ingresso e in uscita al reattore di Separazione di CO₂

Nella figura 4.5 sono riportate la variazione della concentrazione della CO₂ nel tempo all'uscita e all'ingresso del reattore di Separazione di CO₂ mentre in figura 4.6 è riportato l'andamento dell'efficienza di abbattimento della CO₂.

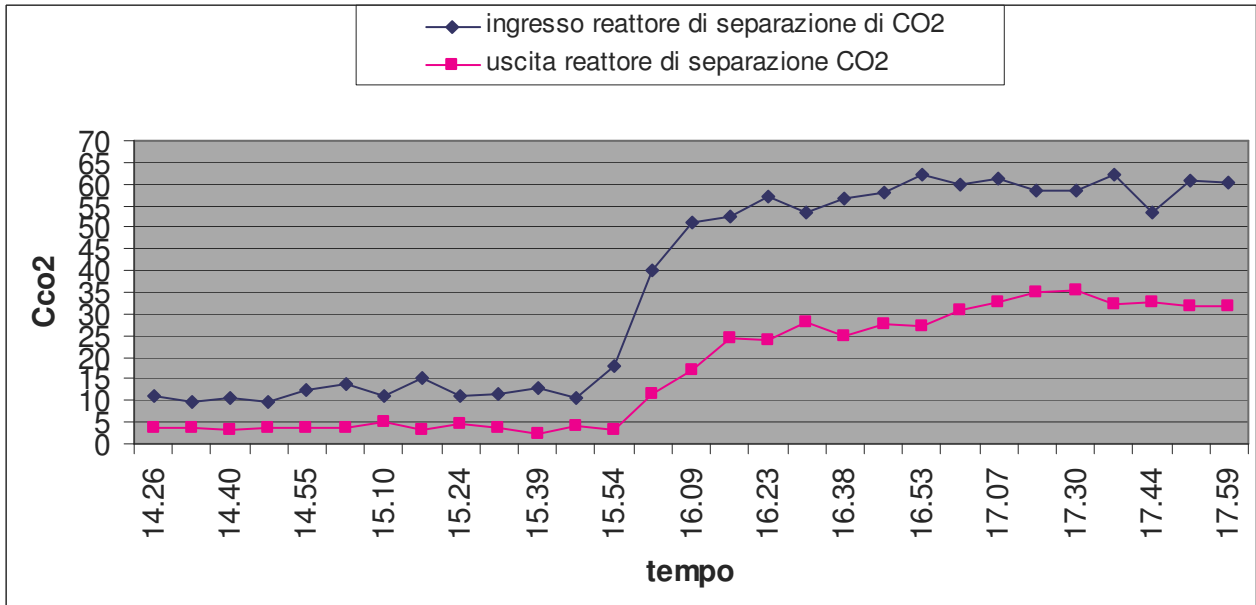


Fig. 4.5: profilo degli andamenti della concentrazione della CO₂ all'ingresso e all'uscita del Separatore di CO₂ .

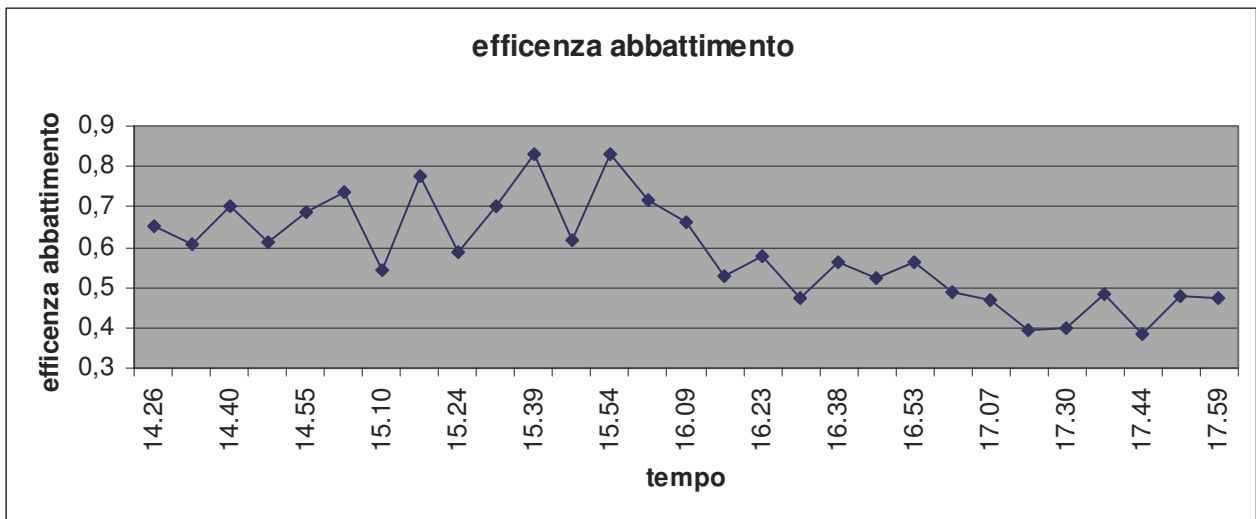


Fig. 4.6: profilo dell'andamento dell'efficienza di abbattimento della CO₂ all'interno del reattore

Come mostrato dal grafico di figura 4.5 la concentrazione della CO₂ nel syngas in ingresso al reattore si attesta: ad un valore medio del 11% nella prima fase, con syngas proveniente dalla gassificazione con aria, ed un valore medio del 58% nella seconda fase con syngas proveniente dalla gassificazione con mix CO₂/O₂. Mentre la concentrazione

della CO₂ nel syngas in uscita ha un valore medio del 3.68 % per la prima fase, per la seconda fase lo stesso valore medio si attesta al 31% . L'efficienza di assorbimento della CO₂ come mostrato dal grafico di fig 4.6 ha un valore medio di circa il 70% nella prima fase per poi diminuire a circa il 47% nella seconda fase. L'analisi del PH effettuata sulla soluzione sorbente utilizzata ha dato il valore di circa 11 rispetto ad un valore della soluzione non utilizzata pari a 12. Il flusso molare medio della CO₂ in ingresso al reattore di Separazione di CO₂ per la prima fase è 131 moli/h mentre il flusso molare medio della CO₂ assorbita dal reattore di Separazione di CO₂ è stato di 91 moli/h. Per la seconda fase il flusso molare medio della CO₂ in ingresso al reattore è di 692 moli/h ed quello assorbito è di 325 moli/h.

Dall'analisi dei dati della prova del 27/03/2009 si può concludere che l'efficienza di abbattimento della CO₂ nel reattore di separazione si riduce dal 70% medio al 46% medio mentre la concentrazione della CO₂ presente nel syngas in ingresso al reattore di separazione della CO₂ passa dal 11% medio al 58% medio, dunque la concentrazione di CO₂ è aumentata di circa 6 volte. Il flusso medio di CO₂ assorbita nel reattore è invece aumentato di sole 3.5 volte passando da un valore di 91 moli/h ad valore di 325 moli/h, di conseguenza l'efficienza di assorbimento della CO₂ è diminuita.

Durante la prova del 27/03/2009 è stato inoltre aumentata la portata di soluzione in ingresso al reattore per verificare l'efficienza di abbattimento del sistema. In particolare si è passati da una portata iniziale di 272 l/h alla portata massima della pompa pari a di 500 l/h. A tale variazione non è corrisposta una corrispondente variazione significativa dell'efficienza.