



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Sperimentazione con produzione di energia elettrica e idrogeno

A. Pettinau, C. Frau



SPERIMENTAZIONE CON PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA E IDROGENO

Alberto Pettinau, Caterina Frau

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Tecnologie di gassificazione del carbone con cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

**PIATTAFORMA PILOTA
PER LA PRODUZIONE E IL TRATTAMENTO DEL SYNGAS DA CARBONE**

PROGETTO DI RICERCA CERSE 2[^] ANNUALITA'

**OR 1: SPERIMENTAZIONE E OTTIMIZZAZIONE DI IMPIANTI DI
GASSIFICAZIONE**

RELAZIONE TECNICA

**SPERIMENTAZIONE CON PRODUZIONE DI ENERGIA
ELETTRICA E IDROGENO**

		PROGETTO DI RICERCA CERSE 2
Rev.	Data	Alberto Pettinau, Caterina Frau
	30.09.2010	

Premessa

Il presente documento è riferito alle attività indicate nell'allegato tecnico all'Accordo di collaborazione tra ENEA e Sotacarbo "Tecnologie innovative che consentono la riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone".

In particolare, per il raggiungimento dell'obiettivo "OR1 – Sperimentazione e ottimizzazione di impianti di gassificazione", è prevista l'esecuzione di una serie di attività sperimentali per ottimizzare il processo di produzione di energia elettrica e idrogeno mediante la gassificazione del carbone in letto fisso up-draft nella piattaforma pilota Sotacarbo.

Le attività descritte nel presente documento sono state realizzate sino al 30 settembre 2010. La rendicontazione economica di tali attività è contenuta nel documento economico relativo all'obiettivo OR1.

Indice

Premessa	2
1. Introduzione	4
2. Configurazione impiantistica	6
2.1 Sezione di gassificazione	7
2.2 Sezione di lavaggio del syngas	8
2.3 Sezione di desolforazione a freddo del syngas	10
2.4 Sezione di produzione di energia elettrica	11
2.5 Sezione di desolforazione a caldo del syngas	12
2.6 Sezione di co-shift	13
2.7 Sezione di assorbimento dell'anidride carbonica.....	14
2.8 Sezione di purificazione dell'idrogeno	16
2.9 Principali apparecchiature ausiliarie	17
2.10 Sistema di campionamento e analisi	18
2.11 Principali interventi apportati all'impianto nel corso del progetto.....	20
3. Obiettivi della sperimentazione	21
3.1 Produzione di energia elettrica	21
3.2 Produzione di idrogeno.....	22
4. Organizzazione della campagna sperimentale	23
4.1 Programmazione e obiettivi delle singole prove.....	23
4.2 Combustibile impiegato.....	24
5. Prestazioni dell'impianto in fase di generazione di energia elettrica	26
5.1 Prestazioni generali delle apparecchiature di trattamento del syngas	26
5.2 Prestazioni globali dell'impianto	27
6. Prestazioni dell'impianto in fase di produzione di idrogeno	28
5.1 Prestazioni generali delle apparecchiature di trattamento del syngas	28
7. Conclusioni	32
8. Riferimenti	33

Sperimentazione di processi di gassificazione con produzione di energia elettrica e idrogeno

1. Introduzione

Nell'ambito delle attività di ricerca per lo sviluppo di un processo di gassificazione del carbone e trattamento del syngas per una produzione di idrogeno ed energia elettrica a emissioni estremamente ridotte di agenti inquinanti e di anidride carbonica, Sotacarbo ha recentemente sviluppato una piattaforma pilota (figura 1.1) comprendente due impianti di gassificazione in letto fisso up-draft (tecnologia Wellman-Galusha) e una linea per la depurazione e lo sfruttamento energetico del syngas.



Figura 1.1. La piattaforma pilota Sotacarbo.

In particolare, le sperimentazioni di cui è oggetto il presente documento sono state effettuate nell'impianto pilota della piattaforma.

Tale impianto, oltre alla sezione di gassificazione (descritta più nel dettaglio nel documento “Sperimentazione in continuo dei processi di gassificazione”), comprende due differenti linee di trattamento del syngas (descritte più nel dettaglio al capitolo 2 del presente documento), dedicate

una alla produzione di energia elettrica e una al trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno.

2. Configurazione impiantistica

Con riferimento alla figura 2.1, il syngas proveniente dal gassificatore pilota viene inviato a una unità compatta che è composta da tre differenti colonne: una torre di lavaggio (scrubber) per il raffreddamento del syngas e la prima rimozione di polveri e tar; un primo stadio di desolfurazione a freddo (necessario per il funzionamento con carboni ad alto tenore di zolfo), utilizzando una soluzione acquosa di soda; un precipitatore elettrostatico (ESP) per la rimozione delle polveri e del tar residui.

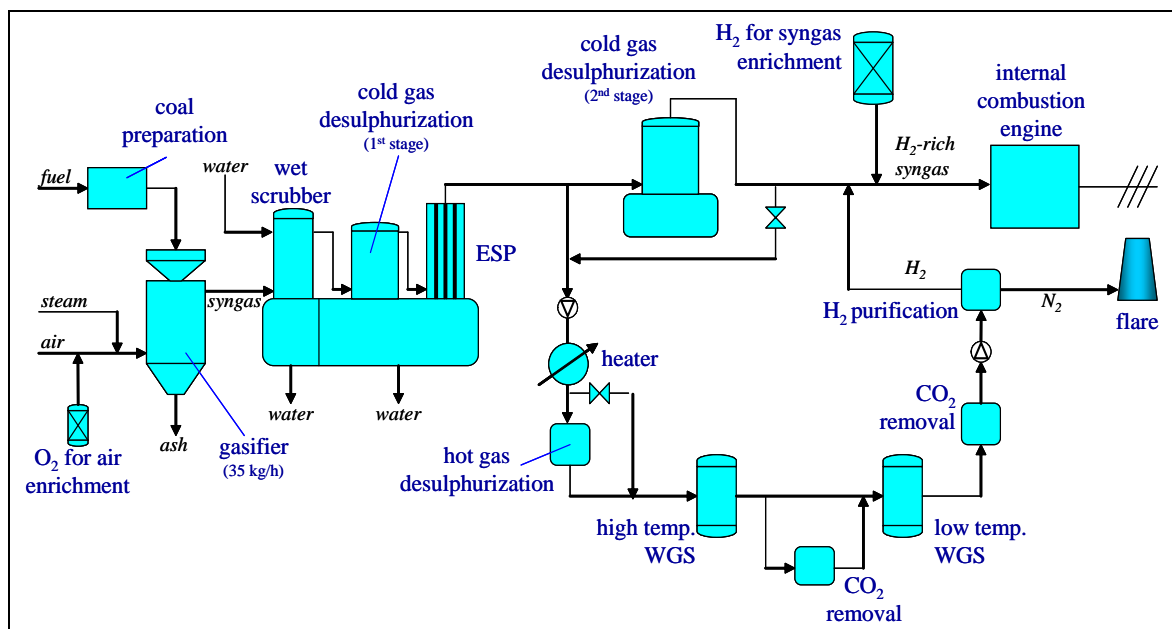


Figura 2.1. Schema di flusso semplificato dell'impianto pilota.

A valle del precipitatore elettrostatico, nelle condizioni nominali di funzionamento, il syngas può essere inviato completamente al secondo stadio di desolfurazione a freddo, utilizzando una miscela di soda e ipoclorito di sodio in soluzione acquosa e, successivamente, a un motore a combustione interna da circa 24 kW (elettrici) per la produzione di energia elettrica.

Una porzione del syngas prodotto, pari a circa 20-25 Nm³/h, può essere inviata, in alternativa, alla linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno. In tale linea il gas è riscaldato (fino a circa 350-400 °C) e inviato a un sistema di desolfurazione a caldo, seguito da un sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO₂, seguito dall'unità di purificazione dell'idrogeno. In particolare, l'unità di desolfurazione a caldo comprende due reattori, in

configurazione lead-leg, riempiti con un sorbente a base di ossido di zinco, che consentono una rimozione accurata (fino a 1 ppm) dei composti dello zolfo presenti nel syngas. L'unità di CO-shift e assorbimento della CO₂ (quest'ultimo effettuato mediante una soluzione acquosa di monoetanolamina in un reattore a bolle) consente l'arricchimento in idrogeno del syngas, idrogeno che viene successivamente purificato in una unità PSA (pressure swing adsorption) fino a una purezza dell'ordine del 97%, come è risultato dalla prima campagna sperimentale sull'impianto (Pettinau et al., 2009). Tale purezza, pur essendo significativamente inferiore all'attuale stato dell'arte della tecnologia PSA (Chiesa et al., 2005), è pienamente in linea con il possibile utilizzo dell'idrogeno prodotto per l'arricchimento del syngas da inviare al motore a combustione interna.

La taglia della linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno, sebbene sia molto inferiore rispetto alle taglie degli impianti commerciali, è stata assunta in quanto garantisce un buon compromesso tra i ridotti costi di sperimentazione e l'accuratezza dei risultati, utilizzabili per un futuro scale-up dell'impianto (Amorino et al., 2007).

Nel seguito è presentata una descrizione più dettagliata delle singole sezioni impiantistiche per la produzione di idrogeno ed energia elettrica.

2.1 SEZIONE DI GASSIFICAZIONE

Il gassificatore pilota della piattaforma Sotacarbo è un letto fisso up-draft di tecnologia Wellman-Galusha (opportunamente adattata alla taglia), progettato per operare con alimentazione ad aria e a pressione pressoché atmosferica. La scelta di tale tecnologia deriva da un particolare interesse alla applicazione della tecnologia a impianti commerciali di piccola e media taglia.

Il combustibile viene introdotto all'interno del gassificatore attraverso un unico condotto coassiale allo stesso reattore e poggia su una griglia metallica che consente anche la distribuzione degli agenti gassificanti (aria e vapore) e lo scarico delle ceneri.

La potenzialità del reattore, determinata nel corso del progetto di ricerca oggetto del presente documento, è di circa 8 kg/h di carbone, corrispondenti a una potenza termica di circa 60 kW e a una produzione di syngas pari a circa 40 Nm³/h.

La seguente tabella 2.1 riporta, in sintesi, le principali caratteristiche e prestazioni del processo di gassificazione. Per una descrizione più dettagliata delle stesse e per le metodologie secondo le quali sono state determinate, si rimanda al documento "Sperimentazione in continuo dei

processi di gassificazione” (A. Pettinau, C. Frau, F. Ferrara, 2010) sviluppato nell’ambito del presente progetto di ricerca.

<i>Parametri operative in condizioni “standard”</i>	
Consumo carbone (kg/h)	8.0
Potere calorifico inferiore del carbone (MJ/kg)	27.18
Portata d’aria (kg/h)	36.80
Portata di vapore (kg/h)	6.07
Rapporto massico aria/carbone	4.60
Rapporto massico vapore/carbone	0.76
<i>Composizione del syngas secco (frazioni molari)</i>	
CO	0.1807
CO ₂	0.0947
H ₂	0.1889
N ₂	0.5128
CH ₄	0.0151
H ₂ S	0.0003
COS	0.0001
O ₂	0.0074
<i>Prestazioni del gassificatore</i>	
Portata massica di syngas (kg/h)	46.83
Portata volumetrica di syngas (Nm ³ /h)	42.90
Potere calorifico inferiore del syngas (MJ/kg)	4.50
Calore specifico a pressione costante (kJ/kg·K)	1.23
Pressione del syngas (MPa)	0.14
Temperatura di uscita del syngas (°C)	126
Temperatura massima di reazione (°C)	1034
Rendimento di gas freddo	96.93%
Rendimento di gas caldo	92.90%
Resa del gassificatore (Nm ³ /kg)	5.36

Tabella 2.1. Sintesi delle prestazioni del gassificatore in condizioni “standard”.

2.2 SEZIONE DI LAVAGGIO DEL SYNGAS

Il syngas grezzo è inviato a un sistema integrato (figura 2.2) che comprende tre componenti: uno scrubber per il raffreddamento e una prima rimozione di polveri e tar, un primo stadio di desolforazione a freddo e un precipitatore elettrostatico per una rimozione delle polveri e del tar residui.



Figura 2.2. Sistema di lavaggio del syngas.

All'interno dello scrubber il syngas viene sottoposto a un lavaggio con acqua che comporta un raffreddamento fino a una temperatura di 50-80 °C e opera una prima rimozione di polveri, tar e delle eventuali tracce di HCl.

Il syngas uscente dallo scrubber è inviato a un primo stadio di desolfurazione a freddo, avente lo scopo di ridurre il contenuto gas acidi nel syngas (al fine di proteggere il precipitatore elettrostatico dal rischio di corrosione) nel caso in cui vengano gassificati combustibili ad alto tenore di zolfo come il carbone Sulcis. Esso è costituito da un ulteriore sistema di lavaggio con un riempimento “random”, utilizzando una soluzione acquosa di soda come solvente. Oltre alla desolfurazione parziale del syngas, tale colonna completa il processo di raffreddamento e di umidificazione in modo da rendere più efficace l'azione del campo elettrico a valle. Tale sistema prevede un controllo del pH con aggiunta di soluzione di soda per correggere l'acidità derivante dall'assorbimento di HCl e H₂S.

A valle dell'assorbitore è presente un precipitatore elettrostatico, che opera la rimozione delle polveri e del tar residui, che fuoriescono dal fondo del precipitatore e vengono raccolti insieme alle acque di lavaggio del primo stadio di desolforazione.

2.3 SEZIONE DI DESOLFORAZIONE A FREDDO DEL SYNGAS

La colonna di desolforazione a freddo del syngas (secondo stadio, figura 2.3) è dimensionata per trattare l'intera portata di gas prodotto nel sistema di gassificazione. L'assorbitore è costituito da una colonna a riempimento, nella quale il syngas entra in contatto con un liquido solvente, costituito da una miscela di soda (NaOH, al 40% in volume) e ipoclorito di sodio (NaOCl, al 13% in volume) in soluzione acquosa, che porta alla rimozione dell' H_2S fino a concentrazioni dell'ordine di poche decine di ppm.



Figura 2.3. Colonna di desolforazione a freddo del syngas.

Le principali reazioni che hanno luogo all'interno della colonna a riempimento sono:



2.4 SEZIONE DI PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA

All'uscita dell'assorbitore il syngas viene inviato direttamente a un motore a combustione interna Tessari (figura 2.4) da 24 kW elettrici. Il motore è alimentato con il syngas prodotto dal processo di gassificazione e preventivamente depurato dal processo di desolforazione a freddo, eventualmente arricchito con l'idrogeno prodotto nella linea di trattamento a caldo del syngas.



Figura 2.4. Motore a combustione interna.

Il motore a combustione interna è collegato a un elettrogeneratore per la produzione di energia elettrica, che viene successivamente dissipata con un sistema di lampade a resistenza.

2.5 SEZIONE DI DESOLFORAZIONE A CALDO DEL SYNGAS

Una porzione del syngas prodotto (circa 20-25 Nm³/h) viene inviato, mediante una soffiante, a uno scambiatore di calore a resistenza elettrica, che opera il riscaldamento fino a una temperatura compresa tra 300 e 550 °C (tipicamente 400 °C). Successivamente, il syngas viene inviato a uno sistema di desolfurazione a caldo che opera l'assorbimento dell'H₂S e delle tracce di COS tramite sorbenti a base di ossido di zinco (ZnO). Tale sistema (figura 2.5) è costituito da due reattori di assorbimento collegati in serie, uno operante l'assorbimento vero e proprio e l'altro operante come "guardia", in configurazione lead-leg (Pettinau et al., 2010). I reattori sono preceduti da un reattore catalitico che opera l'idrogenazione del COS presente convertendolo in H₂S.



Figura 2.5. Sistema di desolfurazione a caldo del syngas.

Complessivamente, il sistema è governato dalle seguenti reazioni, la prima delle quali avviene nel reattore di idrogenazione del COS mentre la seconda è quella di assorbimento vero e proprio (Frau et al., 2009; Tamhancar et al., 1986):



Nel complesso, il sistema è stato dimensionato per avere una concentrazione finale di composti solforati in uscita inferiore ai 10 ppm (in alcuni casi è stata misurata una concentrazione di H₂S inferiore a 1 ppm) per circa 80 ore di funzionamento con carbone Sulcis ad alto tenore di zolfo (Pettinau et al., 2010).

2.6 SEZIONE DI CO-SHIFT

Il syngas desolfurato a caldo (circa 20-25 Nm³/h, con un contenuto di composti solforati inferiore ai 10 ppm) è inviato a un sistema integrato di CO-shift e assorbimento dell'anidride carbonica.

Con riferimento alla figura 2.6, a valle del primo stadio di CO-shift, una parte del syngas (circa il 50%, nelle condizioni di progetto) viene refrigerato e inviato allo stadio intermedio di assorbimento della CO₂, al fine di ridurre la concentrazione di anidride carbonica in ingresso al secondo stadio di CO-shift, spostando l'equilibrio verso i prodotti della reazione. Il syngas proveniente dal secondo stadio di CO-shift viene invece inviato per intero al secondo stadio di assorbimento della CO₂ (Amorino et al., 2007).

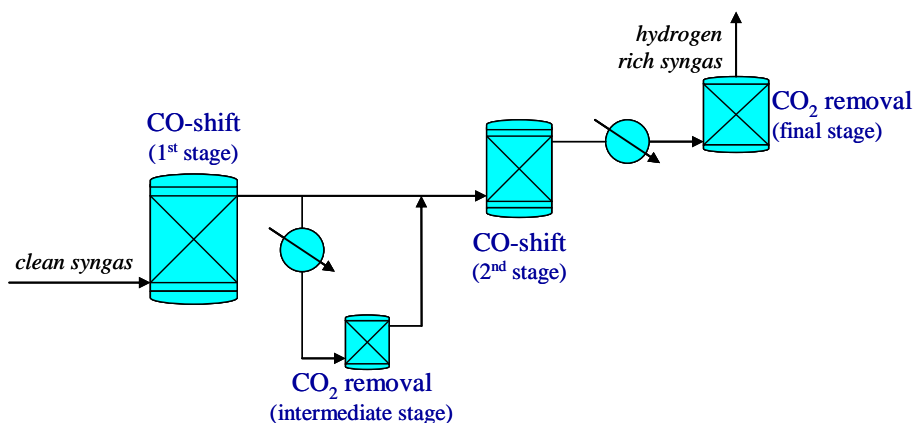


Figura 2.6. Schema di flusso del sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO₂.

Il processo di CO-shift avviene all'interno di due reattori catalitici a letto fisso (figura 2.7), utilizzando catalizzatori non piroforici a base di metalli nobili e operanti ad alta e bassa temperatura (tipicamente 400 e 250 °C, rispettivamente). In generale tale sistema può consentire, con un

rapporto molare vapore/CO (in ingresso a ciascuno stadio) pari a circa 2.5, una conversione quasi completa (pari a circa 98.5%) del monossido di carbonio in idrogeno e CO₂, secondo la reazione:



Figura 2.7. Reattori di CO-shift ad alta e bassa temperatura.

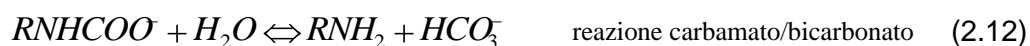
2.7 SEZIONE DI ASSORBIMENTO DELL'ANIDRIDE CARBONICA

La separazione della CO₂ dal syngas è basata su un processo di assorbimento mediante una soluzione acquosa di monoetanolamina (MEA), che ha luogo in due identici reattori avanzati a membrana idrofoba polimerica (figura 2.8) alla temperatura di circa 30 °C.



Figura 2.8. Reattori di assorbimento dell'anidride carbonica.

In particolare, il gas viene immesso nel reattore attraverso 40 diffusori, mentre la soluzione solvente viene pompata nel reattore, nel quale entra in contatto con la fase gassosa, dando luogo al processo di assorbimento dell'anidride carbonica secondo il seguente meccanismo (Hikita et al., 1977; Dang e Rochelle, 2001; Edali et al., 2007; Kim et al., 2009):



in cui R (nelle reazioni 2.10, 2.11 e 2.12) rappresenta il gruppo CH_2-CH_2OH .

Il gas che fuoriesce dal reattore attraversa una membrana idrofoba polimerica, che opera una separazione spinta del liquido dal gas, e viene inviato alle apparecchiature poste a valle (Ferrara et al., 2009 a).

2.8 SEZIONE DI PURIFICAZIONE DELL'IDROGENO

Al fine di depurare l'idrogeno prodotto per poterlo utilizzare per l'arricchimento del syngas da inviare al motore o, in futuro, per alimentare sistemi avanzati di generazione elettrica, la linea è dotata di un processo PSA (Pressure Swing Adsorption) che, mediante l'ausilio di sorbenti solidi a base di zeoliti, purifica l'idrogeno contenuto nel syngas.

Il sistema comprende due reattori identici (figura 2.9), operanti alternativamente come assorbitore e rigeneratore. A differenza del resto della linea di trattamento del syngas, che opera a pressione pressoché atmosferica, il processo di purificazione dell'idrogeno opera alla pressione di circa 0.3-0.5 MPa (ottenuta con un'apposita soffiante).



Figura 2.9. Il sistema PSA per la purificazione dell'idrogeno.

Tipicamente tale sistema consente la purificazione dell'idrogeno fino a una purezza superiore al 97% (Pettinau et al., 2010). Tale valore è pienamente compatibile con l'utilizzo dell'idrogeno prodotto per l'arricchimento del syngas da inviare al motore, pur essendo significativamente inferiore rispetto a quello di alcuni processi PSA commerciali, che possono consentire una purezza pari al 99.9999% (Chiesa et al., 2005).

2.9 PRINCIPALI APPARECCHIATURE AUSILIARIE

A parte le apparecchiature ausiliarie del processo di gassificazione, descritte nel documento “Sperimentazione in continuo dei processi di gassificazione” (A. Pettinau, C. Frau, F. Ferrara, 2010) sviluppato nell’ambito del presente progetto di ricerca, l’impianto pilota è dotato di una serie di apparecchiature che ne consentono l’esercizio.

In particolare, l’impianto è dotato di una caldaia per la produzione del vapore necessario al processo di CO-shift e di una torcia (figura 2.10) per la combustione del syngas prodotto durante i transitori e nelle campagne sperimentali nelle quali questo non viene utilizzato per l’alimentazione del motore a combustione interna.



Figura 2.10. La torcia pilota.

Inoltre è presente un sistema di stoccaggio temporaneo dei reflui derivanti dai processi di lavaggio del syngas (scrubber e primo e secondo stadio di desolforazione a freddo) e di assorbimento dell'anidride carbonica. Tali reflui vengono successivamente inviati a ditte esterne autorizzate per lo smaltimento.

2.10 SISTEMA DI CAMPIONAMENTO E ANALISI

A supporto delle sperimentazioni, il sistema è dotato di una serie di strumenti che consentono di monitorare, in modo continuo, i principali parametri in gioco, e principalmente le pressioni, le temperature e le portate dei componenti nelle varie sezioni d'impianto.

La composizione del syngas è misurata mediante due misuratori di ossigeno (che assolvono al doppio ruolo di controllo di sicurezza, al fine di evitare il crearsi di atmosfere esplosive, e di indicatore delle prestazioni del processo) e mediante un gas cromatografo portatile (figura 2.11), collegato a un pannello collettore (figura 2.12) che raccoglie il gas proveniente dai vari punti di campionamento posti a monte e a valle di ciascuna delle sezioni principali dell'impianto. In particolare, il gas cromatografo fornisce una misura, ogni tre minuti circa, della composizione del syngas nelle specie CO_2 , H_2 , O_2 , CO , CH_4 , N_2 , H_2S , COS , C_2H_6 and C_3H_8 (Ferrara et al., 2009 b)



Figura 2.11. Gas cromatografo portatile per la misura della composizione del syngas.



Figura 2.12. Pannello collettore delle prese di campionamento.

Infine, per le campagne sperimentali relative al progetto di ricerca in oggetto, è stato acquistato un sistema di campionamento e analisi tar, descritto più nel dettaglio nel documento

“Sistema di campionamento tar” (Orsini, 2010), sviluppato nell’ambito del presente progetto di ricerca.

2.11 PRINCIPALI INTERVENTI APPORTATI ALL’IMPIANTO NEL CORSO DEL PROGETTO

Al fine di effettuare le prove sperimentali necessarie per la messa a punto dei processi di trattamento del syngas per la produzione di idrogeno ed energia elettrica, nel corso del progetto di ricerca oggetto del presente documento è stata apportata una serie di modifiche all’impianto, riguardante, in particolare, i seguenti aspetti:

- messa a punto del sistema di distribuzione della monoetanolamina;
- sistemazione dei sensori di rilevamento gas del motore a combustione interna.

Nel seguito è presentata una sintesi di tali interventi e delle problematiche che hanno portato alla loro realizzazione. Per una descrizione più dettagliata si rimanda al documento “Migliorie dell’impianto pilota e inserimento della nuova strumentazione” (Caboni, 2010), sviluppato nell’ambito del presente progetto.

Messa a punto del sistema di distribuzione della monoetanolamina

A seguito di una serie di malfunzionamenti (riscontrati nelle precedenti campagne sperimentali) del sistema di distribuzione della monoetanolamina (MEA) ai reattori di assorbimento dell’anidride carbonica, è stato necessario sostituire la pompa dosatrice della soluzione solvente e modificare il piping dell’impianto con l’introduzione di nuova strumentazione.

Sistemazione dei sensori di rilevamento gas del motore a combustione interna

A causa di alcuni malfunzionamenti del motore riscontrati nel corso delle precedenti campagne sperimentali, è stata necessaria la sostituzione di uno dei due sensori di rilevamento gas e la riparazione del secondo.

3. Obiettivi della sperimentazione

Nel presente paragrafo sono elencati, in maniera sintetica, i principali obiettivi della campagna sperimentale relativi ai processi di trattamento del syngas per la produzione di idrogeno ed energia elettrica. A tale proposito, l'obiettivo principale dell'intera campagna sperimentale è la determinazione delle condizioni ottimali di funzionamento delle singole apparecchiature e la valutazione delle prestazioni globali del sistema.

3.1 PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA

Come precedentemente indicato, le principali apparecchiature costituenti la linea di produzione di energia elettrica sono il sistema di lavaggio del syngas (scrubber, elettrofiltro e i due stadi di desolforazione a freddo) e il motore a combustione interna.

Le prove sperimentali eseguite e in corso di esecuzione sono state programmate al fine di raggiungere i seguenti obiettivi principali:

- valutazione delle prestazioni del secondo stadio di desolforazione a freddo con l'utilizzo di diversi solventi liquidi (soluzione acquosa di soda e ipoclorito di sodio e soluzioni acquose di ammine);
- valutazione delle prestazioni del motore a combustione interna;
- valutazione delle prestazioni globali d'impianto.

La valutazione delle prestazioni del precipitatore elettrostatico sarà descritta nel dettaglio nel documento "Sperimentazione di sistemi di depolverazione elettrostatica" (Pettinau, Frau e Ferrara, 2010), che verrà redatto a conclusione del presente progetto di ricerca, mentre per quanto riguarda le prestazioni del sistema di desolforazione con differenti solventi, si rimanda al documento sulla "Sperimentazione di sistemi di lavaggio del syngas con solventi liquidi di diversa natura" (Ferrara, Pettinau, Frau, 2010) sviluppato nell'ambito dello stesso progetto.

Nel presente documento sono indicate le prestazioni del motore a combustione interna e le prestazioni globali dell'impianto in termini di generazione di energia elettrica.

3.2 PRODUZIONE DI IDROGENO

Le principali apparecchiature costituenti la linea di produzione e purificazione dell'idrogeno sono i sistemi di desolforazione a caldo, di CO-shift e assorbimento della CO₂ e di separazione dell'idrogeno (PSA, *pressure swing adsorption*).

Le prove sperimentali eseguite e in corso di esecuzione sono state programmate al fine di raggiungere i seguenti obiettivi principali:

- valutazione delle prestazioni del processo di desolforazione a caldo del syngas;
- valutazione delle prestazioni del sistema integrato di CO-shift e assorbimento dell'anidride carbonica;
- valutazione delle prestazioni del PSA;
- valutazione delle prestazioni globali d'impianto.

Per ciò che riguarda le prestazioni del sistema di assorbimento dell'anidride carbonica, si rimanda al rapporto "Sperimentazione di sistemi di assorbimento della CO₂" (Pettinau, Frau, Ferrara, 2010) elaborato nel corso del presente progetto di ricerca.

Nel presente documento sono indicate in sintesi le prestazioni delle altre apparecchiature della linea di trattamento del syngas e, in maniera più dettagliata, le prestazioni globali dell'impianto relativamente alla produzione di idrogeno.

4. Organizzazione della campagna sperimentale

La campagna sperimentale è stata organizzata a partire dagli obiettivi da perseguire per i vari obiettivi realizzativi del progetto e dal numero massimo di prove effettuabili, combinando poi tali aspetti al fine di ottimizzare la sperimentazione e di raccogliere il massimo numero possibile di dati nel minimo numero di avviamenti dell'impianto.

4.1 PROGRAMMAZIONE E OBIETTIVI DELLE SINGOLE PROVE

Relativamente al sistema di trattamento del syngas per la produzione di idrogeno ed energia elettrica, nel corso del progetto di ricerca sono state effettuate 12 prove sperimentali, per un totale di 208 ore di sperimentazione.

In particolare, la tabella 4.1 riporta una sintesi schematica delle prove sperimentali finora effettuate (relativamente al trattamento del syngas) e delle sezioni impiantistiche volta per volta interessate: gassificazione (GSF, comprendente anche lo scrubber), precipitatore elettrostatico (ESP, *electrostatic precipitator*), desolforazione a freddo (CGD, *cold gas desulphurization*), motore a combustione interna (ICE, *internal combustion engine*), trattamento a caldo del syngas (HGT, *hot gas treatment*, comprendente i processi di desolforazione a caldo, CO-shift e separazione dell'anidride carbonica) e purificazione dell'idrogeno (HSP, *hydrogen separation*).

Data	Obiettivo principale	Sezioni d'impianto interessate					
		GSF	ESP	CGD	ICE	HGT	HSP
04/03/10	Prova preliminare accensione del motore	X	-	-	X	-	-
18/03/10	CGD con soda e ipoclorito e test motore	X	-	X	X	-	-
25/03/10	Verifica funzionalità linea a caldo	X	-	-	-	X	X
29/03/10	CGD con soda e ipoclorito e test motore	X	-	X	X	-	-
01/04/10	Test preliminare di CGD con ammine	X	-	X	X	-	-
24/06/10*	Gassificazione, sep. CO ₂ e prod. H ₂	X	-	-	-	X	X
01/07/10*	Gassificazione, sep. CO ₂ e prod. H ₂	X	-	-	-	X	X
07/07/10*	Gassificazione, sep. CO ₂ e prod. H ₂	X	-	-	-	X	X
15/07/10*	Gassificazione, sep. CO ₂ e prod. H ₂	X	-	-	-	X	X
20/07/10*	Gassificazione, sep. CO ₂ e prod. H ₂	X	-	-	-	X	X
26/07/10*	Gassificazione, sep. CO ₂ e prod. H ₂	X	-	-	-	X	X
29/07/10	Test preliminare co-gassificazione biomasse	X	-	X	X	-	-

(*) Prove rendicontate nell'ambito di differenti obiettivi realizzativi, ma i cui dati sono stati ugualmente impiegati per le valutazioni sul processo di produzione di energia elettrica e idrogeno.

Tabella 4.1. Organizzazione dei test sperimentali.

4.2 COMBUSTIBILE IMPIEGATO

I test sperimentali sulla produzione di energia elettrica e idrogeno sono stati tutti eseguiti con carbone sudafricano, le cui principali caratteristiche, valutate presso i laboratori Sotacarbo, sono riportate nella tabella 4.2.

<i>Analisi immediata (in massa)</i>	
Carbonio fisso	72.58 %
Umidità	3.64 %
Volatili	8.81 %
Ceneri	14.97 %
<i>Analisi elementare (in massa)</i>	
Carbonio totale	75.56 %
Idrogeno	3.86 %
Azoto	1.40 %
Zolfo	0.57 %
Umidità	3.64 %
Ceneri	14.97 %
<i>Potere calorifico</i>	
Potere calorifico superiore	28.10 MJ/kg
Potere calorifico inferiore	27.18 MJ/kg

Tabella 4.2. Caratterizzazione del carbone sudafricano.

Per una descrizione più dettagliata delle analisi effettuate e delle metodologie impiegate, si rimanda al documento “Sperimentazione in continuo dei processi di gassificazione” (Pettinau, Frau, Ferrara, 2010) sviluppato nel corso del presente progetto di ricerca.

5. Prestazioni dell'impianto in fase di generazione di energia elettrica

Complessivamente, la linea di produzione di energia elettrica è stata testata nel corso di 5 prove sperimentali, la prima delle quali solo preliminare, per la valutazione della funzionalità dell'impianto.

5.1 PRESTAZIONI GENERALI DELLE APPARECCHIATURE DI TRATTAMENTO DEL SYNGAS

Le principali sezioni impiantistiche coinvolte nel processo di produzione dell'energia elettrica sono le sezioni di desolforazione a freddo (primo e secondo stadio) e il motore a combustione interna.

Desolforazione a freddo (I e II stadio)

Il primo e il secondo stadio di desolforazione a freddo sono stati testati rispettivamente per circa 39 e 16 ore nel corso delle prove considerate nel presente documento. In particolare, il primo stadio è stato sempre esercito con una soluzione acquosa di soda (con un pH tipicamente pari a 10.0-10.4), mentre nel secondo stadio, oltre alla soluzione di soda e ipoclorito di sodio prevista in fase progettuale, è stata utilizzata anche, nel corso di una prova preliminare, una soluzione acquosa di monoetanolamina (parzialmente utilizzata, precedentemente, per l'assorbimento della CO₂, con un pH pari a circa 10.2-10.3). Nel corso delle successive prove di desolforazione a freddo con ammine non è stato impiegato il motore a combustione interna, per cui i risultati sperimentali non sono stati contemplati nel presente documento. Per tali prove si rimanda al documento "Sperimentazione dei sistemi di lavaggio del syngas con solventi liquidi di diversa natura" (Pettinau, Frau, Ferrara, 2010).

Nel corso dei test considerati nel presente lavoro, il primo stadio di desolforazione a freddo ha consentito un significativo abbattimento dell'H₂S presente nel syngas, da circa 200 ppm in volume (con picchi di 500 ppm) fino a circa 3 ppm.

Il secondo stadio di desolforazione a freddo, impiegato con l'utilizzo della soluzione di soda e ipoclorito di sodio (rispettivamente al 40 e al 13% in volume, con un pH pari a circa 11.5-12.0) prevista in fase di progetto, ha consentito la rimozione dell'idrogeno solforato da circa 3 ppm (con picchi di 20 ppm) fino a meno di 1 ppm.

Nel corso di un test preliminare, programmato allo scopo di verificare le portate in gioco e la funzionalità del sistema, il secondo stadio di desolforazione a freddo è stato esercito con una soluzione acquosa di monoetanolammina già parzialmente utilizzata in test precedenti. Nel corso della prova è stato evidenziato un abbattimento dell'anidride carbonica del 95% circa (con concentrazioni finali della CO₂ inferiori all'1%) e dell'H₂S del 97% circa (con concentrazioni finali di idrogeno solforato dell'ordine di 1-2 ppm).

Come previsto, l'assorbimento a freddo dei composti solforati, sia con soluzioni di soda e ipoclorito di sodio che con miscele a base di monoetanolammina, non comporta una significativa separazione del COS.

Motore a combustione interna

Il motore a combustione interna è stato utilizzato complessivamente per circa 10 ore con carichi elettrici molto variabili, generalmente compresi tra 0 e 11.5 kW. Il carico massimo (24 kW) non è stato raggiunto per via della potenzialità del reattore ancora limitata.

A differenza delle precedenti campagne sperimentali, nel corso delle prove oggetto del presente lavoro è stato possibile mantenere il motore acceso per circa 2 ore consecutive, con un carico tipicamente compreso tra 3 e 9 kW.

5.2 PRESTAZIONI GLOBALI DELL'IMPIANTO

Nel corso delle prove effettuate con l'impiego del motore a combustione interna, è stato esercito il motore stesso con un carico massimo pari a 11.5 kW. In tale fase, il consumo medio del gassificatore è stato pari a circa 10 kg/h di carbone sudafricano (caratterizzato da un potere calorifico medio di 27.18 MJ/kg), corrispondente a circa 80 kW. Pertanto si può stimare, a livello preliminare, una efficienza di generazione elettrica pari al 15% circa.

6. Prestazioni dell'impianto in fase di produzione di idrogeno

Complessivamente, la linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno è stata testata nel corso di 7 test sperimentali (di cui uno preliminare di verifica della funzionalità).

Nel seguito sono pertanto riportati, in generale, i principali risultati ottenuti nel corso di tali test, comparati, a titolo di esempio, con i risultati della suddetta prova preliminare.

5.1 PRESTAZIONI GENERALI DELLE APPARECCHIATURE DI TRATTAMENTO DEL SYNGAS

Le principali sezioni impiantistiche coinvolte nel processo di produzione dell'idrogeno sono le sezioni di desolforazione a caldo, di CO-shift e assorbimento dell'anidride carbonica e di purificazione dell'idrogeno.

Processo di desolforazione a caldo del syngas

In generale, il processo di rimozione dal syngas dei composti dello zolfo (principalmente idrogeno solforato, H₂S, e solfuro di carbonile, COS), operante a circa 350-400 °C, consente di ridurre la concentrazione fino a circa 10 ppm in volume, anche con combustibili ad alto tenore di zolfo quali il carbone Sulcis. In alcuni test sperimentali condotti in precedenza sull'impianto, è stata misurata una concentrazione finale di composti solforati inferiore a 1 ppm (Pettinau et al., 2010).

Nel corso della prova preliminare, il sistema ha funzionato a valle del primo stadio di assorbimento a freddo dell'H₂S. In quest'ultimo, è stato riscontrato un abbattimento dell'H₂S da circa 200 ppm in volume (con picchi di 500 ppm) fino a circa 3 ppm. Il sistema di desolforazione a caldo, che ha operato a una temperatura inferiore a quella di progetto (250-300 °C), ha comunque consentito una ulteriore riduzione della concentrazione di H₂S fino a meno di 1 ppm. Per quanto riguarda la COS, la cui separazione avviene principalmente nella sezione di assorbimento a caldo, la concentrazione è passata da circa 75 ppm (con picchi di 160 ppm) a valori inferiori a 1 ppm.

Nel corso dei test condotti nell'ambito del presente progetto di ricerca, il sistema di desolforazione a caldo ha operato complessivamente per 61 ore, confermando sostanzialmente risultati precedentemente ottenuti. Si può quindi considerare che, in condizioni di funzionamento "standard", il processo di desolforazione a caldo del syngas consenta di ottenere una concentrazione

finale dei composti dello zolfo (H_2S e COS) inferiore alle 10 ppm (in volume), anche con un'elevata concentrazione degli stessi in ingresso.

Processo di CO-shift

Il processo di CO-shift è composto da due stadi di reazione ad alta e bassa temperatura (350-400 °C e 250 °C, rispettivamente) operanti con catalizzatori non piroforici a base di metalli nobili (platino).

Nel corso delle precedenti campagne sperimentali, tale processo ha operato con un rapporto vapore/CO pari a circa 1.7 nel primo stadio e 8.0 nel secondo, consentendo una conversione del monossido di carbonio prossima ai valori di equilibrio chimico: circa il 90 % nel primo stadio e l'85% nel secondo, con una concentrazione finale di CO inferiore al 3% (Pettinau et al., 2010).

Nel corso della prova preliminare effettuata nell'ambito del presente progetto di ricerca (in cui il sistema ha funzionato per circa 9 ore), è stata riscontrata una conversione del monossido di carbonio pressoché trascurabile a causa del deterioramento dei catalizzatori impiegati, che verranno sostituiti per le prove successive.

Per le prove successive (complessivamente 46 ore di funzionamento), è stato sostituito il vecchio catalizzatore con uno nuovo analogo (sempre a base di platino). Tale catalizzatore ha operato solamente nel corso della primissima fase di start-up del sistema, senza l'invio di vapore aggiuntivo; l'invio di vapore al processo ha comportato però un brusco crollo delle prestazioni, fino a rendere la conversione del monossido di carbonio pressoché trascurabile. Le cause di tale malfunzionamento sono ancora in fase di approfondimento, ma è possibile che i problemi di controllo delle temperature abbiano causato la condensa del vapore all'interno dei reattori, con una conseguente riduzione delle superfici di contatto disponibili.

Processo di assorbimento della CO_2

Tipicamente, il sistema di assorbimento dell'anidride carbonica della piattaforma pilota Sotacarbo opera a una temperatura di circa 30 °C trattando 20-25 Nm^3/h di syngas (caratterizzato da una concentrazione di CO_2 dell'ordine del 25%) con circa 270 dm^3/h di una soluzione acquosa di monoetanolamina 5M, caratterizzata da un pH pari a 11.8-12.0. In tali condizioni, nel corso delle precedenti campagne sperimentali (effettuate con il solo secondo stadio di assorbimento in

funzione), è stata riscontrata una efficienza di separazione dell'anidride carbonica pari a circa l'85% (Ferrara et al., 2009 a).

Durante la prova preliminare effettuata nel corso del presente progetto di ricerca, finalizzata come detto alla verifica della funzionalità delle apparecchiature, è stata utilizzata una soluzione solvente non fresca, caratterizzata da un pH pari a circa 10.2-10.3. In tali condizioni è stato possibile separare dal syngas circa il 50% della CO₂ contenuta, considerando una concentrazione iniziale dell'ordine del 10% (tale valore è così basso a causa del mancato funzionamento dei catalizzatori impiegati per il processo di CO-shift).

A seguito della prova preliminare, è stata eseguita una modifica ai reattori di assorbimento per la quale si rimanda al documento "Migliorie dell'impianto pilota e inserimento della nuova strumentazione" (Caboni, 2010) e sono stati effettuati diversi test di assorbimento (per un totale di 46 ore) con diversi solventi (MEA 5 M e MEA 3 M). A seguito delle modifiche, e con una concentrazione di CO₂ in ingresso limitata a causa del malfunzionamento dei reattori di CO-shift, è stata riscontrata una efficienza media di abbattimento dell'anidride carbonica del 98.5-99.0%.

Per un approfondimento sul funzionamento e sulle prestazioni di tale apparecchiatura si rimanda al documento "Sperimentazione dei sistemi di assorbimento dell'anidride carbonica dal syngas" (Ferrara, Frau, Pettinau, 2010), sviluppato nell'ambito del medesimo progetto di ricerca.

Processo di purificazione dell'idrogeno

Il processo di depurazione dell'idrogeno è basato su un sistema PSA (*pressure swing adsorption*) che separa l'azoto presente nel syngas dagli altri componenti. A differenza del resto della linea di trattamento del gas, operante a pressione atmosferica, tale sistema opera alla pressione di 0.3-0.5 MPa. Tipicamente tale sistema consente la purificazione dell'idrogeno fino a una purezza superiore al 97%, come riscontrato nel corso delle precedenti campagne sperimentali (Pettinau et al., 2010).

Nel corso della prova preliminare effettuata nell'ambito del presente progetto di ricerca, la massima purezza finale dell'idrogeno è risultata essere pari a circa il 60%. Tale valore è estremamente basso rispetto al valore nominale per via del funzionamento parziale delle apparecchiature a monte. Infatti, nelle condizioni ottimali di funzionamento, il syngas in ingresso a tale apparecchiatura è composto da una miscela di azoto e idrogeno, con piccole concentrazioni di CO, CO₂ e altri composti secondari. A valle del PSA, che separa l'azoto dagli altri componenti,

rimane quindi una corrente composta prevalentemente da idrogeno. Il malfunzionamento dei processi di CO-shift e assorbimento della CO₂, invece, ha comportato una elevata concentrazione di monossido di carbonio e di anidride carbonica nel gas in ingresso al PSA, e tali composti si ritrovano come contaminanti nella corrente separata.

Nelle prove successive, più vicine alle condizioni di funzionamento ottimali (anche grazie alla rimozione dell'anidride carbonica), il PSA ha funzionato per 27 ore complessive consentendo una produzione di idrogeno caratterizzato da una purezza tipicamente del 90% circa.

7. Conclusioni

I test sperimentali finora effettuati al fine di ottimizzare i processi di produzione di energia elettrica e idrogeno non sono stati sufficienti, così come inizialmente previsto, a una valutazione definitiva delle prestazioni dell'impianto.

In particolare, i test effettuati sul motore non hanno consentito il funzionamento dell'impianto a pieno carico (probabilmente a causa del sovradimensionamento del motore rispetto alla reale potenzialità del gassificatore), mentre la linea di produzione dell'idrogeno è stata testata solo parzialmente a causa del malfunzionamento del processo di CO-shift.

Nel corso delle prossime sperimentazioni, si intende anzitutto verificare il funzionamento del processo di gassificazione con differenti condizioni operative, verificando la produzione di syngas e la possibilità di incrementare il carico del motore.

8. Riferimenti

- C. Amorino, A. Pettinau, F. Larceri (2007). *The Sotacarbo coal gasification pilot plant for hydrogen production and CO₂ removal*. Proceedings of the 24th International Pittsburgh Coal Conference, Johannesburg, South Africa, September 10-14, 2007.
- P. Chiesa, S. Consonni, T. Kreutz, R. Williams (2005). *Co-production of hydrogen, electricity and CO₂ from coal with commercially ready technology. Part A: Performance and emissions*. International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 747-767.
- H. Dang, G. T. Rochelle (2001). *CO₂ absorption rate and solubility in monoethanolamine/piperazine/water*. Proceedings of the 1st National Conference on Carbon Sequestration, Washington, USA, May 14-17, 2001.
- M. Edali, A. Aboudheir, R. Idem (2007). *Kinetics of carbon dioxide absorption into mixed aqueous solutions of MDEA and MEA using laminar jet apparatus and numerically solved absorption-rate/kinetic model*. Proceedings of the COMSOL Conference, Boston, USA, October 5, 2007.
- F. Ferrara, G. Calì, C. Frau, A. Pettinau (2009 a). *Experimental and numerical assessment of the CO₂ absorption process in the Sotacarbo pilot platform*. Proceedings of the 1st International Conference on Sustainable Fossil Fuels for Future Energy, Roma, Italy, July 6-10, 2009.
- F. Ferrara, A. Orsini, M. Caboni, A. Pettinau (2009 b). *Coal gasification in the Sotacarbo coal-to-hydrogen experimental plant*. Proceedings of the HYPOTHESIS VIII International Conference, Lisbon, Portugal, April 1-3, 2009.
- C. Frau, F. Ferrara, A. Pettinau (2009). *Experimental tests on a high-temperature H₂S removal bench scale system*. Proceedings of the 26th international Pittsburgh coal conference, Pittsburgh, USA, September 20-23, 2009.
- H. Hikita, S. Asai, H. Ishikawa, M. Honda (1977). *The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method*. Chemical Engineering Journal 13 (1977) 7–12.
- I. Kim, E. T. Hessen, T. Haug-Warberg, H. F. Svendsen (2009). *Enthalpies of absorption of CO₂ in aqueous alkanolamine solutions from e-NRTL Model*. Energy Procedia 1 (2009) 829–835.
- Pettinau, C. Amorino, F. Ferrara (2009). *Coal gasification experimental plant for a CO₂-free hydrogen production*. Proceedings of the 26th international Pittsburgh coal conference, Pittsburgh, USA, September 20-23, 2009.
- A. Pettinau, A. Orsini, G. Calì, F. Ferrara (2010). *The Sotacarbo coal gasification experimental plant for a CO₂-free hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 9836-9844.
- S. S. Tamhankar, M. Bagajewicz, G. R. Gavalas, P. K. Sharma, M. Flytzani-Stephanopoulos (1986). *Mixed oxide sorbents for high-temperature removal of hydrogen sulphide*. Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development 25 (1986) 429-437.