



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero delle Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

## Produzione di energia elettrica e idrogeno

*P.Miraglia, D.Multineddu, G.Cali, F.Tedde*



Report RdS/2012/223

## PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA E IDROGENO

P.Miraglia, D.Multineddu, G.Cali, F.Tedde

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>

Responsabile del Progetto: Ing. Stefano Giammartini, ENEA

## Indice

<b>Sommario</b> .....	<b>4</b>
<b>Introduzione</b> .....	<b>5</b>
<b>1. Configurazione impiantistica</b> .....	<b>6</b>
<i>Sezione di produzione di energia elettrica</i> .....	7
<i>Linea di trattamento del gas ad alte temperature e produzione di idrogeno</i> .....	7
<i>Sezione di CO-shift</i> .....	8
<i>Sezione di assorbimento dell'anidride carbonica</i> .....	9
<i>Sezione di purificazione dell'idrogeno</i> .....	10
<i>Principali apparecchiature ausiliarie</i> .....	11
<i>Sistema di campionamento e analisi</i> .....	12
<b>2. Principali interventi apportati all'impianto nel corso del progetto</b> .....	<b>14</b>
<i>Linea di produzione energia elettrica</i> .....	14
<i>Linea di trattamento a caldo</i> .....	16
<b>3. Obiettivi della sperimentazione</b> .....	<b>17</b>
<i>Organizzazione della campagna sperimentale</i> .....	17
<i>Programmazione dei test sperimentali</i> .....	17
<b>4. Prestazioni dell'impianto</b> .....	<b>18</b>
<i>Linea di generazione di energia elettrica</i> .....	18
<i>Prestazioni dell'impianto in fase di produzione di idrogeno</i> .....	26
<b>5. Conclusioni</b> .....	<b>30</b>

## Sommario

Il presente documento riporta una sintesi dei principali risultati ottenuti nei test di gassificazione effettuati nel corso della campagna sperimentale sviluppata tra ottobre 2011 e agosto 2012 presso la piattaforma sperimentale di gassificazione Sotacarbo, finalizzati alla produzione di energia elettrica e al trattamento ad alte temperature del syngas con relativa produzione di idrogeno. Nel report sono riportate una sintetica descrizione dell'impianto e delle modifiche migliorative effettuate recentemente, la descrizione della campagna sperimentale coi risultati attesi e l'elaborazione dei dati con la descrizione dei risultati effettivamente ottenuti.

La sperimentazione è stata condotta dal novembre 2011 al settembre 2012, per un totale di 11 prove sperimentali e due test di funzionalità. L'impianto è stato alimentato con miscele di carboni con caratteristiche differenti - un carbone sudafricano, un carbone russo, una lignite dell'Alaska e il carbone Sulcis locale ad alto contenuto di zolfo- e con miscele di alcuni dei detti carboni e due biomasse legnose -un pellet di legno commerciale e un cippato di legno di origine forestale-.

Per la linea di produzione elettrica il syngas prodotto è inviato ad una di linea di pulizia a freddo e successivamente ad un motore a combustione interna. La linea di trattamento ad alte temperature è costituita da una desolforazione a caldo, da un reattore di CO-shift cui seguono un reattore di separazione di CO<sub>2</sub> e un sistema di separazione dell'azoto per l'arricchimento in idrogeno della corrente.

Durante la sperimentazione sono stati testate le modifiche impiantistiche apportate all'impianto: sono stati testati il gasometro collegato al motore a combustione interna; i nuovi sorbenti inseriti nei reattori di CO-shift e gli stacci molecolari inseriti nel sistema di PSA (Pressure Swing Adsorption).

Per la linea di produzione elettrica sono stati ottenuti risultati incoraggianti. L'elevata reattività di alcune miscele di alimentazione ha permesso di ottenere portate elevate di syngas associato ad un elevato potere calorifico e conseguentemente al motore di raggiungere il massimo carico col motore, pari a 24kW, condizioni di funzionamento non raggiunte nelle precedenti campagne. Il rendimento del motore è stato poi ulteriormente aumentato dalla stabilizzazione della portata e dalla eliminazione delle condense in seguito all'inserimento del gasometro.

Per la linea di trattamento a caldo si sono avute in generale buone prestazioni. Le efficienze di rimozione di COS e H<sub>2</sub>S si sono mantenute sui valori standard riscontrati nelle precedenti campagne sperimentali nonostante l'aumentato tenore di zolfo dovuto alla presenza di carbone Sulcis nell'alimentazione.

I nuovi sorbenti della CO-shift hanno permesso un arricchimento in CO<sub>2</sub> della corrente superiore alle precedenti campagne. Il reattore di PSA invece necessita di ulteriori regolazioni. Infatti nelle prove i cui dati sono risultati attendibili la purezza di idrogeno nella portata di syngas in uscita dal reattore ha avuto valori inferiore a quello atteso. Le prossime campagne sperimentali si concentreranno quindi sull'arricchimento in idrogeno.

## Introduzione

Nell'ambito del progetto CERSE di ricerca sul sistema elettrico, e in particolare nell'ambito di studio dei processi e tecnologie in impianti di produzione energetica da carbone, sulla piattaforma pilota di gassificazione Sotacarbo è stata condotta una campagna di sperimentazione.

La campagna è stata condotta dal novembre 2011 al settembre 2012. L'impianto è stato esercito in configurazione diversa a seconda dell'aspetto impiantistico che si dovesse approfondire. Il report che segue si concentra in particolar modo sulle sperimentazioni dedicate alla linea di produzione energia elettrica e alla linea di pulizia a caldo e produzione idrogeno e sui risultati ottenuti.

Il documento riporta una descrizione della piattaforma pilota Sotacarbo e delle modifiche impiantistiche recentemente apportate, la programmazione delle prove sperimentali con i risultati attesi, la conduzione delle stesse e i risultati ottenuti.

Per quanto concerne la linea di produzione elettrica, le prove sperimentali eseguite miravano ad una valutazione generale delle prestazioni del motore a combustione interna in termini di potenza elettrica generata al variare dell'alimentazione inviando al motore syngas proveniente dalla gassificazione di differenti miscele di carboni o miscele di carboni e biomasse legnose.

Per la linea di produzione idrogeno la sperimentazione mirava alla valutazione delle efficienze delle singole sezioni componenti la linea, anche in seguito alle modifiche impiantistiche effettuate.

## 1. Configurazione impiantistica

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 sviluppato una piattaforma sperimentale di gassificazione (figura 1.1) costituita da un impianto di taglia pilota di gassificazione in letto fisso up-draft, e dalla relativa linea per la depurazione e lo sfruttamento energetico del syngas.

L'impianto su scala pilota presenta la sezione di gassificazione e due differenti linee di trattamento del syngas, una operante a temperatura ambiente dedicata alla produzione di energia elettrica e una al trattamento del gas ad alte temperature e produzione di idrogeno.

L'impianto pilota è descritto nel dettaglio nel documento "Test sperimentali di gassificazione in letto up-draft presso la piattaforma pilota Sotacarbo" sviluppato nelle precedenti annualità dello stesso progetto di ricerca.

Con riferimento alla figura 1.1, 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 desolforazione a freddo, utilizzando una soluzione acquosa di soda; un precipitatore elettrostatico (ESP) per la rimozione delle polveri e del tar residui.

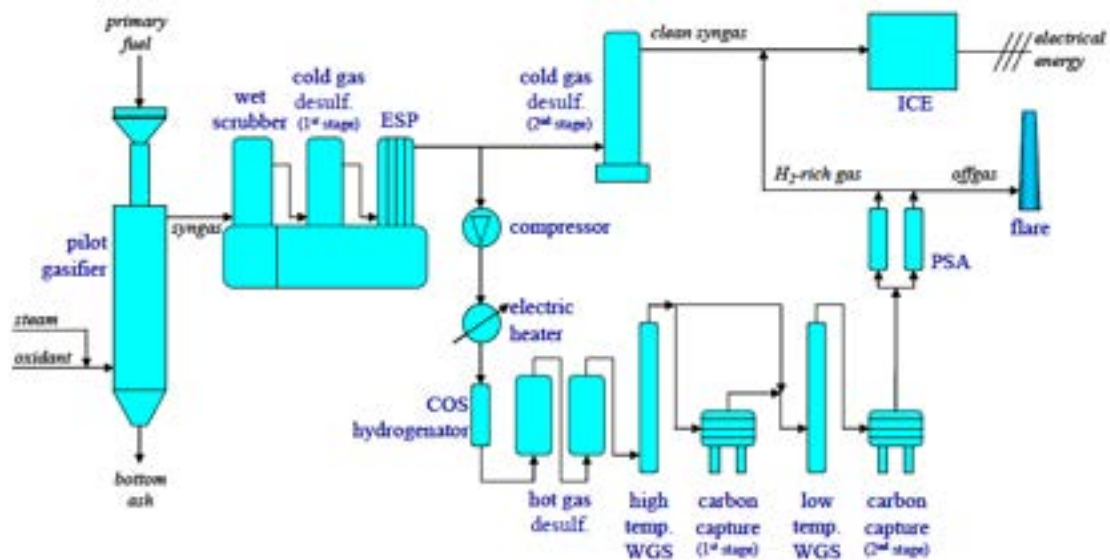


Figura 1.1. Schema di flusso semplificato dell'impianto pilota

A valle del precipitatore elettrostatico, nelle condizioni nominali di funzionamento, il syngas viene inviato a un secondo stadio di desolforazione a freddo, costituito da una colonna a riempimento che opera il lavaggio mediante una miscela di soda e ipoclorito di sodio in soluzione acquosa. Successivamente ad un motore a combustione interna della potenza nominale di circa 24 kW (elettrici) per la produzione di energia elettrica.

Una porzione del syngas, pari a circa 20-25 Nm<sup>3</sup>/h, può essere inviata alla linea di trattamento a caldo e produzione di idrogeno. In tale linea il gas è lievemente compresso, riscaldato fino a circa 350-400 °C e inviato in successione ad un sistema di desolforazione a caldo, a un sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO<sub>2</sub> e, infine, a una unità di purificazione dell'idrogeno.

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

### *Sezione di produzione di energia elettrica*

All'uscita del secondo stadio di desolfurazione a freddo, dopo aver attraversato un separatore ciclonico recentemente inserito nella linea per operare l'eliminazione di condense eventualmente formatesi, il syngas viene inviato a un motore a combustione interna Tessari (figura 1.2) della potenza nominale di 24 kW elettrici. Il syngas prodotto dal processo di gassificazione e preventivamente depurato può essere eventualmente arricchito con l'idrogeno prodotto nella linea di trattamento a caldo del syngas o da altro proveniente da stoccaggio in bombole mediante una linea dedicata.

Il motore a combustione interna è collegato a un elettrogeneratore e l'energia elettrica prodotta viene successivamente dissipata con un sistema di lampade a resistenza.



*Figura 1.2 Motore a combustione interna*

### *Linea di trattamento del gas ad alte temperature e produzione di idrogeno*

#### *Sezione di desolfurazione a caldo*

Una porzione del syngas prodotto (circa 20-25 Nm<sup>3</sup>/h) può essere inviato, mediante un compressore volumetrico a lobi, a uno scambiatore di calore a resistenza elettrica, che porta il syngas fino a una temperatura compresa tra 300 e 550 °C . Successivamente, il syngas viene inviato a un sistema di desolfurazione costituito da un reattore catalitico che opera l'idrogenazione del COS, che reagisce con parte dell'idrogeno presente nel gas dando luogo alla formazione di H<sub>2</sub>S, e due reattori a letto fisso in cui l'H<sub>2</sub>S viene adsorbito chimicamente su sorbenti solidi a base di ossido di zinco (ZnO). I due reattori (figura 1.3) sono collegati in serie: uno opera l'assorbimento vero e proprio e l'altro opera come "guardia", in configurazione lead-leg.



Figura 1.3. Sistema di desolforazione 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:



### Sezione di CO-shift

Il quantitativo di syngas con un contenuto di composti solforati inferiore ai 10 ppm in seguito al trattamento ad alta temperatura 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, circa il 50% del syngas inviato alla sezione a caldo viene refrigerato e inviato allo stadio intermedio di assorbimento della CO<sub>2</sub>, 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 CO<sub>2</sub>.

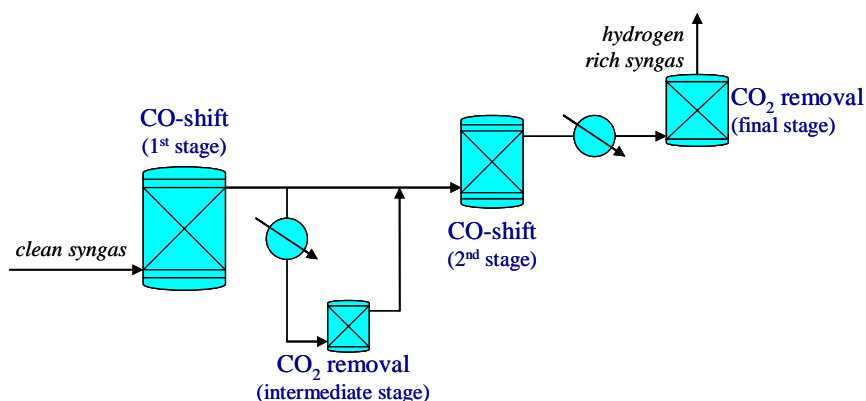


Figura 1.4. Schema di flusso del sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO<sub>2</sub>.



Il processo di CO-shift avviene all'interno di due reattori catalitici a letto fisso (figura 1.5), utilizzando catalizzatori non piroforici e operanti uno a circa 350-400°C e uno a temperatura più bassa, 250°C. In particolare, durante la campagna sperimentale a cui il presente documento fa riferimento, si è avuto modo di verificare la possibilità di utilizzare, nello stadio ad alta temperatura, dei catalizzatori commerciali a base di ossidi di ferro, rame e cromo; oltre all'azione del ferro, che costituisce l'agente catalizzatore principale, il rame funge da promotore di attività e selettività, mentre il cromo opera un'azione di stabilizzazione.



*Figura 1.5. Reattori di CO-shift ad alta e bassa temperatura.*

In generale con un rapporto molare vapore/CO in ingresso a ciascuno stadio pari a circa 2,5, il sistema a doppio stadio termico può consentire una conversione quasi completa -circa il 98,5%- del monossido di carbonio in idrogeno e CO<sub>2</sub>, secondo la reazione:



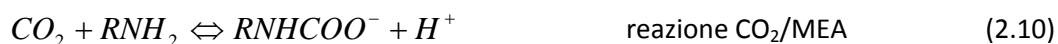
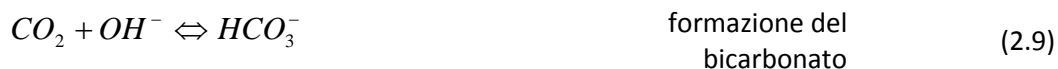
#### *Sezione di assorbimento dell'anidride carbonica*

La separazione della CO<sub>2</sub> dal syngas è basata su un processo di assorbimento mediante una soluzione acquosa di ammine, in particolare monoetanolamina (MEA), che ha luogo in due identici reattori avanzati a membrana idrofoba polimerica (figura 1.6) alla temperatura di circa 30 °C.



Figura 1.6. Reattori di assorbimento dell'anidride carbonica.

Nello specifico, 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 :



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

Per una descrizione più dettagliata di tale sistema e dei risultati conseguiti nel corso delle sperimentazioni si rimanda al documento "Sperimentazione dei processi di cattura della  $CO_2$  con ammine " (Ferrara et al., 2012) elaborato nell'ambito dello stesso progetto di ricerca.

### Sezione di purificazione dell'idrogeno

Per depurare l'idrogeno prodotto e poterlo utilizzare per l'arricchimento del syngas da inviare al motore, la linea è dotata di un processo PSA (Pressure Swing Adsorption) che purifica l'idrogeno contenuto nel syngas con l'ausilio di sorbenti solidi a base di zeoliti, che sono stati rinnovati all'inizio della campagna sperimentale.

Il sistema comprende due reattori identici (figura 1.7), operanti alternativamente in assorbimento e rigenerazione. 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 1.7. Il sistema PSA per la purificazione dell'idrogeno.*

Tipicamente tale sistema consente la purificazione dell'idrogeno fino a una purezza superiore al 97%. Tale valore, 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), è pienamente compatibile con l'utilizzo dell'idrogeno prodotto per l'arricchimento del syngas da inviare al motore.

### *Principali apparecchiature ausiliarie*

L'impianto è dotato di una caldaia per la produzione del vapore necessario al processo di CO-shift e di una torcia (figura 1.8) 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 1.8. La torcia pilota.*

È presente inoltre un sistema di stoccaggio temporaneo dei reflui derivanti dai processi di lavaggio a freddo 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.

### *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 Agilent 3000 (figura 1.9), collegato a un pannello collettore 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  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  e  $\text{C}_3\text{H}_8$



*Figura 1.9. Gas cromatografo portatile per la misura della composizione del syngas.*

È presente inoltre un sistema di campionamento e analisi dedicato che consente di determinare la concentrazione dei composti organici pesanti (TAR) presenti nel syngas.

Per la descrizione del sistema complessivo di campionamento e del suo funzionamento, si rimanda al documento "Caratterizzazione dei sistemi di campionamento e analisi del syngas", sviluppato nell'ambito del presente progetto di ricerca.

## 2. Principali interventi apportati all'impianto nel corso del progetto

Per effettuare le prove sperimentali necessarie per la messa a punto dei processi di trattamento del syngas per la produzione di idrogeno ed energia elettrica, è stata apportata una serie di modifiche all'impianto, riguardante, in particolare, i seguenti aspetti.

Linea di produzione energia elettrica:

- modifica della linea di alimentazione del syngas al motore;
- inserimento del gasometro

Linea di trattamento a caldo

- Sostituzione dei filtri molecolari del PSA;
- Inserimento nuovo compressore CY001

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 "Modifiche e migliorie degli impianti per la gassificazione del carbone", sviluppato nell'ambito del presente progetto.

### *Linea di produzione energia elettrica*

#### *Modifica della linea di alimentazione del syngas al motore*

Per annullare il fenomeno della formazione di condense sulla linea di alimentazione del syngas (e di arricchimento dello stesso in idrogeno) al motore, a causa del quale si è riscontrato un malfunzionamento dello stesso per via del deperimento della valvola di regolazione di pressione del gas in ingresso, si è provveduto a inserire un separatore ciclonico che, oltre alle condense, rimuove anche le sospensioni presenti nella corrente gassosa.

#### *Inserimento del gasometro*

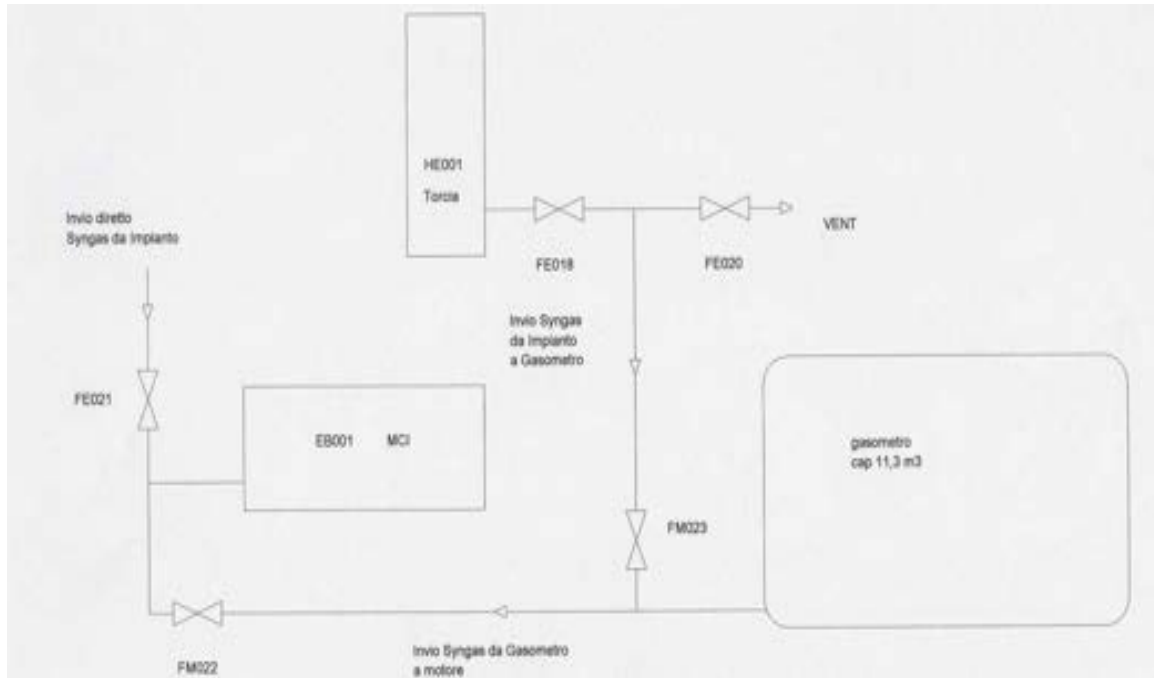
Durante la precedente campagna sperimentale il motore a combustione interna aveva mostrato diverse problematiche, ossia:

- necessità di regolare la centralina che gestisce il motore dal punto di vista elettronico;
- difficoltà nel mantenere costante la potenza elettrica prodotta dal motore a combustione interna, al variare del potere calorifico e della portata del syngas;
- formazione di condense che possono compromettere la funzionalità del motore.

I problemi di regolazione della centralina sono stati risolti registrando le regolazioni elettroniche del motore e modificando il dosaggio dell'aria di combustione.

I problemi di variabilità del carico e formazione delle condense sono stati risolti con l'inserimento di un gasometro. Questo svolge la funzione di polmone di accumulo di syngas, permettendo così al motore di non risentire della variabilità del potere calorifico e della portata del syngas. Tramite una soffiante mantiene costante la pressione al motore e inoltre possiede un sistema di eliminazione delle condense presenti nel syngas e pericolose per il funzionamento del motore.

Il gasometro è composto da una doppia membrana: nella prima è presente aria spinta da una soffiante che mantiene in pressione una seconda camera interna dove entra il syngas in pressione. La camera che contiene il syngas aumenta di volume mentre si riempie spingendo l'aria verso l'esterno e formando così un polmone di riserva di syngas stesso.



*Fig. 2.1 Schema di inserimento del gasometro nell'impianto pilota*



*Fig. 2.2 Gasometro nell'impianto pilota*

## *Linea di trattamento a caldo*

### *Sostituzione filtri molecolari PSA*

I dati rilevati durante le campagne di sperimentazione relative al progetto CERSE III sulla sezione di trattamento a caldo, e in particolare del sistema di purificazione dell'idrogeno, hanno evidenziato una sostanziale diminuzione di efficienza di rimozione dell'azoto operata dal sistema PSA: questi sono passati da valori iniziale di 90-97% ad un valore di circa 50% delle ultime prove del CERSE III.

Per determinare la causa del deterioramento delle prestazioni si è provveduto quindi a svolgere una manutenzione generale di tutti i sistemi collegati, quali software di gestione del sistema e quadro di comando; elettrovalvole; manometri e valvole di sicurezza; filtri posti in ingresso alle colonne con relativa pulizia dei condotti.

Avendo appurato il buono stato delle sovracitate apparecchiature è stata valutata la necessità di sostituire i filtri molecolari posti nelle colonne di adsorbimento del PSA.

Sono stati, quindi, acquistati ed inseriti 100 kg di pellets di Zeoliti (sodium alumina-silicate) completi di filtri (uno in fibra di cocco ed uno in fibra di feltro per ciascuna colonna) nella colonna PSA.

### *Inserimento nuovo compressore CY001*

I test sperimentali effettuati sulla linea di trattamento a caldo del syngas hanno evidenziato l'incompatibilità del compressore CY001, inizialmente installato nell'impianto pilota (di tipo rotativo con rotore eccentrico a palette), con le esigenze specifiche di funzionamento. In particolare, la presenza di elevate quantità di olio lubrificante nel syngas in uscita dal compressore ha dato luogo a sporcamento delle apparecchiature poste a valle, e sovrappressione nelle linee syngas. Per ovviare a tali problematiche, nell'ambito del progetto CERSE III, è stato acquistato un compressore più adatto alle esigenze sperimentali che è stato testato nel corso della presente campagna sperimentale. La nuova apparecchiatura è una soffiante a lobi rotanti:

Nell'ambito del progetto si è provveduto ad effettuare:

- montaggio meccanico del compressore;
- collegamento elettrico del compressore e dell'inverter;
- implementazione del blocco di regolazione del compressore nel SRC dell'impianto pilota.

Il montaggio ha tenuto conto delle particolari esigenze del compressore, al quale risulta particolarmente dannosa l'eventuale formazione e deposito di condense tra statore e rotore.

I test sperimentali effettuati sulla sezione di trattamento a caldo hanno evidenziato un funzionamento stabile del compressore, sia in termini di portata elaborata, sia in termini di pressioni rilevate lungo le linee syngas. Risulta, inoltre, completamente risolto il problema della presenza di olio lubrificante nel syngas.



### 3. Obiettivi della sperimentazione

L'intera campagna sperimentale mirava a determinare le condizioni ottimali di funzionamento delle singole apparecchiature e la valutazione delle prestazioni del sistema nel complesso. 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.

#### *Produzione di energia elettrica*

Per quanto concerne il motore, le prove sperimentali eseguite hanno consentito di fare una valutazione generale delle prestazioni del motore a combustione interna in termini di potenza elettrica generata al variare dell'alimentazione, in particolare si è proceduto a inviare al motore syngas proveniente dalla gassificazione di differenti combustibili solidi: carbone sudafricano, miscela di carbone sudafricano e Sulcis, miscela di carbone e biomasse.

#### *Produzione di idrogeno*

Le prove sperimentali eseguite sono state programmate per valutare l'efficienza delle singole sezioni componenti la linea a caldo, nello specifico la sezione di desolforazione a caldo; efficacia dei catalizzatori a base di ossidi di ferro, rame e cromo posti nel reattore di CO-shift ad alta temperatura; prestazioni del sistema integrato di CO-shift e assorbimento dell'anidride carbonica.

#### *Organizzazione della campagna sperimentale*

La campagna sperimentale oggetto del presente studio è stata organizzata a partire dagli obiettivi da perseguire per le varie apparecchiature 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.

#### *Programmazione dei test sperimentali*

In particolare, la tabella 5.1 riporta una sintesi schematica delle prove sperimentali finora effettuate e delle sezioni impiantistiche volta per volta interessate.

Tabella 3.1. Organizzazione dei test sperimentali

<i>Data</i>	<i>Obiettivo principale della prova</i>	<i>Combustibile impiegato</i>
14/12/2011	Produzione di energia elettrica	70% carbone sudafricano + 30% pellet legno
02/02/2012	Produzione di energia elettrica	Carbone Usibelli (Alaska)
05/04/2012	Produzione di energia elettrica	90% carbone Usibelli + 10% carbone Sulcis
03/05/2012	Produzione di energia elettrica	Carbone russo
31/05/2012	Produzione di energia elettrica	90% carbone Usibelli + 10% carbone Sulcis
07/06/2012	Produzione di energia elettrica	95% carbone Usibelli + 5% carbone Sulcis
14/06/2012	Produzione di idrogeno	95% carbone russo + 5% carbone Sulcis
28/06/2012	Produzione di idrogeno	95% carbone russo + 5% carbone Sulcis
05/07/2012	Produzione di idrogeno	80% carbone sudafricano + 20% pellet di legno
19/07/2012	Produzione di energia elettrica	60% carbone russo + 40% carbone Sulcis
02/08/2012	Produzione di energia elettrica	60% carbone russo + 40% carbone Sulcis

## 4. Prestazioni dell'impianto

### *Linea di generazione di energia elettrica*

Complessivamente, la linea di produzione di energia elettrica è stata testata nel corso di 6 prove sperimentali, la prima delle quali solo preliminare, per la valutazione della funzionalità dell'impianto. Di seguito sono riportate le prestazioni del solo motore a combustione interna. Le prestazioni della linea di lavaggio gas sono descritte nel report "Sperimentazione sistemi di pulizia e trattamento syngas" redatto nell'ambito del medesimo progetto.

Il motore a combustione interna è stato utilizzato complessivamente per circa 13 ore. Il carico massimo nominale (24 kW) è stato raggiunto nella prova del 07/06/2012 per un periodo continuativo di 2 ore.

Nel corso delle prove oggetto del presente lavoro è stato possibile mantenere il motore acceso, con un carico tipicamente compreso tra 6 e 18 kW.

Non è stata evidenziata nessuna particolare differenza nelle prestazioni erogate dal motore al variare della tipologia del syngas di alimentazione, nonostante i combustibili di origine, e di conseguenza le miscele utilizzate, siano caratterizzati da valori di potere calorifico diversi, soprattutto per quanto riguarda le miscele di carbone e biomasse.

Durante le vari prove sono stati utilizzati miscele di carbone Alaska, Russo e Sulcis.

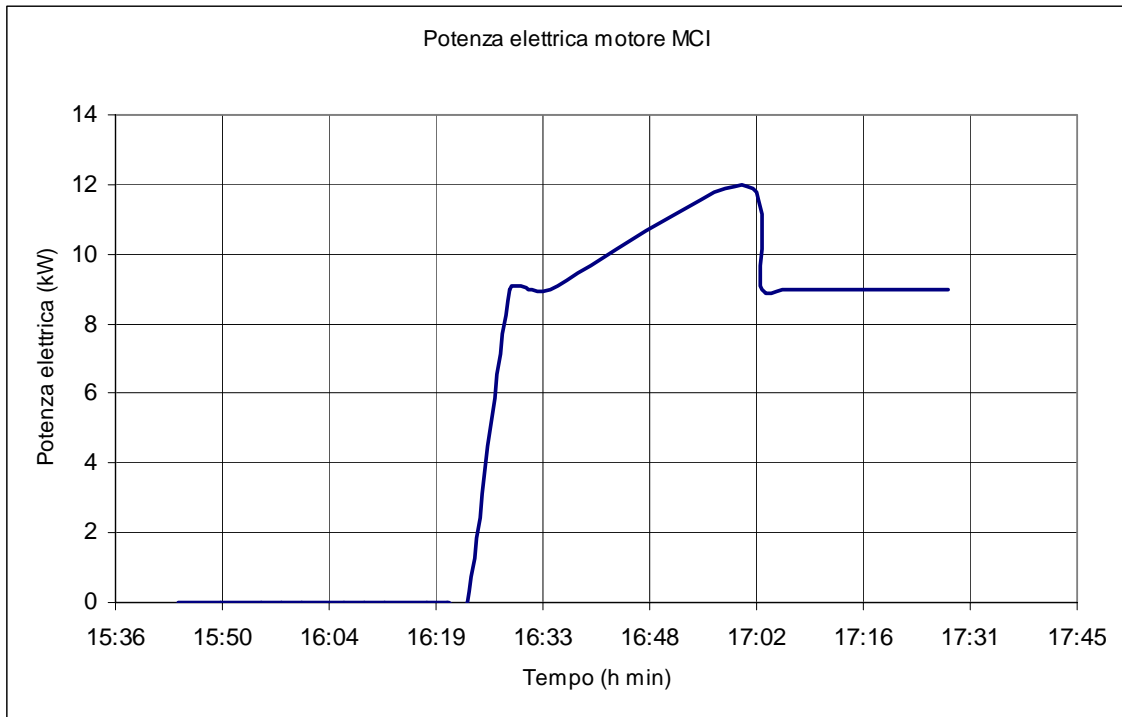
Nella tabella 6.1 sono riportate le composizioni dei combustibili durante le varie prove.

*Tabella 4.1 composizione combustibili di alimentazione*

Prova	Combustibile	
14/12/2011	Alaska 70%	Biomasse 30%
02/02/2012	Alaska 100%	
05/04/2012	Alaska 90%	Sulcis 10%
03/05/2012	Russo 100%	
07/06/2012	Alaska 95%	Sulcis 5%
20/06/2012	Russo 95%	Sulcis 5%
19/07/2012	Russo 60%	Sulcis 40%
02/08/2012	Russo 60%	Sulcis 40%

*Avviamento del 14/12/2012*

Durante la prova il motore ha prodotto una potenza elettrica costante pari a 9 kW con punte fino a 12 kW. Il syngas ha riportato concentrazioni in volume di H<sub>2</sub> e CO dell'ordine del 20% mentre la portata si è attestata su un valore di 56,75 m<sup>3</sup>/h con un potere calorifico pari a 5,39 MJ/m<sup>3</sup>.



*Figura 4.1. produzione di energia elettrica nell'avviamento del 14/12/2012*

Avviamento del 02/02/2012

Durante la prova è stato possibile avviare l'unità MCI. La prova di accensione è stato condotto dapprima senza alcun carico collegato, successivamente con carichi differenti (3-6-9-12 kW). Il massimo carico è stato tenuto per alcuni minuti alle 17:00 e alle 18:45.

Il potere calorifico medio del syngas è risultato pari a 4,5 MJ/m<sup>3</sup> e la portata pari a 31,51 m<sup>3</sup>/h.

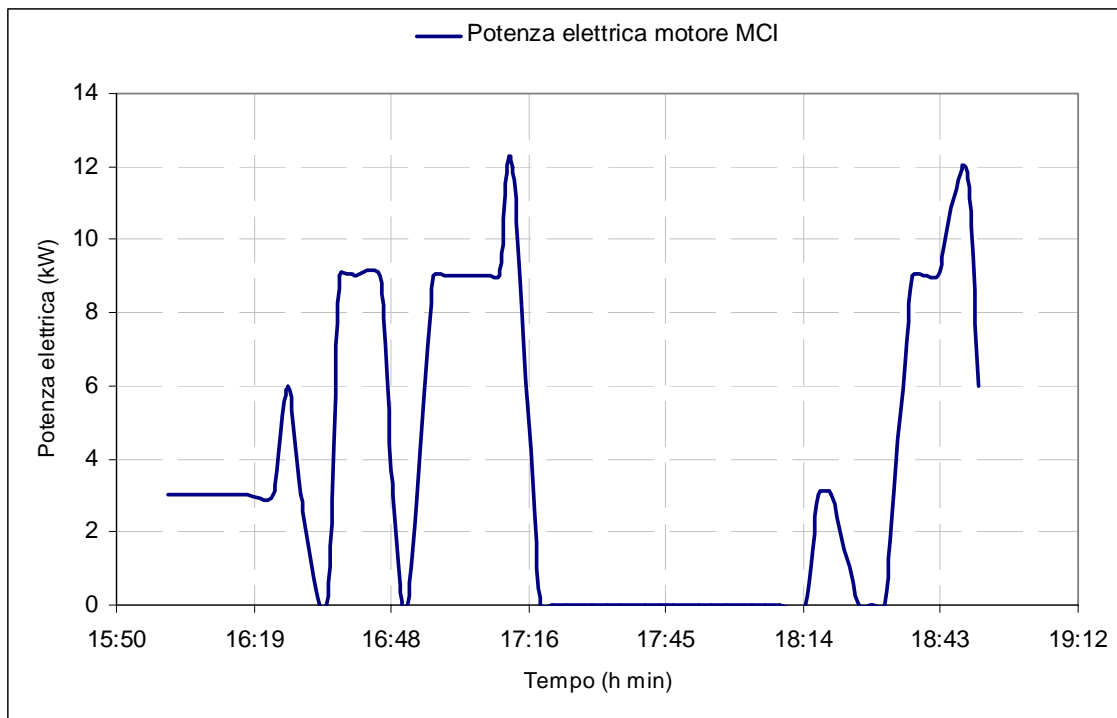
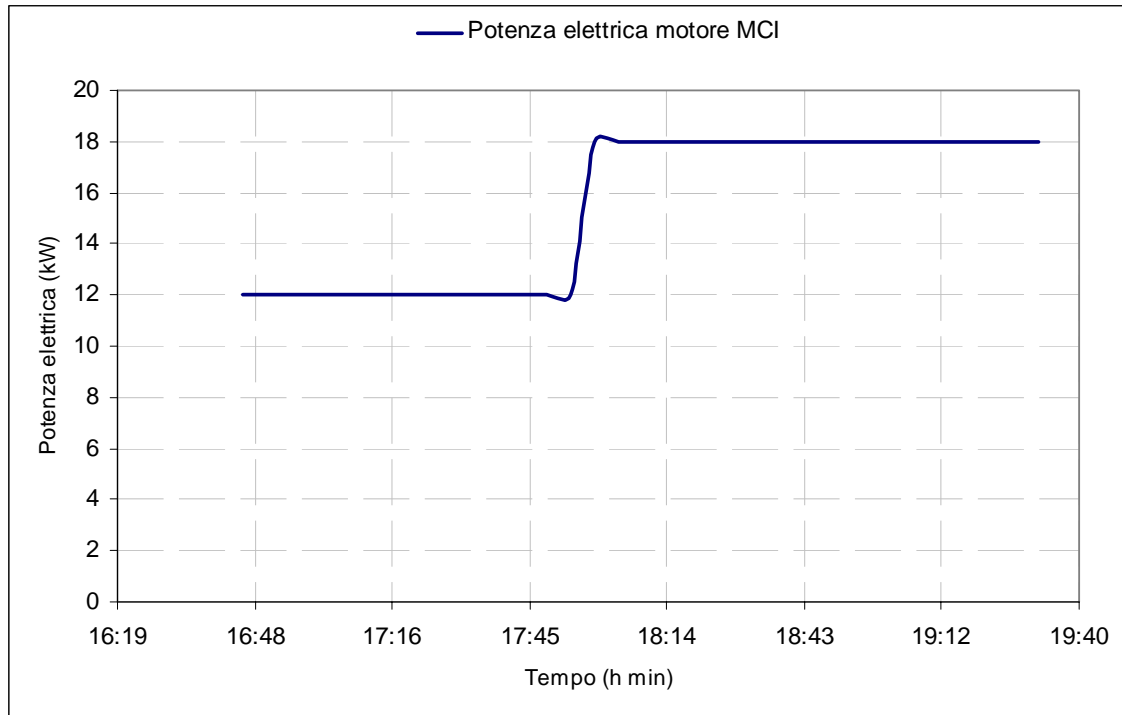


Figura 4.2. produzione di energia elettrica nell'avviamento del 02/02/2012

*Avviamento del 05/04/2012*

Il motore ha funzionato dalle 16:30 alle 19:30 con un carico massimo di 18 kW tale valore è stato mantenuto per 1 ora e mezzo, tale valore non era stato mai raggiunto prima e si può imputare all'aumento di reattività che si è avuto grazie anche alla composizione del combustibile dato da carbone Alaska al 90 % e carbone Sulcis al 10%. Durante la prova si sono ottenuti degli ottimali valori del Syngas con un potere calorifico medio pari a 5,35 MJ /m<sup>3</sup> e una portata media di 63,02 m<sup>3</sup>/h



*Figura 4.3. produzione di energia elettrica nell'avviamento del 05/04/2012*

*Avviamento del 03/05/2012*

Durante tale non è stato possibile avviare il motore per motivi di legati al scarsa qualità del Syngas (basse concentrazioni di H<sub>2</sub> e CO) pur avendo un syngas con potere calorifico medio pari a 4,23 MJ/m<sup>3</sup> e portata media di 40,25 m<sup>3</sup>/h.

*Avviamento del 07/06/2012*

Il motore ha funzionato in totale per 2h e 15 min. Per più di 2 ore ha mantenuto un carico di 24 Kw, carico massimo mai raggiunto. Tali prestazioni sono state possibili grazie al fatto che la portata media del Syngas ha raggiunto un valore pari 88,29 m<sup>3</sup>/h e il valore del potere calorifico è stato pari a 5,70 MJ/m<sup>3</sup> con una concentrazione di H<sub>2</sub> pari al 18,26% e di CO pari al 23,98%. Inoltre la composizione era fatta con carbone Alaska al 95% e carbone sulcis al 5%.

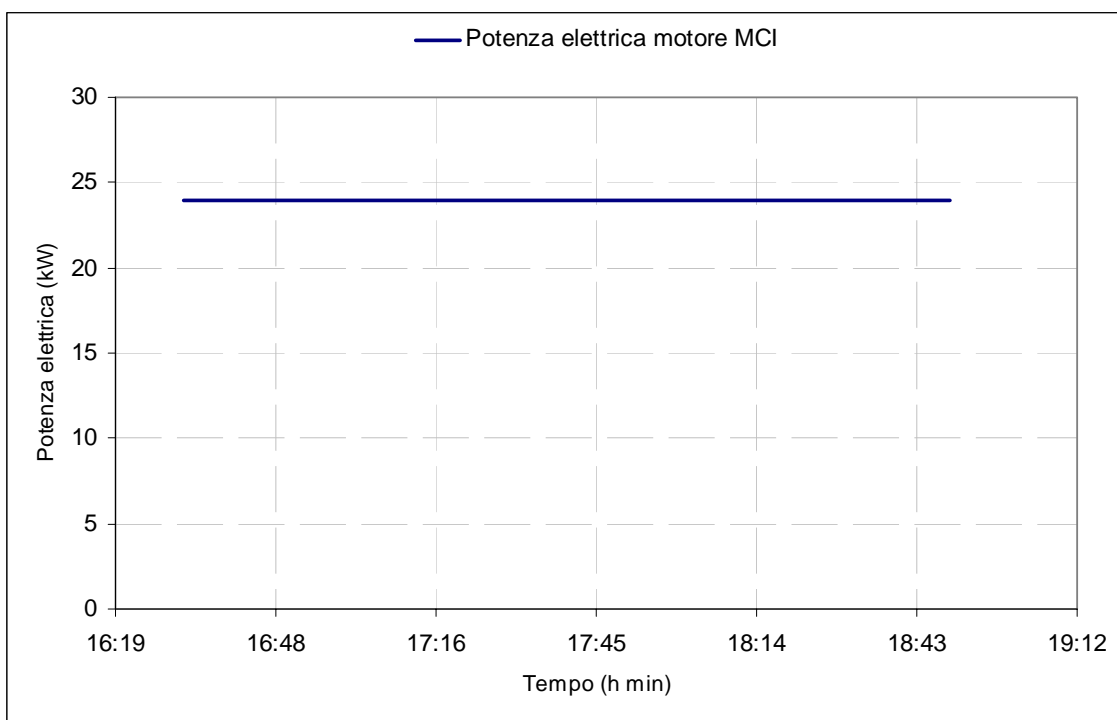
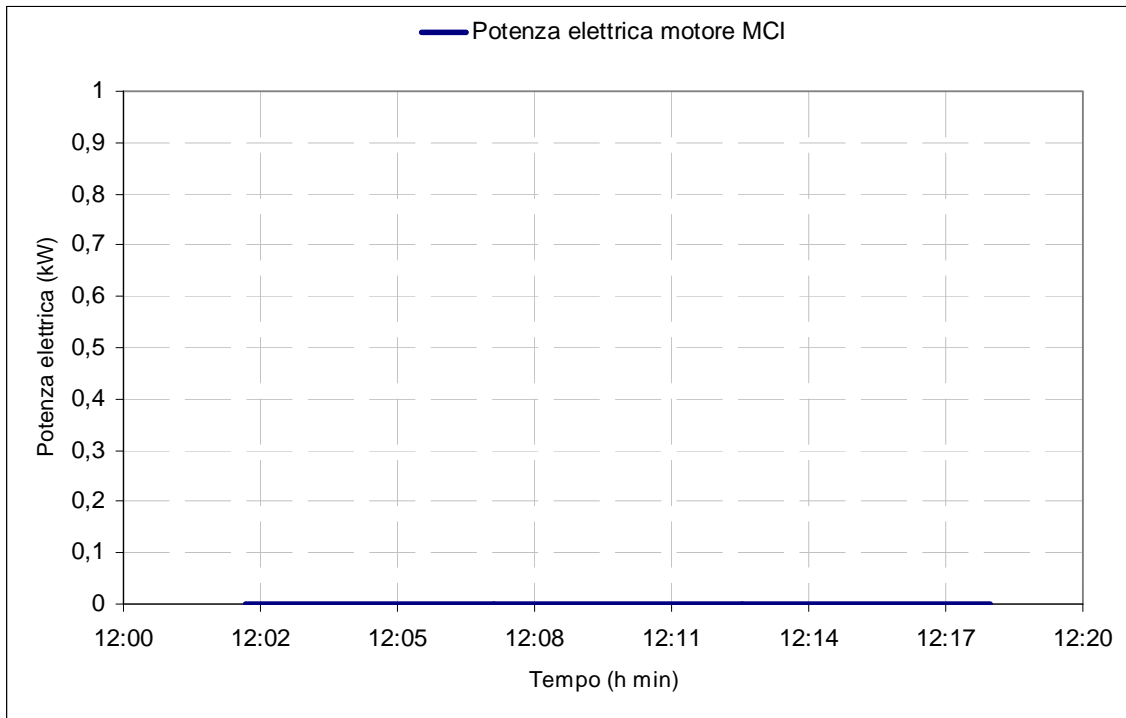


Figura 4.4. produzione di energia elettrica nell'avviamento del 07/06/2012

*Avviamento del 20-21/06/2012*

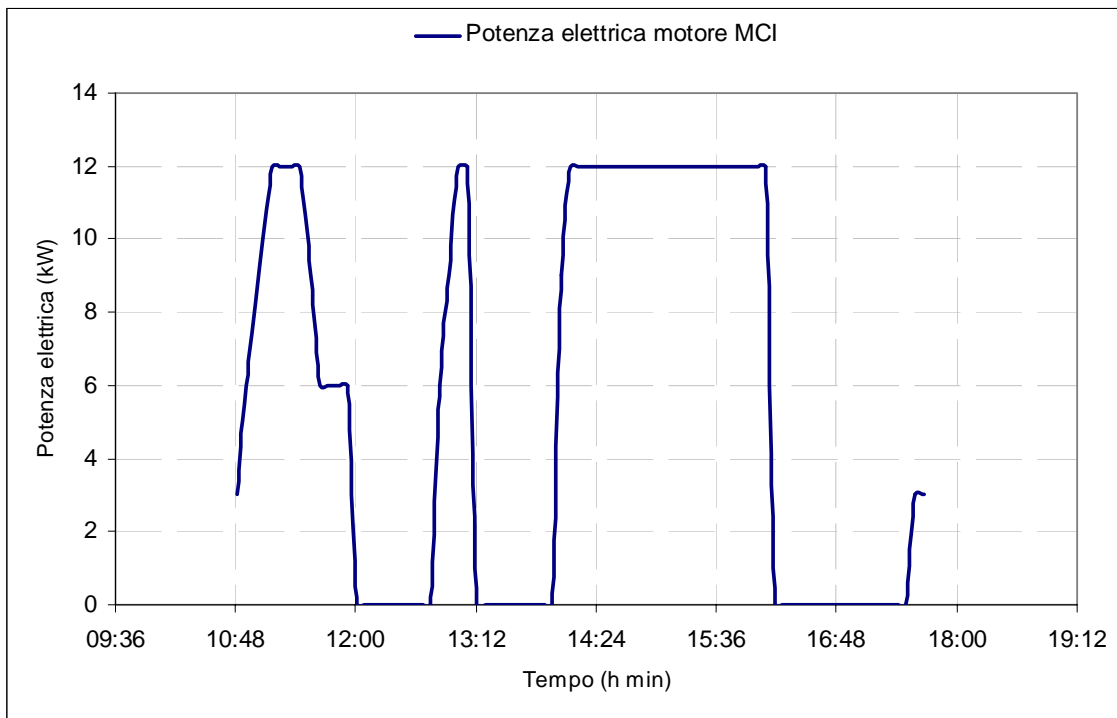
Non è stato possibile accendere il motore a causa dello scarso potere calorifico del syngas prodotto per le future sperimentazioni sarà necessario aumentare la quantità di Sulcis mescolata al fine di migliorare la qualità del syngas. Infatti pur avendo una discreta portata di Syngas ( $49,57\text{m}^3/\text{h}$ ) il valore del potere calorifico si è attestato a  $3,6\text{ MJ}/\text{m}^3$ , il più basso di tutte le prove prese in considerazione. Inoltre le concentrazioni di  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  sono risultate pari rispettivamente a 16,36% e 13,88%. Tale prova aveva la durata di 36 ore.



*Figura 4.5. produzione di energia elettrica nell'avviamento del 20/06/2012*

*Avviamento del 19-20/07/2012*

Durante tale prova il motore è stato acceso per un periodo complessivo di 7 ore delle 36 ore della durata complessiva della prova stessa. In questo periodo sono stati ottenuti valori variabili fino ad un massimo di 12 kW che sono stati mantenuti costanti dalle 14:00 alle 16.00 (20/07/2012) cioè per un intervallo di tempo di 2 ore. In tale prova le caratteristiche del syngas erano portata media 39,55 m<sup>3</sup>/h e potere calorifico medio 3,92 MJ/m<sup>3</sup>, mentre le concentrazioni di H<sub>2</sub> e CO erano entrambe a circa 16%. La composizione del combustibile era carbone Russo al 60% e carbone Sulcis al 40%.

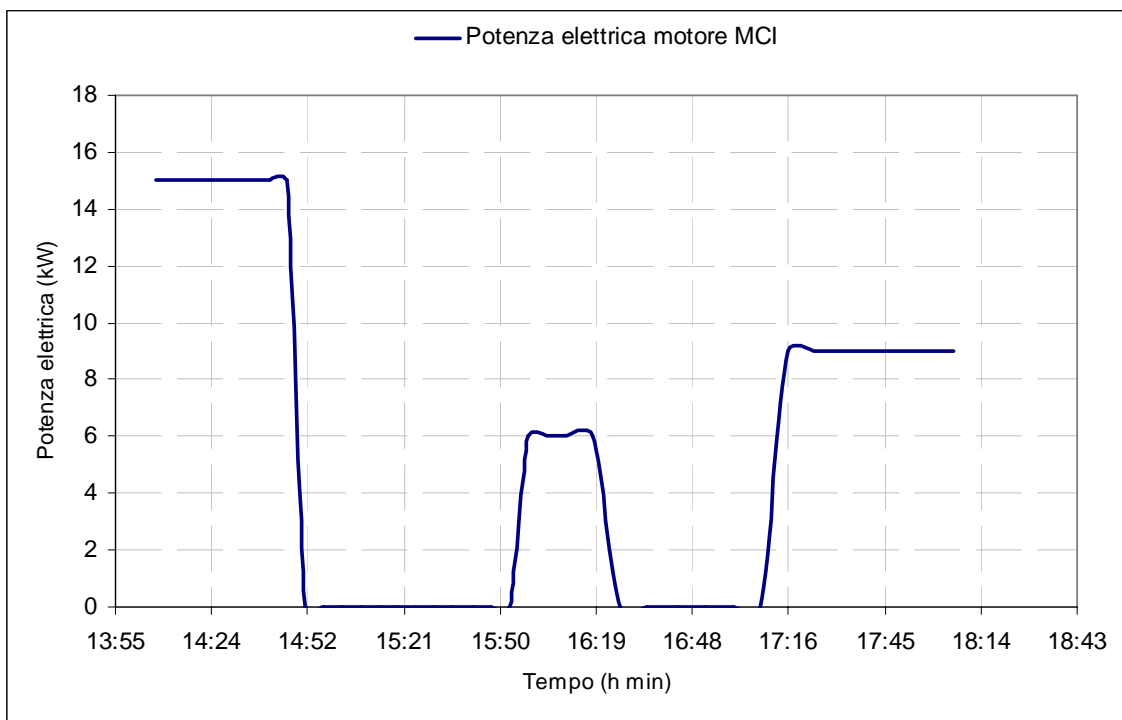


*Figura 4.6. produzione di energia elettrica nell'avviamento del 19/07/2012*



*Avviamento del 02/08/2012*

Durante tale prova il motore è stato acceso per un periodo complessivo di 2 ore e mezzo. In questo periodo sono stati ottenuti valori costanti di 12kW , 6 kW e 9 kW come si può notare dalla seguente figura della potenza elettrica generata dal motore. Negli intervalli di tali periodi il motore è stato spento per permettere il riempimento del gasometro. Infatti a differenza delle altre prove il motore non è stato alimentato direttamente dall'impianto ma tramite appunto la riserva di Syngas contenuta nel gasometro stesso. Ciò ha permesso di ottenere valori di potenza costanti durante il funzionamento del motore in quanto non soggetto alle variazioni imposte da un collegamento diretto all'impianto. Anche in questa prova la composizione del combustibile era carbone Russo al 60% e carbone Sulcis al 40% come nella precedente prova.



*Figura 4.7. produzione di energia elettrica nell'avviamento del 02/08/2012*

## *Prestazioni dell'impianto in fase di produzione di idrogeno*

La linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno nello svolgimento della campagna sperimentale a cui il presente documento si riferisce, è stata testata nel corso di tre prove, per un totale di circa 24 ore complessive, con l'aggiunta di una prova di funzionalità. La sperimentazione ha interessato rispettivamente: desolforazione a caldo, 24 ore; CO-shift e primo SAC, 18 ore; PSA, 12 ore complessive. I tre test sperimentali sono stati eseguiti con syngas derivante dal processo di gassificazione con aria rispettivamente di: miscela al 95% di carbone russo e 5% di carbone Sulcis per le prime due prove; miscela di carbone sudafricano all' 80% in volume con 20% di pellet. La portata di syngas inviata alla sezione di trattamento ad alta temperatura è stata tipicamente pari a circa 18-20 Nm<sup>3</sup>/h.

Le prove sperimentali eseguite hanno interessato l'intera linea di trattamento, compreso il separatore di idrogeno: a causa però di alcuni malfunzionamenti delle prese di campionamento della prova del 14/06 non è stato possibile rilevare i dati delle linee di CO-shift e di arricchimento idrogeno.

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.

Per la valutazione delle efficienze si è fatta l'ipotesi che le correnti in ingresso e uscita non differiscano di molto e sia possibile considerare invariate le portate al netto della corrente considerata e effettuare il calcolo sulle percentuali volumetriche.

### *Processo di desolforazione a caldo del syngas*

In generale, il processo di rimozione dal syngas dei composti dello zolfo (principalmente idrogeno solforato, H<sub>2</sub>S, e solfuro di carbonile, COS), operante a circa 350-400 °C, consente di ridurre la concentrazione fino a valori massimi di circa 10 ppm in volume, anche con combustibili ad alto tenore di zolfo quali il carbone Sulcis. Già durante i test sperimentali condotti in precedenza sull'impianto, la sezione di desolforazione a caldo ha permesso di ottenere una efficienza di rimozione superiore al 99%.

Durante la prima prova le efficienze di rimozione di COS e H<sub>2</sub>S si sono mantenute sui valori standard riscontrati nelle precedenti campagne sperimentali, intorno al 90%, nonostante l'aumentato tenore di zolfo dovuto al 5% in volume di Carbone Sulcis presente nell'alimentazione.

Durante le prove successive le efficienze di rimozione sono partite da valori più bassi, intorno al 40% e sono andate crescendo: durante la prova sono stati raggiunti valori molto alti, fino al 99% di efficienza ma solo dopo alcune ore di funzionamento e di flussaggio del syngas all'interno del reattore già in temperatura. La media globale della prestazione risulta così abbassata rispetto ad altre campagne sperimentali, rispettivamente 65% per H<sub>2</sub>S e 55% per il COS. Si fa notare però che i valori attesi di efficienza di rimozione una volta raggiunti si sono mantenuti costanti fino al termine della prova, ad indicare una probabile necessità di adattamento o di attivazione dei siti del sorbente alla corrente di syngas.

L'andamento delle efficienze si è mostrato uguale nelle diverse prove, il che esclude fra le cause l'esaurimento del sorbente, poiché nel caso si avrebbero avute rimozioni basse da un certo punto in poi senza più valori alti. Si è riscontrato poi che il gradiente di rimozione è legato dalla temperatura interna del reattore: a temperature molto differenti hanno infatti corrisposto efficienze di rimozione simili. Sulla base di tali osservazioni si sono formulate ipotesi diverse che potessero spiegare il funzionamento del sorbente e che andranno verificate nelle successive campagne sperimentali, tra cui l'invecchiamento del sorbente o l'occupazione dei siti di adsorbimento da parte di specie differenti, per la rimozione dei quali sia stato necessario un lungo flussaggio del sorbente alla corrente gassosa da desolfurare per ripristinare la totale capacità adsorbente.

Nel grafico di seguito riportato sono evidenziate le temperature raggiunte nella zona interna del reattore di desolforazione: si può notare che c'è stato un complessivo aumento delle temperature di esercizio.

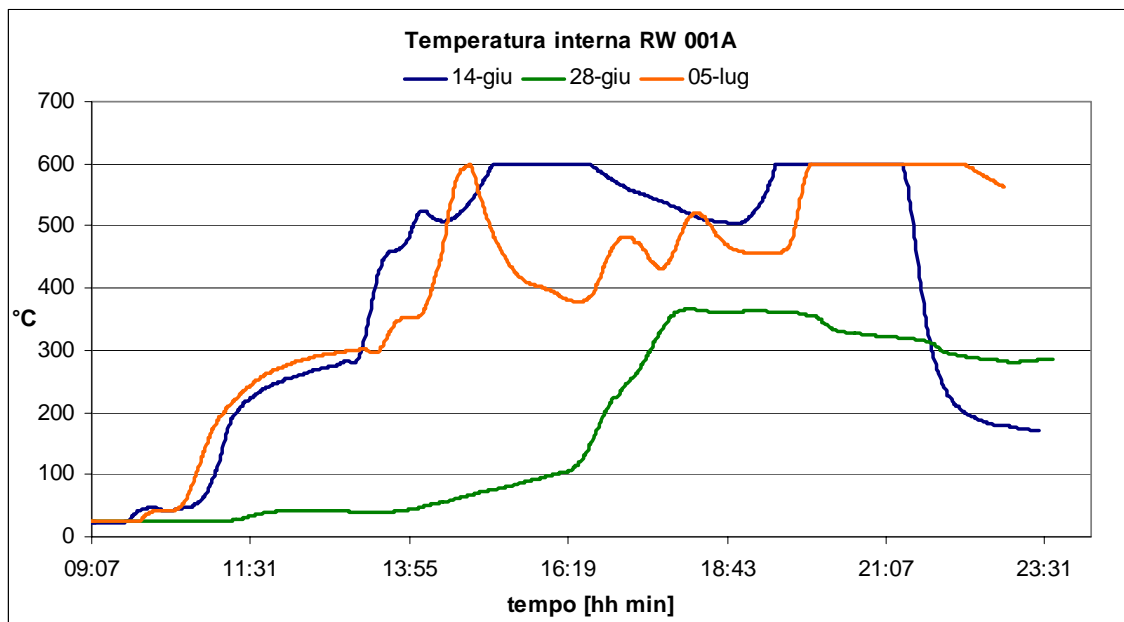


Figura 4.8 Temperatura interna reattore desolforazione a caldo

#### 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, da specifica di progetto, con catalizzatori non piroforici a base di metalli nobili (platino). Durante le prove in esame è stato utilizzato solo il reattore di alta temperatura dove, in seguito all'inserimento dei nuovi catalizzatori, è stato possibile raggiungere la temperatura di circa 300°C all'interno del reattore. All'interno del reattore si è avuto un progressivo aumento del tenore di conversione della CO in CO<sub>2</sub>: nella corrente in uscita si è riscontrato un arricchimento in CO<sub>2</sub> medio nelle prove considerate pari a 6 punti percentuali.

#### Processo di assorbimento della CO<sub>2</sub>

Per una descrizione più dettagliata di tale sistema e dei risultati conseguiti nel corso delle sperimentazioni si rimanda al documento "Sperimentazione dei processi di cattura della CO<sub>2</sub> con ammine" elaborato nell'ambito dello stesso 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% in volume. Nel valutare l'efficienza della sezione, occorre considerare che a differenza delle sezioni di impianto sopra considerate, nella sezione di PSA i volumi di syngas in ingresso e in uscita sono molto differenti e non è più valida l'assunzione di considerare costante il flusso. Per valutare la prestazione della sezione si considera quindi la purezza media di H<sub>2</sub> ottenuta.

Nelle prove i cui dati sono risultati attendibili la purezza di H<sub>2</sub> nella portata di syngas in uscita dal PSA ha avuto valori di picco pari al 55% in volume. Tale valore è molto inferiore a quello atteso, dato che conferma come nonostante la sostituzione dei filtri molecolari, la sezione di purificazione idrogeno non funzioni in maniera corretta.

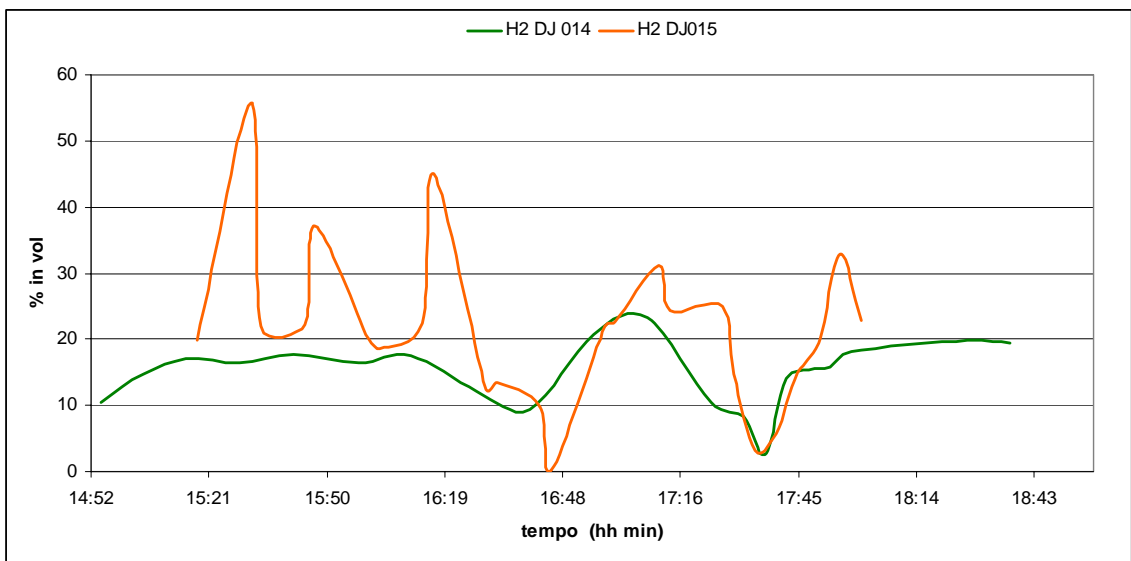


Figura 4.9 Concentrazione dell'H2 in uscita al PSA

Un altro malfunzionamento riscontrato nel PSA è stato la differenza fra le portate in ingresso e in uscita, come si vede dal grafico sotto riportato relativo alla prova del 05/07.

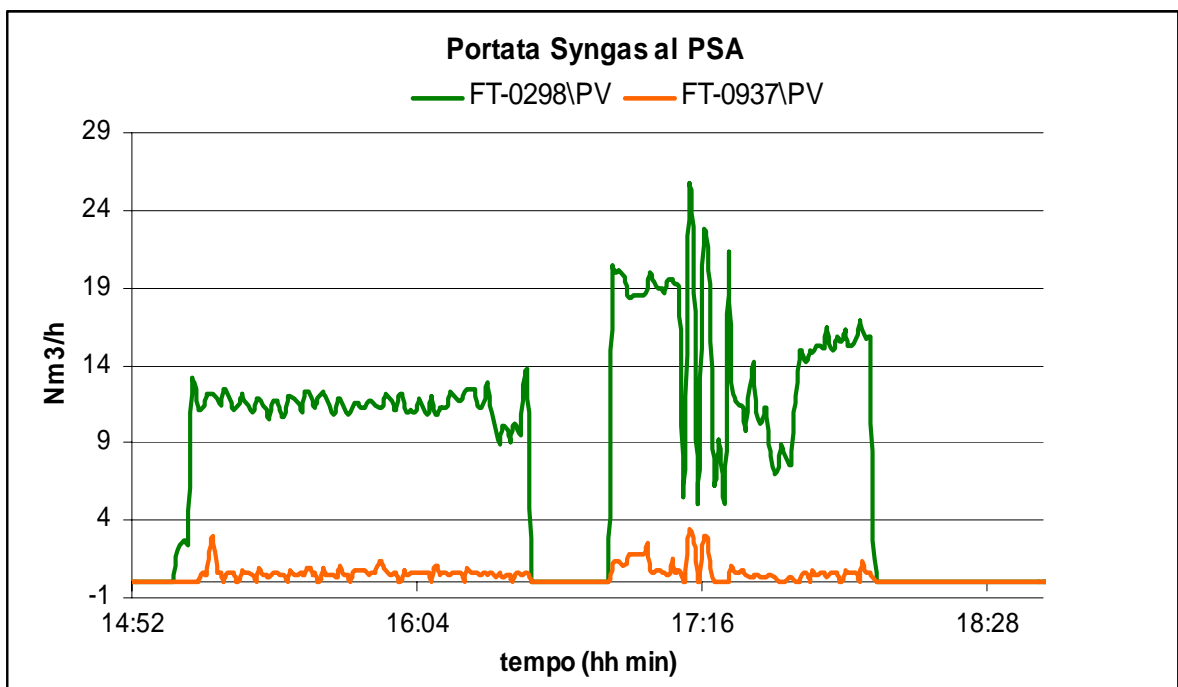


Figura 4.10 Portata di syngas in ingresso (FT 298) e in uscita (FT 937) al PSA

Senza che siano riscontrate perdite la portata di syngas subisce un brusco abbassamento arrivando a valori che sono al limite delle portate di gas necessarie al gascromatografo per produrre una lettura accurata della composizione.

Per cercare di risolvere tale malfunzionamento, sono state effettuate alcune prove con gas tecnici dedicati solo sulla sezione del PSA. Sono state collegate due bombole, azoto e idrogeno, con relativi riduttori di pressione, in ingresso al PSA tramite due rubinetti di regolazione del flusso, per simulare un flusso di syngas entrante, misto idrogeno e azoto. Anche durante la prova il misuratore di portata in uscita

al PSA non ha mostrato valori rilevabili e conseguentemente non è stato possibile rilevare dati attendibili di concentrazioni dell'idrogeno in uscita.



*Figura 4.11 Prova funzionamento PSA con gas tecnici*

## 5. Conclusioni

Questa sezione sintetizza i risultati complessivi del lavoro e riporta eventuali raccomandazioni per possibili ulteriori sviluppi della ricerca.

Le prestazioni della sezione di produzione di energia elettrica sono di seguito riassunte.

Tabella 5.1 prestazioni della sezione di produzione di energia elettrica

Prova	Rendimento motore	%vol H2	%vol CO	Potere calorifico Syngas	Portata Syngas
14/12/2011	0,11	21,28	19,72	5,39	56,76
02/02/2012	0,19	12,15	24,97	4,50	31,51
05/04/2012	0,28	15,22	25,72	5,35	63,02
03/05/2012	-	14,51	19,51	4,23	40,25
07/06/2012	0,19	18,26	23,98	5,70	88,29
20/06/2012	-	16,36	13,88	3,60	49,57
19/07/2012	0,17	16,77	16,35	3,92	39,55
02/08/2012	0,34	14,79	16,11	3,93	31,25

Come si può notare dai valori riportati nella prova del 07/06/2012 si sono ottenute le condizioni favorevoli per il funzionamento del motore a pieno carico in quanto la portata ha raggiunto un valore considerevole pari a circa 88 m<sup>3</sup>/h associato ad un elevato potere calorifico pari a 5,7 MJ/m<sup>3</sup> che hanno permesso di portare il motore al valore massimo di produzione di energia elettrica pari a 24 kW grazie alla reattività del carbone utilizzato (95% in vol. Alaska 5% Sulcis): tali condizioni di funzionamento non erano ancora state ottenute in precedenza. Anche durante la prova del 05/04/2012 in cui si è utilizzato lo stesso carbone al gassificatore si sono raggiunti i 18 kW si riscontrano valori elevati di portata (63 m<sup>3</sup>/h) e potere calorifico pari a 5,35 MJ/m<sup>3</sup>. Utilizzando come combustibile al gassificatore un mix di carbone Russo 60% in vol. e Sulcis 40% in vol. si è ottenuta una potenza media di 9-12 kW. Il gasometro è stato inserito e fatto funzionare solo nella prova del 02/08/2012, esso ha migliorato e stabilizzato il funzionamento del motore in termini di potenza erogata questo è dimostrato dal più elevato rendimento del motore rispetto alle precedenti prove.

Le prove sperimentali eseguite sono state programmate per valutare l'efficienza delle singole sezioni componenti la linea a caldo, nello specifico

la sezione di desolfurazione a caldo; efficacia dei catalizzatori a base di ossidi di ferro, rame e cromo posti nel reattore di CO-shift ad alta temperatura; prestazioni del sistema integrato di CO-shift e assorbimento dell'anidride carbonica.

Nel complesso si può dire che con le sperimentazioni sulla linea a caldo si è potuto ottenere buona parte dei risultati sperati. La sezione di desolfurazione ha avuto rendimenti alti, dal momento in cui si è permesso al reattore di acclimatarsi al flusso e la sezione di CO-shift e di separazione della CO<sub>2</sub> hanno mantenuto valori in linea con le scorse campagne sperimentali. Solo per il PSA occorrerà reiterare la sperimentazione e cercare di comprendere innanzitutto per risolvere definitivamente le problematiche legate alla perdita di pressione, cui è poi legata la raccolta dati.

## Sotacarbo SpA

La Società Sotacarbo - Società Tecnologie Avanzate Carbone- S.p.A. è stata costituita il 2 aprile 1987, in attuazione dell'art. 5 della legge 351/85 “norme per la riattivazione del bacino carbonifero del Sulcis”, con la finalità di sviluppare tecnologie innovative ed avanzate nell'utilizzazione del carbone attraverso la costituzione in Sardegna del Centro di Ricerche, la progettazione e la realizzazione di impianti dimostrativi sulla innovazione tecnologica nella utilizzazione del carbone, la realizzazione di impianti industriali per l'utilizzazione del carbone in alternativa alla combustione.

Le attività della Sotacarbo riguardano soprattutto:

- Sviluppare progetti di R&S e di ricerca applicata sulle nuove tecnologie di utilizzo del carbone, le così dette Clean Coal Technologies (CCTs)
- Operare come punto di riferimento a livello nazionale, per il coordinamento delle attività di R&S sul carbone a sostegno del sistema industriale italiano
- Promuovere e diffondere la conoscenza sulle CCTs, fornendo una corretta visione delle potenzialità del carbone nel panorama energetico italiano e non, con particolare riferimento alla sua compatibilità con l'ambiente
- Monitorare gli sviluppi tecnologici riguardanti l'utilizzo pulito del carbone
- Fornire attività di consulenza ad enti, istituzioni e privati nel campo delle CCTs. Partecipare a meeting internazionali e gestire rapporti con organizzazioni omologhe straniere per contribuire alla diffusione delle CCTs.