



Ricerca di Sistema elettrico

Produzione di syngas da carbone ad alto contenuto di idrogeno: test sperimentali a diversa scala per l'integrazione del processo di cattura della CO₂ alla gassificazione del carbone

Stefano Stendardo, Stefano Cassani, Mirko Nobili

PRODUZIONE DI SYNGAS DA CARBONE AD ALTO CONTENUTO DI IDROGENO: TEST SPERIMENTALI A DIVERSA
SCALA PER L'INTEGRAZIONE DEL PROCESSO DI CATTURA DELLA CO2 ALLA GASSIFICAZIONE DEL CARBONE

Stefano Stendardo¹, Stefano Cassani¹, Mirko Nobili¹

¹ ENEA: DTE-PCU-IPSE

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto B.2: Polo Tecnologico del Sulcis: Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon' e Edifici ad energia quasi zero(nZEB)

Parte A1: Tecnologie per impiantistica energetica 'Low carbon'

Obiettivo c.2: Applicazione del processo di 'Calcium Looping' nell'industria di potenza ed 'energy intensive'

Task 1: Sperimentazione di processi di Cattura della CO2 in precombustione: Produzione di syngas da carbone ad alto contenuto di idrogeno; integrazione del gassificatore all'unita CaL dell'infrastruttura di ricerca ZECOMIX

Responsabile del Progetto: Dr.ssa Franca Rita Picchia, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 INFRASTRUTTURA DI RICERCA ZECOMIX PER LA PRODUZIONE DI H2 DA COMBUSTIBILI CONVENZIONALI.....	6
2.1 PIATTAFORMA SPERIMENTALE VALCHIRIA.....	6
2.1.1 <i>Modalità di esecuzione delle prove</i>	7
2.2 INFRASTRUTTURA DI RICERCA ZECOMIX (ZERO EMISSION OF CARBON WITH MIXED TECHNOLOGIES).....	7
2.2.1 <i>Gassificatore</i>	9
2.2.2 <i>Carbonatatore</i>	10
2.2.3 <i>Sistemi ausiliari</i>	11
2.2.4 <i>Modalità di esecuzione delle prove</i>	12
3 CONCLUSIONE.....	14

Sommario

Il processo di produzione di H₂ da carbone a diverse scale e con diverse tecnologie (0.5 kg carbone/h in un tamburo rotante e 20 kg carbone/h in un letto fluido) ha consentito di definire le principali grandezze operative (temperatura di cattura e gassificazione, portata relativa dei diversi solidi coinvolti) sia in condizioni intensificate (su tamburo rotante) che in reattori separati (reattore di gassificazione integrato ad un reattore di carbonatazione per la concentrazione e la cattura della CO₂). Queste informazioni potrebbero essere di ausilio in future attività dove si richiederà l'applicazione del processo di produzione di H₂ da carbone a scale ancora più elevate.

1 Introduzione

Negli ultimi anni si è assistito ad un progressivo cambiamento del clima a livello globale che si è manifestato su scala locale con l'aumento della probabilità di eventi naturali di estrema intensità. Tra gli effetti riconducibili all'attività antropica c'è l'aumento della quantità di CO₂ responsabile dell'effetto serra. Da qui nasce quindi la necessità di trovare dei rimedi all'emissione antropica di tale gas e dunque la necessità di studiare sistemi per il controllo e l'abbattimento delle emissioni. Tra le soluzioni proposte e adottate ci sono :

- Aumento dell'efficienza dei processi di conversione dell'energia;
- Utilizzo di combustibili a basso tenore di carbonio;
- Utilizzo di fonti rinnovabili o di energia nucleare;
- Sviluppo di tecnologie per la rimozione e l'accumulo della CO₂ fuori dall'atmosfera;
- Azioni di riforestazione.

L'aumento dell'efficienza riguarda sia le utenze finali che i sistemi di produzione. Per le prime può essere ottenuto per via normativa imponendo limiti alle emissioni per i sistemi di nuova costruzione (si pensi ad esempio alla normativa in campo automobilistico) mentre per quelli già costruiti si può pensare ad interventi volti al miglioramento dei rendimenti. L'utilizzo di combustibili a basso tenore di carbonio ha avviato una filiera di ricerca su sistemi che usino l'idrogeno come *vettore energetico* e sostituiscano, almeno in parte, il petrolio e i suoi derivati.

Le fonti di energia rinnovabili dovrebbero nel medio-lungo periodo affiancare gradualmente e poi sostituire le fonti fossili che sono le principali responsabili di emissioni di CO₂. Le attuali tecnologie in questo campo, con l'eccezione dell'idroelettrico non si sono finora mostrate sufficientemente mature per fare questo ulteriore passo. Attualmente le principali problematiche della produzione di energia elettrica riguardano principalmente l'aleatorietà della fonte ed il dispacciamento dell'energia prodotta.

Appare quindi evidente che uno sviluppo di sistemi per la produzione di H₂ da fonte convenzionale (metano, carbone) attraverso processi di reforming e/o gassificazione integrati a processi CCS (Carbon capture and Storage). Tale idrogeno, talvolta chiamato *idrogeno blu*, viene visto come il candidato ideale per una transizione verso la produzione di idrogeno verde da rinnovabile, garantendo il dispacciamento sicuro del vettore energetico. Attualmente i sistemi CCS sono in fase di studio e alcuni impianti dimostrativi sono stati costruiti in diversi paesi del mondo.

In questo rapporto si propone l'utilizzo di una tecnologia CCS, il processo CaL (Calcium Looping) implementato nell'infrastruttura di Ricerca ZECOMIX per la produzione di un gas ad alto contenuto di H₂ da combustibile convenzionale.

2 Infrastruttura di Ricerca ZECOMIX per la produzione di H₂ da combustibili convenzionali

Questa sezione del documento riporta a diverse scale l'integrazione del processo di cattura della CO₂ da un gas combustibile sintetico prodotto da un processo di gassificazione del carbone. In particolare viene utilizzato un reattore a tamburo rotante (VALCHIRIA, TRL=4/5) presente nell'infrastruttura di ricerca ZECOMIX (TRL=6/7). Tale processo viene esteso, utilizzando i parametri ottenuti su VALCHIRIA, a più grande scale integrando il reattore di gassificazione a quello di carbonatazione anch'essi presenti in ZECOMIX. Nel tamburo rotante la produzione dell'idrogeno viene ottenuto integrando nello stesso reattore sia il processo di gassificazione del carbone che quello di cattura con dolomite calcinata. A scala più elevata, il processo di produzione di H₂ viene effettuato in due reattori separati: il processo di gassificazione in un reattore bollente in cui la fase di sostegno è olivina, mentre la cattura della CO₂ avviene in un secondo reattore anch'esso a letto fluido in cui la fase solida è costituita da dolomite calcinata.

2.1 Piattaforma sperimentale VALCHIRIA

La piattaforma Valchiria, (VAL.CH.I.RI.A, VALorizzazione CHar Impianto Ricerche Avanzate) mostrata in Figura 3, situata presso la sede ENEA-Casaccia, nasce dall'esigenza di creare un sistema di trattamento del syngas, prodotto dalla gassificazione del carbone, che normalmente contiene idrocarburi che condensano a basse temperature ed hanno un effetto estremamente dannoso sulle apparecchiature.

Parte di questo impianto è stato messo a disposizione per la produzione di H₂.

- Un pirolizzatore con tecnologia a tamburo rotante con un sistema di alimentazione del carbone, costituito da una tramoggia e da una coclea, della portata variabile da 5 a 75 g/min e da un sistema di monitoraggio della temperatura del mantello, tramite termocoppie.
- Un sistema di alimentazione supplementare al gassificatore che permette l'immissione di reagenti e/o sorbenti (da 3 a 30 g/min) nel corso del processo o durante le operazioni preliminari;
- Una torcia per lo smaltimento del gas prodotto dai processi;
- Un sistema di alimentazione dei gas tecnici: azoto, ossigeno, aria compressa, metano, e un sistema di rilevazione tramite gas cromatografo
- Una caldaia per la produzione di vapore come agente gassificante, munita di barometro e misuratore di portata.



Figura 1 (a) Vista complessiva della Piattaforma Valchiria; (b) Vista interna del tamburo rotante

Il reattore a tamburo rotante, di cui si mostra la parte interna in Figura 3(b), è stato impiegato come reattore a letto rotante per effettuare le prove di carbonatazione in scala pilota con

l'obiettivo primario di verificare la fattibilità e le prestazioni del processo in termini di sequestro di CO₂.

2.1.1 Modalità di esecuzione delle prove

Le prove condotte, utilizzando il reattore sopra descritto, sono state tre, svolte con i seguenti parametri operativi:

- Temperatura interna al reattore circa 650 °C – 700 °C;
- Portata carbone 0,5 kg/h; portata dolomite 3,25 kg/h; portata olivina 3,35 kg/g;
- Portata di vapore 1,7 kg/h;
- Tempo medio di durata delle prove pari a 30 minuti;
- La pressione all'interno del reattore è di 1 bar.
- La quantità di solido che passa dalla coclea nel reattore circa di 75 g/min.
- La velocità di rotazione del tamburo è di 8 rpm;

In Figura 2 è rappresentata la composizione del gas in uscita dal gassificatore a letto rotante. Di notevole interesse è che, grazie alla scelta dei parametri operativi la presenza di CO nel gas è trascurabile. Tale fenomeno è dovuto probabilmente alla presenza di dolomite calcinata che catturando parte della CO₂ presente in camera di reazione sposta l'equilibrio della reazione di water gas shift verso i prodotti (CO₂ e H₂).

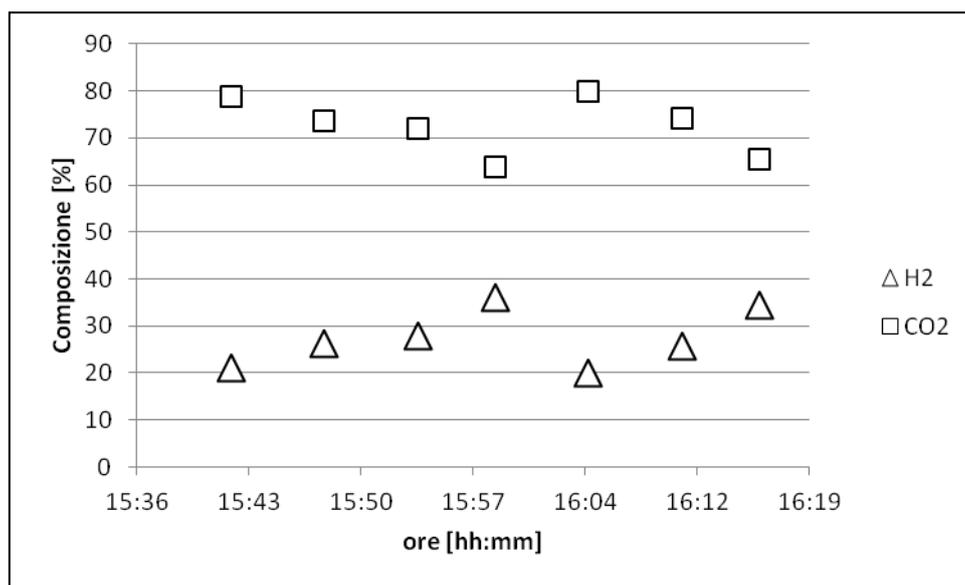


Figura 2 Composizione del gas in uscita dal tamburo rotante

Grazie all'esperienza raccolta a più bassa scala è stato possibile estendere il processo di produzione di H₂ a scala pilota (TRL= 6/7). I dettagli del processo sono riportati nella sezione seguente.

2.2 Infrastruttura di ricerca ZECOMIX (Zero Emission of Carbon with Mixed technologies)

L'obiettivo principale dell'infrastruttura di Ricerca ZECOMIX (Zero Emission of Carbon with mixed Technologies) è quello di dimostrare la validità del processo di produzione di H₂ da combustibile convenzionale (metano, carbone) e studiare ogni fase del processo in scala pilota (TRL=7). L'impianto realizzato si sviluppa all'interno del centro ricerche ENEA Casaccia ed è stato finanziato nell'ambito delle ricerche sull'idrogeno (programma MiSE di Ricerca sul Sistema Elettrico) e dal progetto FIRS (Programma TEPSI) dell'Unione Europea. In un secondo momento l'impianto è stato inserito nel programma MERIL che raggruppa le infrastrutture di ricerca europea considerate di

spostamento della reazione del gas d'acqua. L'alimentazione del gas può avvenire sia dal gassificatore quanto dal sistema di miscelazione dei gas contenuti nel sito di stoccaggio rendendo indipendente anche questo reattore dal resto dell'impianto. La quantità di sorbente è fissa all'interno del carbonatore/calcinazione quindi la capacità di catturare la CO₂ è limitata nel tempo, rendendo necessaria la rigenerazione del sorbente nello stesso reattore. Durante questa fase viene rilasciata anidride carbonica in atmosfera, previa opportuni trattamenti di depurazione. La piattaforma ZECOMIX nel suo complesso è mostrata in Figura 2



Figura 4 Piattaforma sperimentale dell'impianto ZECOMIX.

Nelle sezioni seguenti vengono descritte le principali unità dell'infrastruttura di ricerca ZECOMIX per la produzione di H₂.

2.2.1 Gassificatore

Il sistema di gassificazione è riportato in Figura 4 ed è costituito da:

- sottosistema di stoccaggio e alimentazione del carbone;
- sottosistema di preriscaldamento dei fluidizzanti;
- reattore a letto fluido;
- ciclone per la rimozione delle particelle solide in sospensione.

La capacità del deposito di carbone è stata calcolata per ottenere un tempo di alimentazione continua a 50-60 kg/h per 70 ore di funzionamento consecutive e consente di stoccare in totale 3,5t di carbone. Il sistema di trasporto al gassificatore è di tipo pneumatico. Gli agenti fluidizzanti variano a seconda che si operi in pre/post-combustione e la linea preposta al loro caricamento nell'impianto è fornita di preriscaldatore per evitare che ci siano shock termici all'interno del letto o tra i diversi fluidi iniettati. Il reattore è un letto fluido atmosferico di tipo "bollente", la scelta di questo tipo di reattore è dovuta all'uniformità del profilo verticale di temperatura rispetto alle

caldaie tradizionali, alla minor presenza di tar nei fumi di combustione ed alle maggiori temperature di uscita dei gas dal reattore. Questo ultimo aspetto favorisce l'interconnessione con il carbonatore in quanto non è necessario un riscaldatore tra i due per raggiungere le elevate temperature (600-650 °C) a cui avviene la reazione di cattura della CO₂.

Ha richiesto un'attenzione particolare rispetto agli impianti tradizionali la progettazione del ciclone e del sistema di preparazione del carbone in quanto operano con granulometrie delle polveri e del combustibile minori. In Figura 4(b) sono riportati i principali dettagli del gassificatore: (1) Serbatoio carbone, (2) rotocella di caricamento carbone; (3) prima valvola a ghigliottina; (4) lockhopper del carbone; (5) seconda valvola a ghigliottina; (6) vite di caricamento; (7) Serbatoio olivina; (8) vite dosatrice; (9) ciclone; (10) rotocella scarico ceneri; (11) porte per adduzione gas. Nello schema della Figura 4 i punti indicati con (a), (b) e (c) rappresentano rispettivamente una sonda di pressione, un differenziale di pressione ed il letto interno di particelle.

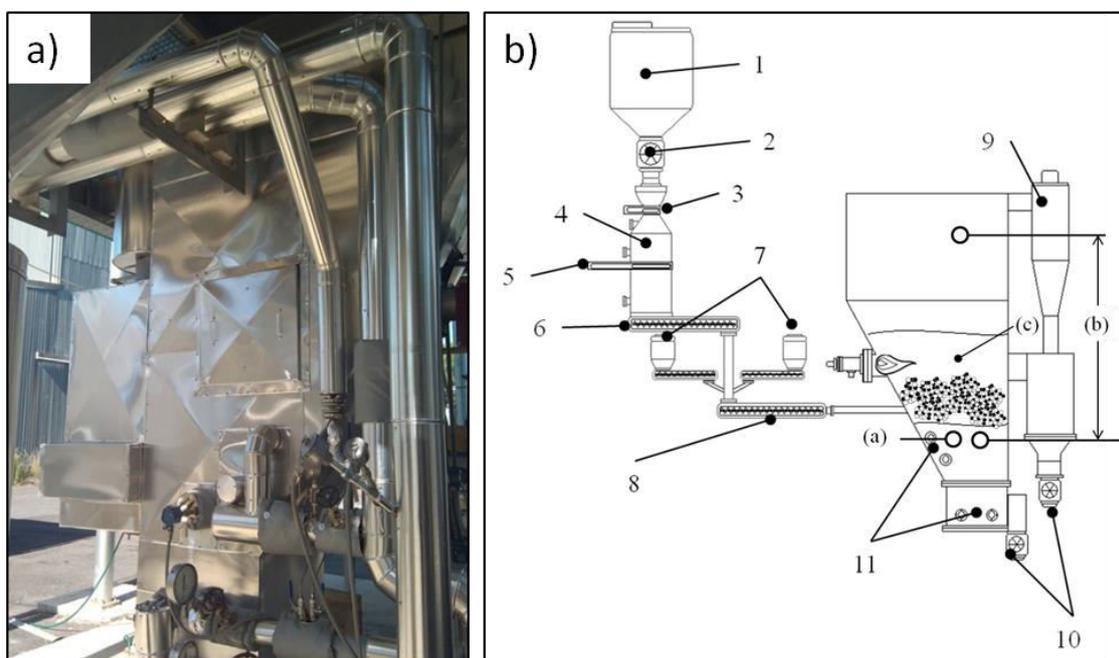


Figura 5 – (a) Isola di gassificazione dell'infrastruttura ZECOMIX; (b) schema semplificato del gassificatore.

2.2.2 Carbonatore

Il reattore di carbonatazione insieme ad uno suo schema semplificato viene riportato in Figura 5 ed è costituito da:

- Reattore a letto fluido per la decarbonizzazione;
- Ciclone per il recupero del sorbente dalla corrente gassosa;
- Bruciatore di metano per le fasi di avviamento;
- Impianto di raffreddamento del reattore.

Il reattore è un letto fluido atmosferico costituito da un cilindro di 5,4m di altezza e 1,4m di diametro facilmente distinguibile all'interno dell'impianto per la sua colorazione verde. La parte interna è rivestita da uno strato di circa 30 cm di cemento refrattario che ha lo scopo di isolare termicamente l'interno dall'esterno creando delle condizioni più possibile vicine a quelle di adiabaticità. Il reattore è di tipo semi-batch, con carica iniziale di 215 kg di sorbente (particelle con diametri compresi tra 200µm e 1000µm) Può essere alimentato dai gas provenienti dal gassificatore o dal sistema di mixaggio autonomo; in quest'ultimo caso un preriscaldatore è in grado di aumentare la temperatura dei gas in ingresso fino a 160°C. Le portate in ingresso in

condizioni nominali sono: 52 kg/h di syngas dal gassificatore a temperatura di 750°C. Nel decarbonatore avviene anche la rigenerazione del sorbente quando il letto non è più in grado di catturare l'anidride carbonica. La temperatura viene portata sopra i 900°C, tramite i bruciatori ausiliario invertendo la reazione di cattura con il conseguente rilascio di CO₂. Con riferimento alla Figura 5(a), sono presenti 2 bruciatori di metano contrapposti (3) situati al di sotto della griglia forata (5) su cui poggia il letto quando non è sostenuto dal flusso gassoso. Al di sopra della griglia si notano le canne immerse (6), utilizzate per le prove di reforming o come supplemento alla combustione quando la temperatura del letto supera i 600°C¹. L'aria comburente è fornita dalla girante (4) che è azionata da un sistema di controllo evoluto in grado di agire sulla frequenza di alimentazione del motore elettrico che muove la girante (4), in base alla temperatura impostata sulla griglia e all'eventuale aria immessa come agente fluidizzante. Il sistema di caricamento è composto da una tramoggia e una rotocella azionata manualmente entrambe situate a circa 8m di altezza dal suolo. Il reattore è predisposto per ospitare un secondo sistema di caricamento (7) per il catalizzatore necessario al reforming. Questo ingresso viene utilizzato per l'inserzione di strumenti nel cuore del letto fluido. Il ciclone (8) rimuove le particelle solide in sospensione nella corrente fluida in uscita e viene regolarmente svuotato dalla parte bassa per mezzo di un'apposita valvola. L'intero reattore è attrezzato con sensori di temperatura e pressione, in particolare:

- Sensore di temperatura dei bruciatori, utile per regolare la combustione e moderare la temperatura;
- Sensore di temperatura sopra la griglia, immerso nel letto;
- Sensore di temperatura immerso nel refrattario, utile per controllare che non ci siano differenze di temperature troppo elevate che potrebbero danneggiare l'involucro;
- Sensori di pressione, usati nelle misure differenziali di pressione per controllare l'altezza del letto e lo stato di fluidizzazione.

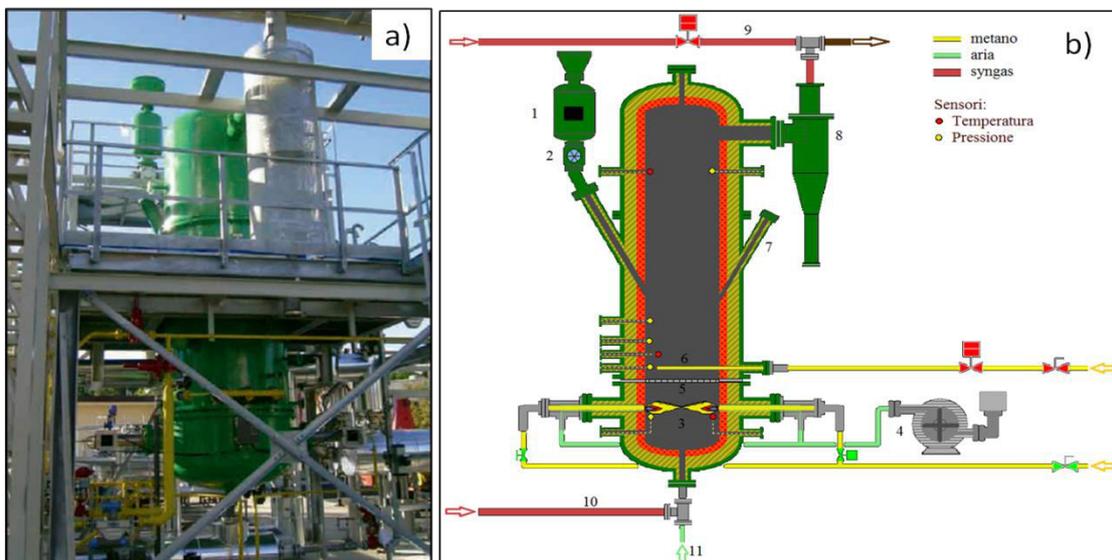


Figura 6 (a) Isola di cattura della CO₂; (b) schema semplificato del reattore di carbonatazione

2.2.3 Sistemi ausiliari

Tra i sistemi ausiliari ci sono i serbatoi di stoccaggio dei gas, il generatore di vapore, i sistemi di depurazione dei gas.

¹Questa è la temperatura di auto-ignizione del metano al di sopra della quale si ha combustione senza una fonte d'innesco.

Tra i serbatoi di stoccaggio dei gas ricordiamo:

- serbatoio criogenico dell'ossigeno, usato nel gassificatore per le prove di pre/ossi-combustione, in grado di immagazzinare 6000 litri in fase liquida per un funzionamento dell'impianto di circa 5 giorni consecutivi;
- stoccaggio dell'idrogeno, usato per le prove indipendenti della turbina, costituito da pacchi bombole in numero variabile a seconda delle esigenze;
- stoccaggio del CO, usato per simulare il syngas nei test indipendenti del decarbonatore, costituito da un certo numero di pacchi bombole (compreso tra 6 e 9), presenti secondo le esigenze;
- stoccaggio della CO₂, usato nel decarbonatore per le prove di cattura, costituito da pacchi bombole;
- stoccaggio criogenico dell'azoto, usato anche come gas di sicurezza oltre che per effettuare il lavaggio dei reattori per la rimozione dell'ossigeno e dalla stazione di mixaggio dei gas, è costituito da un serbatoio da 6000 litri di capacità.

Il generatore di vapore è una caldaia a tubi di fumo da 200kW_t con pressione massima di esercizio di 8 bar, alimentata a metano (portata nominale 15kg/h). La sua portata nominale di vapore è di 250kg/h che si stima essere sufficiente ad alimentare gassificatore, carbonatore e microturbina alle condizioni nominali di funzionamento. Il sistema di trattamento del syngas (tal quale in uscita dal gassificatore o decarbonizzato in uscita dal carbonatore) è costituito da uno scrubber a doppia torre per l'abbattimento del tar e dell'acido cloridrico tramite condensazione a 45°C.

Sono inoltre presenti due camini rispettivamente del gassificatore e del carbonatore per il funzionamento autonomo.

2.2.4 Modalità di esecuzione delle prove

Grazie alla campagna sperimentale condotta su scala inferiore appena descritta è stato possibile raccogliere informazioni riguardanti la portata di dolomite calcinata da avviare al carbonatore e la portata di carbone con cui alimentare il gassificatore. In particolare il rapporto dolomite calcinata e carbone è di circa 3.

Di seguito si riporta in sintesi il protocollo di avvio sia del gassificatore che del carbonatore.

Avviamento gassificatore – Per il gassificatore si è inizialmente seguita una procedura molto simile a quella che è stata implementata nell'annualità precedente. La procedura seguita è la seguente:

1. Caricamento del materiale inerte (olivina) e controlli operativi su valvole, bruciatori e altri componenti. Durante questa fase è aggiunta una piccola quantità di carbone al reattore (circa 5kg) per facilitare le successive operazioni di riscaldamento;
2. Preriscaldamento dell'olivina alla temperatura di accensione del carbone (circa 500°C) per mezzo di bruciatori ausiliari di start-up a metano;
3. Caricamento graduale del carbone ad una portata (20 kg/h) ridotta rispetto a quella nominale e caricamento dell'olivina fino a raggiungimento della quantità necessaria per il riempimento del reattore (circa 250kg). L'alimentazione del carbone a questa portata continua fino al raggiungimento delle condizioni operative (800°C), mentre la velocità dell'aria è mantenuta al doppio della velocità di minima fluidizzazione e i bruciatori sono gradualmente parzializzati con l'aumento di temperatura;
4. Al raggiungimento delle condizioni operative la portata di carbone e di aria vengono portate ai valori nominali, mentre i bruciatori di start-up sono spenti.

Durante la fase 3 la portata d'aria necessaria per la combustione stechiometrica del carbone è calcolata dalla relazione generale:

$$Q_{aria} = \lambda \cdot \left[11.53 \cdot C + 34.34 \cdot \left(H - \frac{O}{8} \right) + 4.34 \cdot S \right] \frac{kg_{aria}}{kg_{carbone}}$$

Dove: (i) λ : eccesso d'aria (valore: 1,2); (ii) C,H,O,S: percentuali in peso di carbonio, idrogeno, ossigeno, zolfo.

Avviamento carbonatore – Per il carbonatore il riscaldamento non avviene ad opera della combustione del carbone ma grazie metano bruciato nei bruciatori di start-up quindi non è possibile applicare lo stesso procedimento. Il letto è costituito da dolomite ($MgCa(CaCO_3)_2$) che a temperature superiori a 200°C non si comporta più come un'inerte perché iniziano le reazioni di decomposizione del carbonato di magnesio e dopo i 650°C quelle del carbonato del calcio. Per questo motivo e per il fatto che i fumi di combustione del metano entrano direttamente in contatto con le particelle di dolomite innescandone la decomposizione dei carbonati nei rispettivi ossidi. Le fasi di start-up del carbonatore sono:

- Controllo dei sistemi utilizzati quali valvole, pompe etc. ed eventuale pre-caricamento di una parte della dolomite;
- Preriscaldamento del materiale refrattario a temperature comprese tra i 500°C e i 600°C;
- Apertura dell'aria di processo per la fluidizzazione e caricamento della dolomite a temperatura costante fino al raggiungimento della quantità di sorbente 400kg all'interno del carbonatore);
- Riscaldamento fino alla temperatura di inizio calcinazione (inferiore agli 800°C);
- Mantenimento in temperatura per un certo tempo fino a quando non sia stata prodotta una certa quantità di sorbente;
- Spegnimento dei bruciatori, chiusura dell'aria e lavaggio con azoto per la rimozione dell'eventuale ossigeno accumulato fino al raggiungimento della temperatura operativa di cattura per la CO₂.

Al raggiungimento della temperatura di circa 800 °C, la composizione del gas prodotto dalla gassificazione del carbone e da avviare al reattore di carbonatazione è mostrata in Figura 4.

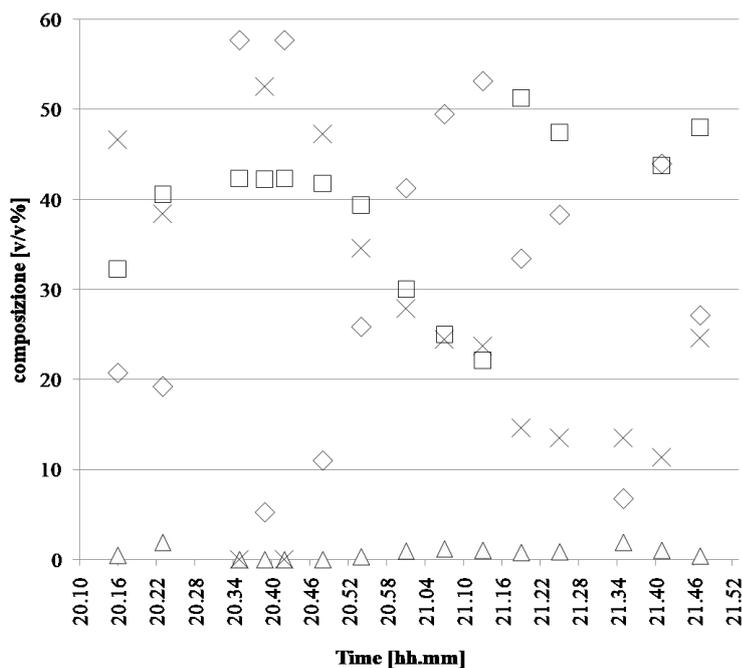


Figura 7 Composizione del syngas prodotto da avviare decarbonizzazione attraverso il processo Cal

3 Conclusione

La campagna sperimentale per l'integrazione del processo di gassificazione al processo di decarbonizzazione è stata condotta a diverse scale. Una prima campagna a scala inferiore ha permesso di determinare il rapporto tra quantità di carbone e materiale sorbente da utilizzare. Il processo intensificato gassificazione e concentrazione della CO₂ è stato condotto attraverso l'ausilio di un tamburo presente (Valchiria) presente all'interno dell'Infrastruttura di Ricerca ZECOMIX. La portata di miscela solida utilizzata per il processo di gassificazione intensificato con water gas shift (WGS) e simultanea cattura della CO₂ era di circa 4.4 kg/h. Il rapporto carbone/letto (olivina e dolomite calcinata) è stato fissato a circa 1/10 mentre la portata di vapore era di 35.2 l/min. La temperatura in camera di reazione era di circa 700 °C. Grazie alla scelta di questi parametri operativi la composizione del gas prodotto a fine prova ha raggiunto il valore massimo di 36/64 v/v% H₂/CO₂. L'assenza di CO nel gas sintetico ottenuto è indice della buona conversione del monossido di carbonio e vapor d'acqua in idrogeno e anidride carbonica. Questo effetto è probabilmente legato all'eccesso di vapor d'acqua (più del 10%) rispetto a quanto richiesto dalla stechiometria.