



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Modellazione e valutazione di processi di conversione termica del
carbone basati su tecnologie USC e IGCC con trattamenti di purificazione
degli effluenti gassosi e con rimozione della CO₂

Giorgio Cau, Vittorio Tola



DIMCM

Report RdS/2012/207

MODELLAZIONE E VALUTAZIONE DI PROCESSI DI CONVERSIONE TERMICA DEL CARBONE BASATI SU
TECNOLOGIE USC E IGCC CON TRATTAMENTI DI PURIFICAZIONE DEGLI EFFLUENTI GASSOSI E CON
RIMOZIONE DELLA CO₂

Giorgio Cau, Vittorio Tola

Università degli Studi di Cagliari - Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili, la cattura ed il sequestro della CO₂

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

Indice

Sommario	4
<i>Introduzione</i>	<i>5</i>
1. Simulazione e analisi di impianti a vapore UltraSuperCritici (USC)	7
1.1 <i>Caratteristiche del carbone</i>	<i>9</i>
1.2 <i>Sezione di potenza</i>	<i>11</i>
1.3 <i>Sezione di trattamento e purificazione dei gas reflui</i>	<i>17</i>
1.4 <i>Influenza della sezione SNOX sulle prestazioni dell'impianto USC</i>	<i>28</i>
1.5 <i>Sezione di rimozione della CO₂</i>	<i>30</i>
1.7 <i>Sezione di compressione della CO₂</i>	<i>36</i>
1.8 <i>Effetti della decarbonizzazione sulle prestazioni dell'impianto USC</i>	<i>37</i>
1.9 <i>Processo di assorbimento della CO₂ tramite "chilled ammonia"</i>	<i>39</i>
2. Simulazione e analisi di impianti IGCC	44
2.1 <i>Impianto di gassificazione</i>	<i>45</i>
2.2 <i>Analisi del processo di gassificazione</i>	<i>49</i>
2.3 <i>Sezione ASU di preparazione dell'ossidante</i>	<i>55</i>
2.4 <i>Sezione di raffreddamento del syngas</i>	<i>57</i>
2.5 <i>Sezione di purificazione del syngas</i>	<i>59</i>
2.6 <i>Sezione di potenza</i>	<i>65</i>
2.7 <i>Sezione di rimozione e compressione della CO₂</i>	<i>78</i>
2.8 <i>Effetti della decarbonizzazione sulle prestazioni dell'impianto IGCC</i>	<i>88</i>
Conclusioni	91
Riferimenti bibliografici	93
Appendice	96
Breve curriculum scientifico dell'Unità di ricerca	99

Sommario

Nella presente ricerca è stato condotto un ampio e articolato studio sulle prestazioni di impianti di generazione elettrica da carbone basati sulle più moderne tecnologie di conversione dell'energia e di protezione ambientale. Lo studio concerne, in particolare, gli impianti a vapore ultrasupercritici (USC) e gli impianti integrati di gassificazione e ciclo combinato (IGCC).

Nel corso dello studio sono state approfondite le soluzioni realizzative più idonee per le tecnologie USC e IGCC e sono state valutate le prestazioni degli impianti considerati sia nella configurazione base più convenzionale, senza sistema di rimozione della CO₂, sia nella configurazione più complessa con l'integrazione dei sistemi di rimozione e compressione della CO₂.

Lo studio delle soluzioni tecnologiche considerate si basa su complessi modelli di simulazione appositamente sviluppati basati sui codici Aspen-Plus e Gate-Cycle. Il codice Aspen-Plus è stato più specificamente utilizzato per la simulazione dei processi di gassificazione e di trasformazione dei prodotti della gassificazione e della combustione, mentre il codice Gate-Cycle è stato più specificamente utilizzato per la simulazione delle sezioni di potenza.

Lo studio dell'impianto USC è stato svolto considerando un'alimentazione con un mix di carbone a basso tenore di zolfo e di carbone Sulcis ad elevato contenuto di zolfo e ceneri. I modelli sviluppati sono stati utilizzati, in particolare, al fine di valutare l'influenza della frazione di carbone Sulcis nel mix, e quindi di zolfo, sulle prestazioni delle sezioni di purificazione e condizionamento dei gas reflui e conseguentemente dell'impianto USC nel suo complesso. Il sistema di purificazione dei gas reflui considerato nel presente studio è basato sul processo integrato SNOX che consente la contestuale rimozione degli ossidi di azoto e di zolfo. Il sistema di rimozione della CO₂ è invece basato su un processo di assorbimento chimico con ammina (MEA). È stato inoltre sviluppato un modello preliminare semplificato dedicato allo studio del processo di assorbimento chimico della CO₂ tramite "chilled ammonia", solvente il cui utilizzo assicura consumi energetici decisamente minori rispetto ai solventi tradizionali come la MEA.

L'impianto IGCC viene invece alimentato con il solo carbone a basso tenore di zolfo e i modelli di simulazione sviluppati sono stati utilizzati per il confronto tra due differenti tecnologie di gassificazione a letto trascinato: Texaco e Shell. È stata inoltre valutata l'influenza della tecnologia di raffreddamento del syngas in uscita dal gassificatore sulle prestazioni dell'impianto IGCC, nelle due configurazioni convenzionale e integrata con sistemi di separazione della CO₂. In particolare sono state analizzate le tecnologie di raffreddamento a quench parziale o totale e il raffreddamento mediante scambiatori (Syngas Coolers). Nella configurazione integrata con sistemi di separazione della CO₂ il sistema di cattura è basato su un processo di assorbimento fisico, che consente la rimozione contestuale di H₂S e CO₂.

Introduzione

Nel corso della presente ricerca è stato condotto un ampio e approfondito studio sulle prestazioni di impianti di produzione di energia elettrica alimentati a carbone basati sulle più moderne tecnologie di conversione dell'energia e di protezione ambientale basate sugli impianti a vapore ultrasupercritici (USC) e sugli impianti integrati di gassificazione e ciclo combinato (IGCC).

Gli studi svolti costituiscono un proseguimento dell'attività già intrapresa sul tema, sempre nell'ambito della Ricerca di Sistema Elettrico, nel corso della precedente annualità. In tutti i casi considerati, le prestazioni degli impianti USC e IGCC sono state valutate sia con riferimento a configurazioni di base, senza sistema di rimozione della CO₂, sia in configurazioni più complesse con l'integrazione dei sistemi di rimozione e compressione della CO₂.

In particolare, per quanto riguarda gli impianti USC sono state analizzate nel dettaglio le prestazioni del sistema di generazione elettrica, del sistema di abbattimento degli inquinanti gassosi (basato sul processo SNOX) e del sistema di rimozione della CO₂ nell'ipotesi di alimentazione con carbone Sulcis, ad alto tenore di zolfo, miscelato con carbone di importazione in diverse proporzioni. È stato altresì sviluppato un modello preliminare semplificato del processo "chilled ammonia" per la rimozione della CO₂, che consente in teoria sensibili risparmi energetici rispetto ai più convenzionali sistemi di assorbimento chimico basati sulle ammine.

Per quanto riguarda gli impianti IGCC sono state considerate due diverse soluzioni tecnologiche basate su gassificatori a letto trascinato con alimentazione mediante slurry acqua-carbone (tecnologia Texaco) e con alimentazione a secco (con specifico riferimento alla tecnologia Shell). In entrambi i casi sono state esaminate diverse possibili configurazioni impiantistiche basate sulle diverse tecnologie di raffreddamento del syngas "total quench", "partial quench" e "syngas coolers". Inoltre è stato esaminato un sistema di co-cattura di H₂S e CO₂, attraverso solventi fisici.

Lo studio delle soluzioni impiantistiche considerate si basa su complessi modelli di simulazione basati sui codici Aspen-Plus e Gate-Cycle, in parte già disponibili e opportunamente implementati e adeguati alle nuove esigenze, in parte appositamente sviluppati nel corso degli studi. Più specificamente la simulazione dei processi di gassificazione, di trasformazione e di purificazione dei prodotti della gassificazione e della combustione è stata effettuata per mezzo di modelli basati essenzialmente sulla piattaforma Aspen-Plus, mentre la piattaforma Gate-Cycle è stata utilizzata principalmente per la simulazione delle sezioni di potenza.

Attraverso i modelli sviluppati si è affrontato dapprima lo studio di impianti basati su cicli a vapore USC completi delle sezioni di desolfurazione e di denitrificazione, e di cattura della CO₂ a bassa temperatura. L'impianto preso in esame si basa su un ciclo con surriscaldamento del vapore, un solo risurriscaldamento e sette spillamenti di vapore. A valle dell'impianto USC si considera un sistema di depurazione dei gas reflui basato sulla tecnologia SNOX per la rimozione combinata della SO₂ e degli NO_x. L'impianto SNOX presenta minori assorbimenti energetici rispetto ad altri sistemi più tradizionali, permette un ulteriore preriscaldamento dell'aria in ingresso al generatore di vapore e, soprattutto, non presenta scarti di processo. È stata poi valutata l'opportunità di integrazione dell'impianto USC con un sistema di rimozione della CO₂ basato su un processo di assorbimento chimico con una soluzione acquosa di MEA (Metil-Etanolamina). In particolare è stato valutato nel dettaglio l'effetto dovuto all'introduzione del carbone Sulcis ad alto tenore di zolfo sulle prestazioni sia della sezione di potenza che della successiva sezione di purificazione dei gas di scarico basata sulla tecnologia SNOX.

La seconda fase dello studio ha riguardato gli impianti IGCC completi delle sezioni di desolfurazione e cattura della CO₂ a bassa temperatura. Sono state analizzate due differenti configurazioni, la prima basata su un gassificatore a letto trascinato Texaco e su una turbina a gas GE e la seconda basata su un gassificatore a letto trascinato Shell e su una turbina a gas Mitsubishi. Nel gassificatore Texaco il carbone è introdotto sotto forma di slurry in miscela con acqua, nel gassificatore Shell sotto forma di polverino messo in sospensione da una corrente di azoto. Le due tecnologie differiscono inoltre per i principali parametri operativi (pressione, temperatura, rapporti vapore/carbone e ossidante/carbone). Sono state valutate le

prestazioni della sezione di frazionamento criogenico dell'aria (ASU), dedicata alla produzione di ossidante composto da ossigeno di elevata purezza in integrazione con i due differenti gassificatori.

Sono state quindi valutate le prestazioni dei due impianti IGCC considerati in funzione delle differenti tecnologie di raffreddamento del syngas prese in esame. Nella tecnologia "Syngas Coolers" il syngas viene raffreddato mediante due scambiatori in serie, uno radiante operante ad alta temperatura e uno convettivo operante a temperatura medio-bassa. Nella tecnologia quench il syngas è raffreddato attraverso un mescolamento con acqua fino alla temperatura di ingresso in uno scambiatore convettivo (quench parziale) oppure fino alla temperatura di ingresso nello scrubber (quench totale). Il calore scambiato dal syngas durante il raffreddamento negli scambiatori è utilizzato per produrre vapore saturo ad alta pressione da inviare al ciclo combinato integrato con il gassificatore. Sono state considerate due possibili modalità di integrazione dell'impianto combinato con la sezione di gassificazione. Nella prima configurazione l'acqua viene estratta direttamente a valle dell'economizzatore di alta temperatura della linea ad alta pressione e si trova in condizioni molto prossime alla saturazione; nella seconda l'acqua viene invece estratta in condizioni di liquido sotto raffreddato dal penultimo economizzatore della linea ad alta pressione. Nel proseguo è stata adottata la seconda configurazione che permette di operare con maggior sicurezza e flessibilità nelle condizioni di off-design.

La successiva sezione di purificazione del syngas comprende le sezioni di rimozione del particolato e di desolforazione a freddo con ammine. Il syngas purificato alimenta un ciclo combinato costituito da una turbina a gas, da un generatore di vapore a recupero a tre livelli di pressione e da una turbina a vapore surriscaldato e risurriscaldato costituita da tre corpi di alta, di media e di bassa pressione. Nel caso di integrazione con il sistema di rimozione e compressione della CO₂, è stato studiato un processo integrato di desolforazione e decarbonizzazione, basato sul principio dell'assorbimento fisico e posto a valle dei due reattori di shift conversion per il condizionamento del syngas, che assicura la cattura contestuale di H₂S e CO₂, con un aumento dell'efficienza dell'impianto e una riduzione dei costi globali.

1. Simulazione e analisi di impianti a vapore UltraSuperCritici (USC)

L'utilizzo del carbone come combustibile per impianti di generazione di energia elettrica svolge, e svolgerà ancora in futuro, un ruolo fondamentale nel panorama energetico mondiale. Attualmente affidabilità, sicurezza di approvvigionamento, costi competitivi del combustibile e dell'energia elettrica rendono la costruzione di impianti a vapore alimentati a carbone una delle soluzioni più vantaggiose per la generazione elettrica. Le richieste di un uso sostenibile delle risorse e i maggiori sforzi volti all'ottenimento della riduzione delle emissioni in atmosfera di CO₂ per il contenimento del riscaldamento globale, spingono d'altra parte verso la ricerca di soluzioni sempre più efficienti in termini di rendimento di conversione e di impatto ambientale [1-3].

A tale scopo è necessaria l'ottimizzazione dei parametri operativi degli impianti a vapore alimentati a carbone, con tecniche quali, tra le altre, l'aumento della pressione e della temperatura massima del ciclo, la riduzione della temperatura (e quindi della pressione) di condensazione, il miglioramento dell'efficienza interna delle turbine.

Questo è il contesto in cui si sviluppa lo studio e la realizzazione degli impianti UltraSuperCritici (USC). Gli impianti USC rappresentano l'evoluzione tecnologica degli impianti a vapore convenzionali, ma si differenziano da questi per le più spinte condizioni operative [4-9]. Pressioni e temperature del vapore prodotto in caldaia possono essere notevolmente più elevate, raggiungendo valori anche superiori a 300 bar e 620 °C. Il conseguimento di tali valori di pressione e temperatura è strettamente legato all'impiego di materiali idonei a sopportare le più gravose condizioni di esercizio [10-11], mentre non sono necessarie modifiche significative al progetto degli schemi funzionali degli impianti.

La maggior parte degli impianti a carbone esistenti è tuttora con basata su tecnologie convenzionali con caratteristiche operative del vapore (tipicamente 540 °C e 160-200 bar) che portano a rendimenti globali di impianto che difficilmente superano il 40%. Sebbene gli impianti USC siano stati concepiti dagli anni '20 e a partire dagli anni '70 del secolo scorso si sia avuto un progressivo miglioramento delle condizioni operative del vapore, solo negli ultimi decenni si sono adottate soluzioni tecnologiche che hanno permesso di realizzare impianti operanti con temperature fino a 600-620 °C e rendimenti globali di impianto anche superiori al 45-46%. Le ricerche in atto negli ultimi anni si prefiggono come obiettivo un ulteriore innalzamento delle condizioni termodinamiche del vapore prodotto in caldaia, con la previsione del raggiungimento di pressioni fino a 350 bar e di temperature fino a 650-700 °C, con l'obiettivo di ottenere rendimenti dell'impianto addirittura del 50%.

Nella tabella 1.1 si riporta un elenco (non esaustivo) degli impianti USC realizzati nel mondo nell'ultimo decennio. Nella tabella sono indicati il nome dell'impianto, con la sua collocazione geografica, la potenza prodotta, la pressione massima (espressa in MPa e in psi) e la temperatura di surriscaldamento e risurriscaldamento del vapore (espressa in °C e in °F), e infine l'anno di costruzione.

La valutazione delle prestazioni di impianti a vapore operanti in condizioni operative così sensibilmente diverse da quelle considerate come convenzionali nel passato richiede la disponibilità di accurati modelli e strumenti di simulazione che consentano di prevedere con adeguata accuratezza le caratteristiche operative e funzionali dell'impianto in condizioni di funzionamento nominale e non. Ciò anche in relazione alle integrazioni con i sistemi di abbattimento degli inquinanti e di eventuale rimozione della CO₂.

In questa prima parte dello studio è presentata un'analisi delle prestazioni di un impianto a vapore ultrasupercritico (USC) alimentato a carbone, integrato con una sezione di purificazione degli inquinanti e con una sezione di rimozione della CO₂. La sezione di purificazione degli inquinanti si basa su un processo SNOX, che verrà descritto in dettaglio nel seguito, mentre la sezione di decarbonizzazione si basa su un impianto di rimozione chimica con ammine. Nel corso del progetto di ricerca è stato inoltre effettuato uno studio preliminare sulla rimozione della CO₂ attraverso processi di assorbimento chimico tramite un solvente a base di ammoniaca refrigerata, la cosiddetta "Chilled ammonia", che verrà descritto nel seguito.

Le prestazioni dell'impianto sono state valutate utilizzando un modello di simulazione basato sul software "Gate-Cycle" per la sezione di potenza e un modello di simulazione basato sul software "Aspen-Plus" per la sezione di purificazione e di decarbonizzazione dei gas reflui. Nel seguito viene riportata una descrizione

dettagliata della configurazione di impianto con la suddivisione nelle tre sezioni principali (impianto a vapore USC, SNOX e impianto di rimozione della CO₂).

Lo studio sulle prestazioni degli impianti USC è stato effettuato considerando l'impianto alimentato in parte da un carbone a basso tenore di zolfo e in parte da carbone Sulcis ad alto tenore di zolfo e ceneri. Le principali caratteristiche dei due carboni quali potere calorifico e analisi immediata ed elementare sono riportate nel paragrafo seguente, mentre la metodologia utilizzata per valutare tutte le altre caratteristiche costitutive (quali, ad esempio, composizione dei volatili, composizione dei gas da volatili...) è riportata in Appendice.

In particolare i modelli sviluppati sono stati utilizzati al fine di valutare l'influenza della percentuale di carbone Sulcis nel carbone introdotto nell'impianto, e quindi di zolfo, sulle prestazioni delle sezioni di purificazione e condizionamento dei gas di scarico e conseguentemente dell'impianto USC nel suo complesso.

Tabella 1.1 Impianti USC realizzati nel mondo nell'ultimo decennio

Pos	Power Plant Name	Country	Power Output MW _{GROSS}	Live Steam MPa / °C / °C (psi / °F / °F)	COD
01	Council Bluffs	USA (IA)	790	25.5 / 565 / 565 (3690/1050/1050)	2007
02	Weston 4	USA (WI)	500	26.2 / 580 / 580 (3800/1076/1076)	2007
03	Comanche 3	USA (CO)	750	26.2 / 570 / 570 (3800/1055/1055)	2009
04	Elm Road 1 & 2	USA (WI)	2 x 600	26.2 / 570 / 570 (3800/1055/1055)	2009
05	Iatan 2	USA (MO)	900	25.5 / 585 / 585 (3686/1085/1085)	2010
06	Genesee 3	Canada	495	25.0 / 570 / 568 (3626/1058/1054)	2005
07	RPP NRW _{60Hz}	USA	800	28.5 / 600 / 610 (4134/1112/1130)	2010
08	Lippendorf	Germany	934	26.7 / 554 / 583 (3873/1029/1081)	1999
09	Boxberg 1	Germany	907	26.6 / 545 / 581 (3860/1013/1078)	2000
10	Niederaussem	Germany	1027	27.5 / 580 / 600 (3989/1076/1112)	2003
11	RPP NRW _{50Hz}	Germany	600	28.5 / 600 / 620 (4134/1112/1148)	2008
12	Boa 2 Neurath	Germany	2 x 1100	26.0 / 595 / 595 (3771/1103/1103)	2010
13	Nordjylland 3	Denmark	411	29.0 / 582 / 580 (4206/1080/1076)	1998
14	Avedoere 2	Denmark	450	30.0 / 580 / 600 (4351/1076/1112)	2002
15	Hemweg 8	The Netherlands	680	26.5 / 540 / 568 (3844/1004/1054)	1994
16	Tachibana-Wan	Japan	1050	25.9 / 600 / 610 (3756/1112/1130)	2000
17	Hitachi-Naka 1	Japan	1000	25.4 / 604 / 602 (3684/1119/1116)	2003
18	Isogo 1	Japan	600	28.0 / 605 / 613 (4061/1121/1135)	2002
19	Changshu	PR China	3 x 600	24.8 / 543 / 571 (3684/1009/1060)	2006
20	Wangqu	PR China	2 x 600	27.5 / 571 / 569 (3989/1060/1056)	2007
21	Waigaoqiao	PR China	2 x 900	27.9 / 542 / 562 (4047/1008/1044)	2004
22	Zouxian IV	PR China	2 x 1000	27.0 / 600 / 600 (3916/1112/1112)	2008
23	Huaneng	PR China	4 x 1000	26.5 / 600 / 600 (3844/1112/1112)	2008

1.1 Caratteristiche del carbone

Nelle seguenti tabelle 1.2-1.5 vengono riportate l'analisi elementare e l'analisi immediata di un carbone a basso tenore di zolfo (carbone sudafricano importato in Italia, tabelle 1.2 e 1.4) e del carbone Sulcis ad alto tenore di zolfo (tabelle 1.3 e 1.5), considerati ai fini del presente lavoro.

Tabella 1.2 Analisi elementare del carbone estero

Composizione massica	%
C	65.66
H	3.64
O	6.84
N	1.61
S	0.85
Umidità	7.00
Ceneri	14.40

Tabella 1.3 Analisi elementare del carbone Sulcis

Composizione massica	%
C	53.16
H	3.89
O	6.75
N	1.39
S	5.98
Umidità	11.51
Ceneri	17.31

Tabella 1.4 Analisi immediata del carbone estero

Composizione massica	%
Carbonio fisso	52.70
Materia volatile	25.90
Umidità	7.00
Ceneri	14.40
LHV (MJ/kg)	25.03

Tabella 1.5 Analisi immediata del carbone Sulcis

Composizione massica	%
Carbonio fisso	32.60
Materia volatile	38.58
Umidità	11.51
Ceneri	17.31
LHV (MJ/kg)	21.28

Le prestazioni dell'impianto USC sono state valutate nell'ipotesi che venga alimentato con un carbone costituito da un mix di carbone estero e carbone Sulcis. Nelle seguenti figure 1.1-1.4 vengono riportati gli andamenti del potere calorifico inferiore del carbone, della percentuale di zolfo nel carbone, e dell'analisi immediata ed elementare al variare della percentuale di carbone Sulcis presente nel carbone in ingresso all'impianto USC. Per evitare l'introduzione nell'impianto USC di un combustibile troppo ricco di zolfo, la percentuale massima di carbone Sulcis in ingresso è stata fissata pari al 50% in massa.

Dalla figura 1.1 emerge come il potere calorifico del carbone diminuisca all'aumentare della percentuale di carbone Sulcis nel carbone in ingresso, passando da 25.03 MJ/kg (carbone estero) a 23.16 MJ/kg (50% Sulcis). La figura 1.2 mostra l'incremento della percentuale di zolfo nel carbone all'aumentare della percentuale di carbone Sulcis; lo zolfo passa dallo 0.91% (carbone estero) al 3.77% (50% Sulcis). La figura 1.3 mostra invece l'analisi immediata del carbone in ingresso: all'aumentare della percentuale di carbone Sulcis aumentano la materia volatile, l'umidità e le ceneri, mentre diminuisce la quota di carbonio fisso. Infine, la figura 1.4 mostra l'analisi elementare della miscela; all'aumentare della percentuale di carbone Sulcis si ha un aumento della frazione massica della maggior parte dei componenti (zolfo, idrogeno, ceneri e umidità), con l'eccezione dell'ossigeno che rimane pressoché costante e di carbonio e azoto che invece diminuiscono.

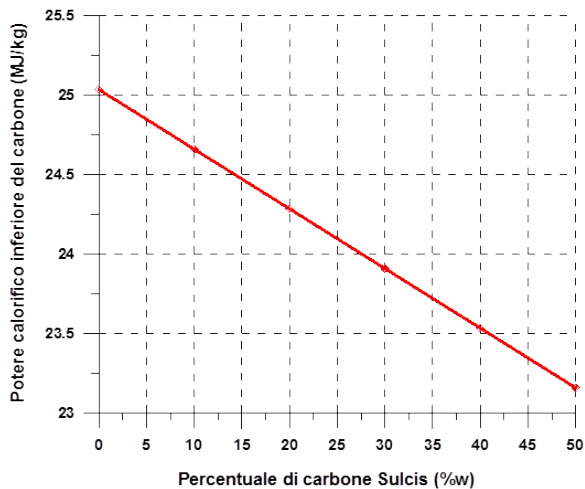


Figura 1.1 Potere calorifico inferiore del carbone in funzione della percentuale di carbone Sulcis.

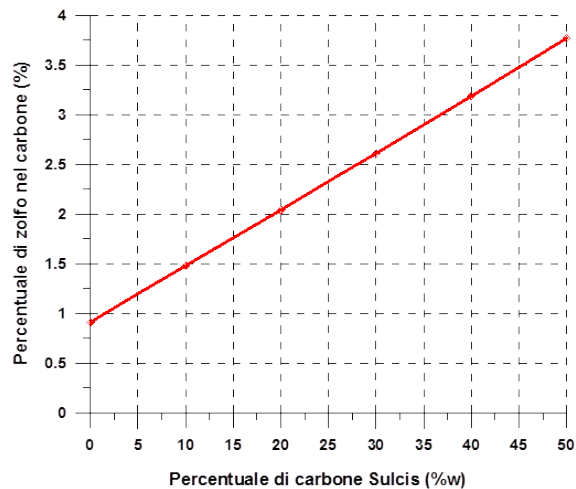


Figura 1.2 Percentuale di zolfo nel carbone in funzione della percentuale di carbone Sulcis.

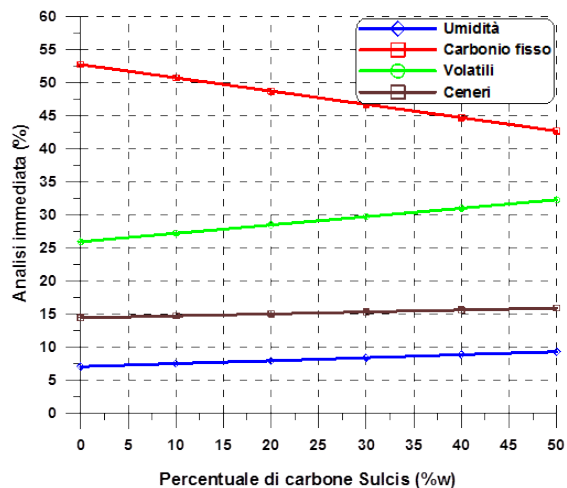


Figura 1.3 Analisi immediata del carbone in funzione della percentuale di carbone Sulcis.

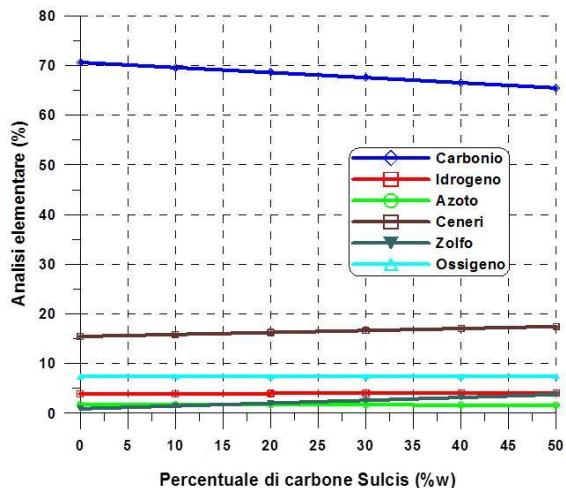


Figura 1.4 Analisi elementare del carbone in funzione della percentuale di carbone Sulcis.

1.2 Sezione di potenza

In considerazione della taglia dell'impianto USC scelta nella ricerca in oggetto (per poter effettuare un confronto con le prestazioni dell'impianto IGCC, è stata fissata la potenza primaria fornita con il combustibile, assunta pari a 1000 MW), l'impianto USC è basato su una configurazione tipica degli impianti a vapore di taglia 400-600 MW. In particolare l'impianto si basa su un ciclo con surriscaldamento del vapore e un solo risurriscaldamento. Il ciclo è rigenerato mediante sette spillamenti di vapore, dei quali il quarto alimenta il degasatore.

A titolo esemplificativo in figura 1.5 è riportato uno schema semplificato di un impianto USC, che tuttavia non corrisponde pienamente allo schema dell'impianto studiato nel presente lavoro.

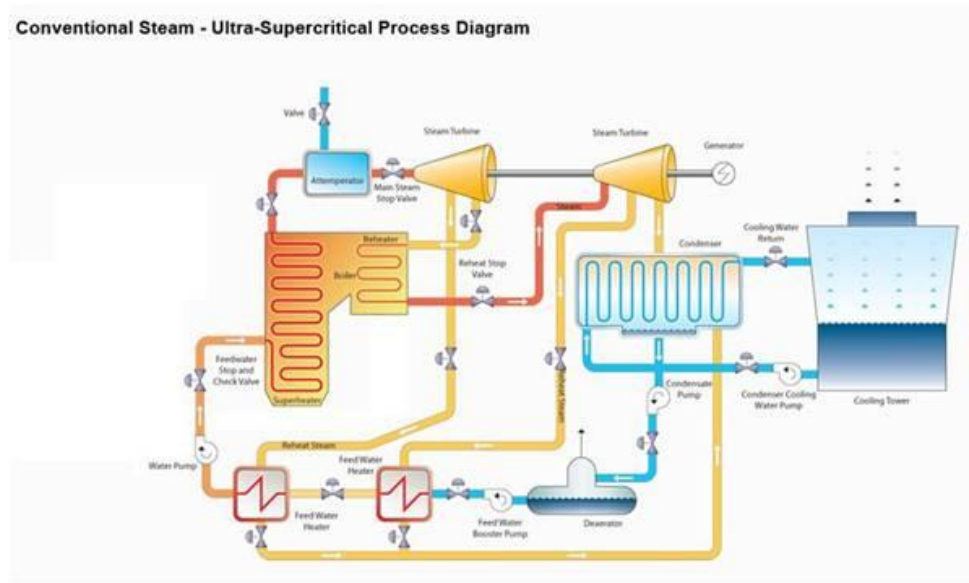


Figura 1.5 Schema esemplificativo di impianto USC

Una configurazione più dettagliata dell'impianto è invece presentata nella successiva figura 1.6 dove è riportata la configurazione dell'impianto USC qui considerato secondo la schematizzazione basata sul software Gate-Cycle.

Oltre ad operare ad una pressione maggiore di quella critica, i più moderni impianti USC sono caratterizzati da una temperatura massima del vapore surriscaldato e risurriscaldato sensibilmente maggiore delle corrispondenti temperature tipiche degli impianti sub-critici convenzionali. Il contemporaneo aumento della temperatura e della pressione del vapore surriscaldato e risurriscaldato consente pertanto un sensibile aumento delle prestazioni (in particolare rendimento e potenza specifica) senza un deterioramento delle caratteristiche del vapore alla fine della sua espansione e, quindi, senza penalizzazioni per la turbina a vapore.

Una dettagliata analisi dell'influenza della pressione e della temperatura massima del ciclo sulle prestazioni dell'impianto, effettuata attraverso la modellistica sviluppata è stata presentata nel precedente rapporto RSE283 "Analisi e modellazione dei processi di conversione termica del carbone con trattamento e conversione degli effluenti gassosi prodotti".

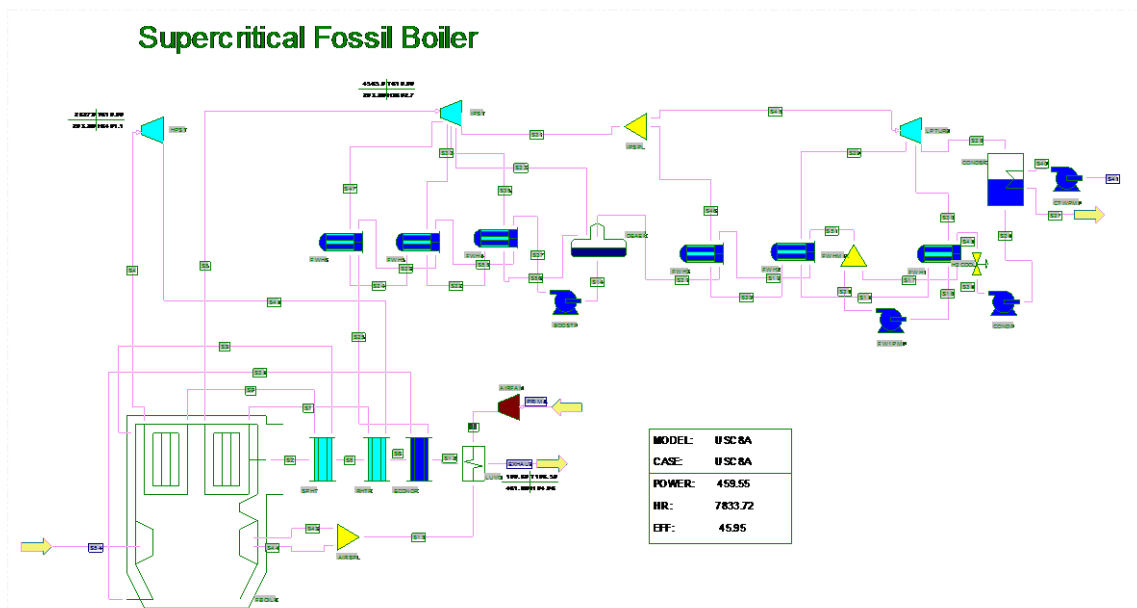


Figura 1.6 Schema Gate-Cycle dell’impianto USC

Le prestazioni sono state valutate con riferimento all’impianto mostrato in figura 1.6, le cui principali caratteristiche operative e funzionali sono riportate nella seguente tabella 1.6. L’impianto, come detto, è alimentato con un mix di carbone Sulcis e carbone di importazione a basso tenore di zolfo le cui caratteristiche principali sono riportate nel precedente paragrafo 1.1 e in Appendice. La portata di carbone in ingresso è tale da fornire una potenza termica del combustibile pari a 1000 MW, ed è quindi variabile in funzione della percentuale di carbone Sulcis nel carbone in ingresso. Nella tabella 1.7 vengono riportati il potere calorifico inferiore e la portata di carbone in ingresso all’impianto USC per 3 differenti valori della percentuale massica di carbone Sulcis (0, 25 e 50%).

Tabella 1.6 Dati di funzionamento impianto USC

Potenza termica associata al combustibile in ingresso	1000	MW
Temperatura massima del vapore SH	600	°C
Pressione massima del vapore SH	275	bar
Pressione minima (condensatore)	0.05	bar
Temperatura del vapore RH	610	°C
Pressione del vapore RH	65	bar
Pressione degasatore	6.0	bar
Rendimento turbina alta pressione	0.942	
Rendimento turbina media pressione	0.961	
Rendimento turbina bassa pressione	0.880	
ΔT minimo scambiatori alta pressione	-1.5	°C
ΔT minimo scambiatori bassa pressione	1.5	°C

Tabella 1.7 Potere calorifico inferiore e portata del combustibile in ingresso all'impianto USC

Percentuale di carbone Sulcis nel combustibile in ingresso	%	0	25	50
Potere calorifico inferiore del carbone	MJ/kg	25.03	24.09	23.16
Portata di carbone	kg/s	39.95	41.51	43.18

L'analisi delle prestazioni dell'impianto è stata quindi condotta al variare della percentuale massica di carbone Sulcis nel carbone in ingresso. Nelle figure 1.7-1.11 seguenti vengono riportate in funzione della percentuale di carbone Sulcis: la portata di fumi in uscita dall'impianto USC, la percentuale di SO₂ nei fumi, la temperatura dei fumi imposta allo scarico, la percentuale di CO₂ nei fumi allo scarico e il rendimento dell'impianto USC.

La figure 1.7 e 1.8 mostrano come la portata di fumi e la percentuale di SO₂ nei fumi aumentino con la percentuale di carbone Sulcis nel carbone in ingresso, rispettivamente per la maggiore portata di carbone in ingresso e per la maggiore presenza di zolfo nel carbone in ingresso.

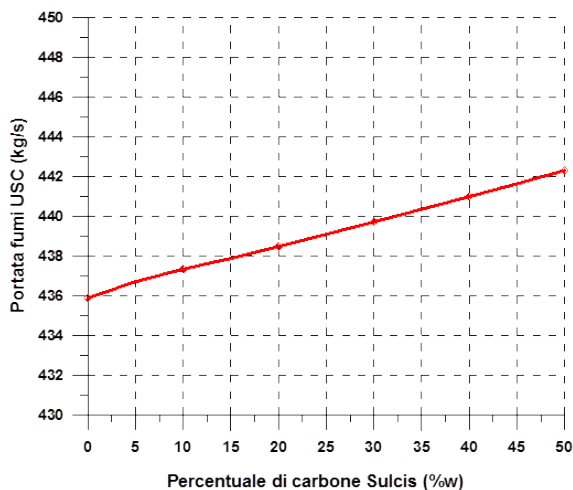


Figura 1.7 Portata dei fumi in uscita in funzione della percentuale di carbone Sulcis.

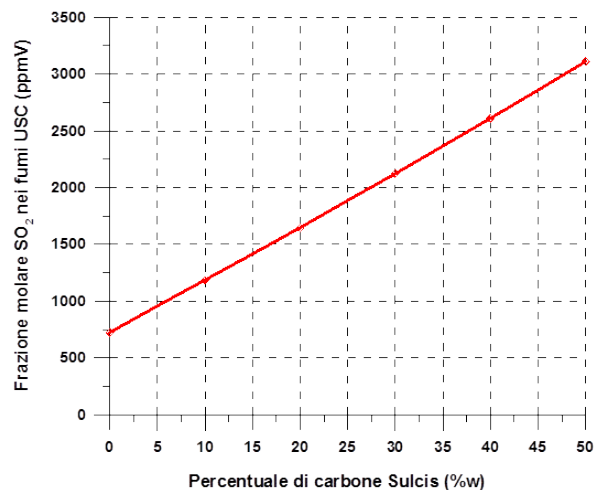


Figura 1.8 Frazione molare di SO₂ nei fumi in uscita in funzione della percentuale di carbone Sulcis.

L'analisi delle prestazioni dell'impianto USC è stata effettuata imponendo una temperatura dei fumi allo scarico calcolata in funzione della percentuale di SO₂ negli stessi, valore che influenza la temperatura di rugiada. Una frazione molare di SO₂ nei fumi pari a quella calcolata per l'impianto USC alimentato con solo carbone estero (724 ppmv) richiede una temperatura dei fumi pari almeno a 120 °C, mentre con il 50% di carbone Sulcis, la maggior frazione molare di SO₂ nei fumi (3112 ppmv) comporta che la temperatura dei fumi debba essere portata almeno a 135 °C.

La figura 1.9 mostra come la temperatura dei fumi imposta allo scarico aumenti con la percentuale di carbone Sulcis per la maggiore temperatura di rugiada. La figura 1.10 mostra come la frazione molare di CO₂ nei fumi diminuisca leggermente con la percentuale di carbone Sulcis passando da 0.15 (100% estero) a 0.145 (50% Sulcis).

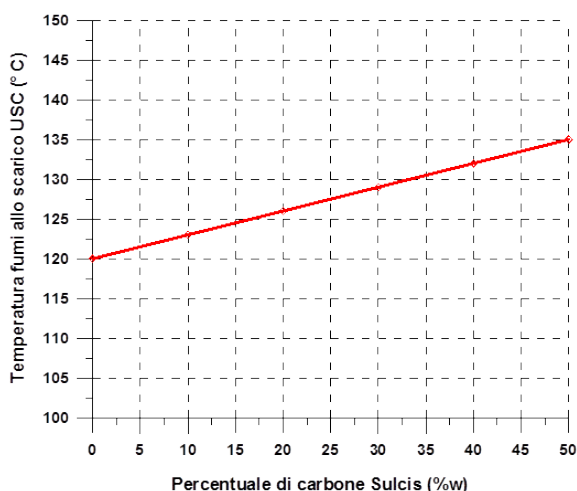


Figura 1.9 Temperatura dei fumi in uscita in funzione della percentuale di carbone Sulcis.

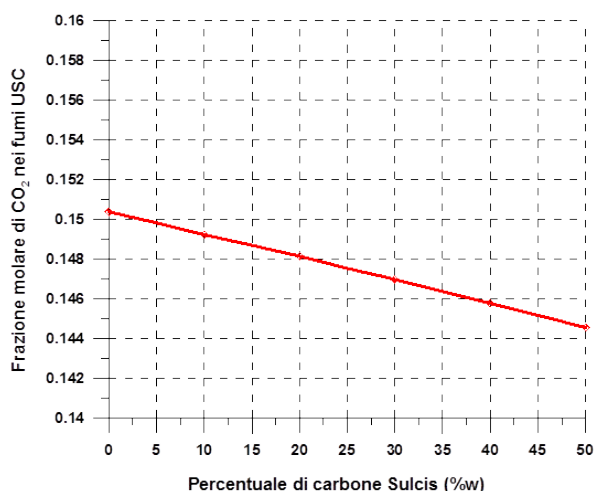


Figura 1.10 Frazione molare di CO₂ nei fumi in uscita in funzione della percentuale di carbone Sulcis.

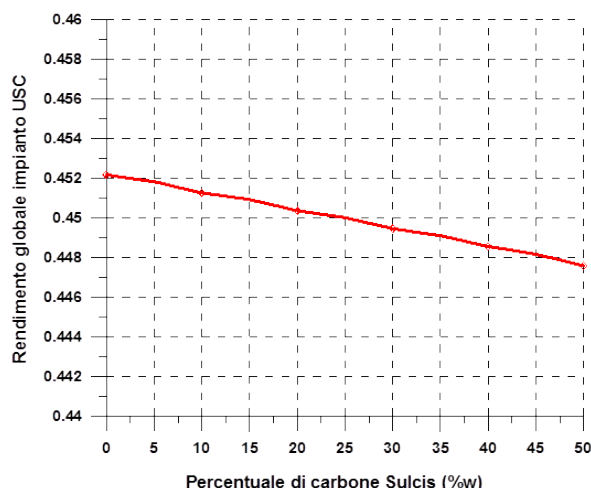


Figura 1.11 Rendimento impianto USC in funzione della percentuale di carbone Sulcis.

La figura 1.11 illustra l’andamento del rendimento dell’impianto USC al variare della percentuale di carbone Sulcis nel carbone in ingresso. Il rendimento dell’impianto USC è stato calcolato come rapporto tra la potenza effettiva dell’impianto e la potenza primaria in entrata fornita con il combustibile (assunta pari a 1000 MW), a monte dei sistemi di purificazione e trattamento dei gas reflui. Come atteso il rendimento dell’impianto USC si riduce all’aumentare della percentuale di carbone Sulcis, per la maggior portata e temperatura dei fumi allo scarico; la figura 1.11 mostra che il rendimento è pari a 45.21% per alimentazione a solo carbone estero e pari a 44.76% per l’alimentazione con 50% di carbone Sulcis. In tabella 1.8 sono riportate le principali prestazioni dell’impianto USC per le diverse composizioni del carbone considerate.

Tabella 1.8 Principali prestazioni dell'impianto USC per diverse percentuali di carbone Sulcis

Percentuale massica di carbone Sulcis nel carbone in ingresso	%w	0	25	50
Potenza del combustibile in ingresso	MW	1000.0	1000.0	1000.0
Potere calorifico inferiore del combustibile (carbone)	MJ/kg	25.03	24.09	23.16
Portata di combustibile	kg/s	39.95	41.51	43.18
Potenza effettiva dell'impianto	MW	452.13	449.98	447.54
Rendimento globale dell'impianto	%	45.21	45.00	44.75
Temperatura massima del vapore SH	°C	600	600	600
Pressione massima del ciclo (mandata pompa alimento)	bar	315	315	315
Pressione minima (al condensatore)	bar	0.048	0.048	0.048
Portata dei gas reflui	kg/s	435.88	439.08	442.30
Temperatura dei gas reflui	°C	120	127.5	135

Le prestazioni dell'impianto vengono riportate con maggiore dettaglio nelle successive tabelle 1.9 e 1.10. In particolare in tabella 1.9 vengono riportate le potenze delle singole turbine a vapore, delle pompe e del ventilatore asservito alla compressione dell'aria comburente in ingresso al generatore di vapore.

Tabella 1.9 Potenze delle macchine principali dell'impianto USC

Percentuale di carbone Sulcis	%w	0	25	50
Potenza turbina HP	MW	120.58	120.04	119.43
Potenza turbina IP	MW	199.72	198.84	197.83
Potenza turbina LP	MW	165.50	164.76	164.93
Potenza ventilatore	MW	3.77	3.81	3.85
Potenza pompa acqua raffreddamento	MW	1.30	1.29	1.28
Potenza pompe	MW	12.02	11.98	11.92

Come atteso la potenza fornita dalle turbine di alta, media e bassa pressione e quella richiesta dalle pompe decresce all'aumentare della percentuale di carbone Sulcis in ingresso, per la minore portata di vapore evolvente nel ciclo, mentre la potenza assorbita dal ventilatore cresce per la maggiore portata d'aria in ingresso al generatore di vapore.

Nella tabella 1.10 sono invece riportate portate, pressioni e temperature del vapore nei punti caratteristici dell'impianto USC, con riferimento all'impianto alimentato da un carbone costituito per il 100% da carbone estero. Nel caso di alimentazione con carbone Sulcis pressioni e temperature del ciclo a vapore non cambiano, mentre si modificano i valori della temperatura dell'aria in ingresso (205 °C per alimentazione con solo carbone estero e 190 °C per alimentazione al 50% con carbone Sulcis) e dei fumi (120 °C per alimentazione con solo carbone estero e 135 °C per alimentazione al 50% con carbone Sulcis). Inoltre i valori di portata si modificano leggermente al variare della percentuale di carbone Sulcis.

Tabella 1.10 Portate, pressione e temperature dell'impianto USC

	portata	pressione	temperatura
	(kg/s)	(bar)	(°C)
ingresso turbina HP	309.96	273.5	600
uscita turbina HP	309.96	67.5	369.7
ingresso turbina IP	309.96	64.8	610
uscita turbina IP	271.56	6.5	268.7
ingresso turbina LP	262.04	6.5	268.7
uscita turbina LP	216.53	0.048	32.1
1° spillamento	14.44	33.0	497.3
2° spillamento	12.44	20.0	421.7
3° spillamento	11.54	12.0	348.9
4° spillamento	9.52	6.5	268.7
5° spillamento	14.30	3.7	210.2
6° spillamento	13.48	1.44	117.3
7° spillamento	17.78	0.45	79.0
acqua alimento ingresso degasatore	262.04	6.5	137.8
acqua alimento uscita degasatore	309.96	6	158.8
acqua alimento ingresso GV	309.96	290.5	296.4
acqua raffr. Ingr./Usc. condensatore	11168	2.0	18.2/28.2
aria ingresso GV	401.68	1.073	205.0

1.3 Sezione di trattamento e purificazione dei gas reflui

Nel presente studio si considera un sistema di depurazione dei gas reflui prodotti dall'impianto USC basato sulla tecnologia SNOX per la rimozione combinata della SO_2 e degli NO_x . Tale soluzione è quella proposta nell'ambito del "Progetto integrato Miniera-Centrale" del Sulcis.

Il processo SNOX, sviluppato dalla società Harold Topsoe all'inizio degli anni Novanta del secolo scorso, presenta diversi vantaggi rispetto ai tradizionali impianti di desolforazione e denitrificazione. In particolare è caratterizzato da minori assorbimenti energetici e permette un ulteriore preriscaldamento dell'aria in ingresso al generatore di vapore, con conseguente minore penalizzazione sul rendimento globale dell'impianto. Il processo SNOX non presenta scarti di processo, producendo un prodotto commerciale come l'acido solforico ed è caratterizzato da costi di gestione che diminuiscono con l'aumentare del tenore di zolfo. È richiesto inoltre un volume inferiore del catalizzatore DeNOx rispetto ai tradizionali sistemi SCR e infine, per esigenze di processo, la tecnologia SNOX deve necessariamente operare con una maggiore efficienza di abbattimento delle polveri [12-16].

La maggior parte degli NO_x si formano durante il processo di combustione come risultato di due meccanismi di ossidazione: reazione dell'azoto nell'aria comburente con l'ossigeno in eccesso ad elevate temperature (thermal NO_x) ed ossidazione dell'azoto contenuto nel carbone (fuel NO_x). Inoltre nella fase iniziale del processo di combustione, complesse interazioni tra le molecole di azoto e i radicali liberi degli idrocarburi portano alla formazione di altre molecole di NO_x (prompt NO_x). Le tecniche per la rimozione degli NO_x dai gas di scarico possono essere classificate in due categorie: rimozione durante la combustione e rimozione post-combustione. La tecnologia SNOX appartiene alla seconda categoria.

Gli SO_2 invece si formano durante la combustione, a causa della presenza dello zolfo contenuto nei combustibili fossili. La maggior parte dei sistemi di rimozione degli SO_2 si basa sull'utilizzo di sorbenti a base di calcio o di sodio che, reagendo con gli ossidi di zolfo portano alla formazione di solfiti e solfati. La tecnologia SNOX si basa invece su un differente approccio, rimuovendo gli ossidi di zolfo attraverso l'ossidazione dell' SO_2 in SO_3 tramite un catalizzatore e attraverso la successiva trasformazione, con l'introduzione di vapore acqueo, dell' SO_3 in acido solforico (H_2SO_4).

In figura 1.12 è presentato uno schema generale dell'impianto SNOX, con l'indicazione delle principali caratteristiche di processo (temperature, pressioni, composizioni).

L'impianto SNOX è costituito da uno scambiatore di calore gas-gas, due bruciatori, una sezione di denitrificazione e ossidazione del biossido di zolfo SO_2 in SO_3 , e una sezione di condensazione dell'acido solforico.

I gas di scarico in uscita dal generatore di vapore vengono raffreddati nello scambiatore rigenerativo dell'aria comburente (Ljungström), non presente nello schema di figura 1.12, vengono poi sottoposti ad un processo di rimozione del particolato molto spinto, mediante filtri a manica e, quindi, entrano nell'impianto SNOX vero e proprio. Nell'impianto è presente un ventilatore in grado di fornire l'incremento di pressione necessario per vincere le perdite di carico della sezione SNOX (nell'impianto in esame sono state assunte pari a 60 mbar). I gas entrano nel ventilatore a circa 210 °C e, dato il limitato rapporto di compressione del ventilatore, fuoriescono ad una temperatura di poco maggiore (circa 220 °C). In uscita dal ventilatore vengono riscaldati dapprima attraverso uno scambiatore gas-gas in controcorrente con i gas di scarico depurati e, successivamente, mediante un bruciatore alimentato a metano (CH_4). A valle di quest'ultimo è presente la sezione di denitrificazione e ossidazione dell' SO_2 in SO_3 , a monte della quale viene iniettata l'ammoniaca necessaria al processo di denitrificazione.

Nella sezione di denitrificazione e ossidazione degli ossidi di zolfo (DeNOx), cuore del processo SNOX, avvengono le reazioni di riduzione catalitica degli NO_x in azoto e acqua, e di ossidazione catalitica degli SO_2 in SO_3 . Entrambe le reazioni sono esotermiche e causano un leggero incremento della temperatura del gas che risulta essere funzione della percentuale di ossidi di azoto e di zolfo e pertanto dipende dalla percentuale di carbone Sulcis nel carbone in ingresso (l'incremento è limitato per la ridotta frazione molare di ossidi di azoto e di zolfo nel gas da trattare). All'uscita della sezione il gas denitrificato viene raffreddato nello scambiatore gas-gas GGHE, in controcorrente con il gas da purificare. Il gas in uscita dallo scambiatore è ricco di SO_3 che reagisce con il vapore formando acido solforico (H_2SO_4) in fase gassosa.

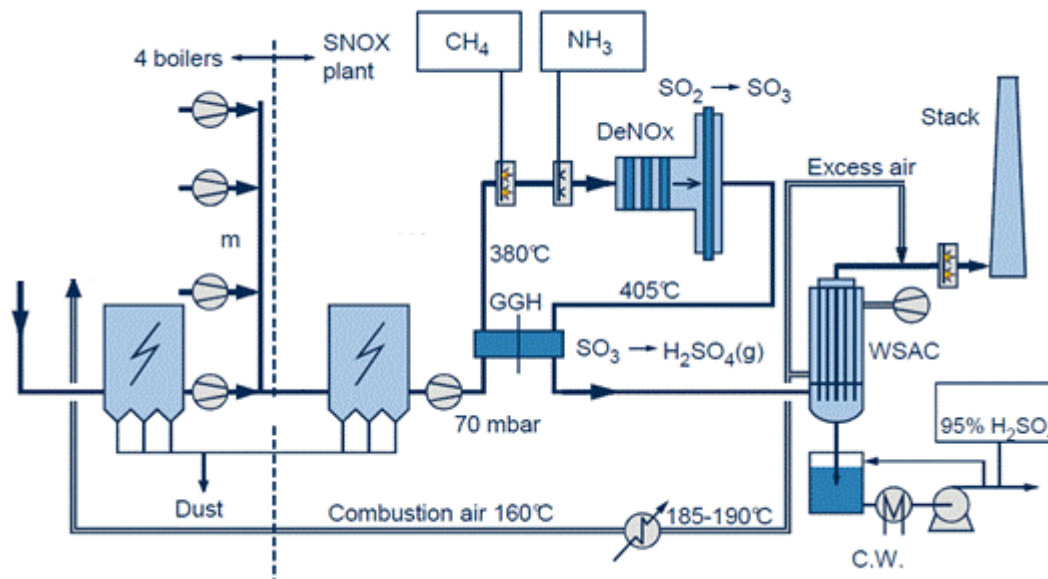


Figura 1.12 Schema impianto SNOX

Nel “Wet Sulfuric Acid Condenser (WSAC)” i gas di scarico vengono ulteriormente raffreddati, in parte condensati e la fase liquida viene separata. La miscela liquida ottenuta in uscita dal WSAC è costituita principalmente da H₂SO₄ e in parte da acqua e presenta una purezza dell’H₂SO₄ che dipende dalla temperatura di condensazione. Per poter ottenere un prodotto commerciale generalmente la frazione massica di H₂SO₄ si attesta sul 95% (il restante 5% è acqua). I gas depurati contengono una quantità minima di SO₂ (la frazione non convertita in SO₃ nel reattore) e di H₂SO₄, generalmente qualche decina di ppm, e vengono quindi riscaldati fino alla temperatura opportuna ad evitare la formazione di condensa acida, funzione della frazione molare di SO₂, ed inviati al camino, nel caso di impianto convenzionale, oppure alla sezione di decarbonizzazione ove questa sia presente. Il riscaldamento avviene dapprima tramite il mescolamento con parte dell’aria di alimento, portata a 160 °C sfruttando la potenza termica disponibile al WSAC, e poi completato tramite un secondo bruciatore alimentato a metano. Più specificamente il processo SNOX si basa sulle reazioni di denitrificazione e desolforazione indicate di seguito:

- riduzione catalitica degli NOx (NO nella fattispecie) tramite NH₃:

$$\text{NO} + \text{NH}_3 + \frac{1}{4} \text{O}_2 = \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O} + 13.6 \text{ MJ/kg}_{\text{NO}}$$
- Ossidazione catalitica degli SO₂ in SO₃:

$$\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SO}_3 + 3.09 \text{ MJ/kg}_S$$
- Idratazione dell’S₃ in H₂SO₄:

$$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (gas)} + 3.05 \text{ MJ/kg}_S$$
- Raffreddamento in tubi di vetro raffreddati ad aria all’interno del “WSA Condenser” e condensazione selettiva dell’H₂SO₄

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (gas)} \rightarrow 95\% \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ (liq)} \text{ (200}^\circ\text{C)} + 1.8 \text{ MJ/kg}_S$$

L'utilizzo della tecnologia SNOX permette di ottenere elevati livelli di rimozione degli inquinanti, specie del particolato, degli ossidi di zolfo e di azoto. L'efficienza di rimozione del particolato raggiunge valori dell'ordine del 99%, mentre le relative emissioni al camino sono minori di 1 mg/Nm^3 . Nei filtri a manica a valle del boiler vengono rimosse le polveri e il particolato con efficienze del 98%; tale livello di abbattimento del particolato è richiesto principalmente al fine di mantenere efficienti i catalizzatori della sezione di desolfurazione. Inoltre gli stessi catalizzatori grazie alle pareti adesive riescono a trattenere, alle temperature operative, il 90% delle polveri residue. Le polveri ancora presenti nel gas vengono poi rimosse nel WSAC, che rimuove il particolato utilizzando le particelle di polvere come nuclei. La sezione di ossidazione dell' SO_2 elimina anche il CO e gli idrocarburi presenti nei gas. Inoltre poiché nella sezione DeNOx la sezione di ossidazione dello zolfo segue la sezione di denitrificazione, l'ammoniaca non reagita nella sezione di denitrificazione viene ossidata in azoto, vapor d'acqua e una piccola quantità di NO_x , permettendo il funzionamento dell'SCR anche con rapporti stechiometrici NH_3/NO_x leggermente più alti di quelli usualmente utilizzati. Questo permette di diminuire il volume del catalizzatore e di aumentare l'efficienza. Normalmente l'SCR opera con rapporti stechiometrici in un campo 1.0-1.05 e il sistema di riduzione ha un'efficienza dell'ordine del 95-96% con concentrazioni di NO_x in ingresso dell'ordine di 500-700 ppmv. La rimozione dell' SO_2 è fortemente dipendente dall'efficienza di ossidazione dell' SO_2 in SO_3 nel letto di ossidazione catalitica. L'efficienza è funzione principalmente di due fattori: la velocità di attraversamento del letto e la temperatura operativa. L'efficienza di rimozione è dell'ordine del 98% per concentrazioni in ingresso di circa 2000 ppm. È tuttavia necessario ricordare come per quanto l'efficienza di rimozione degli ossidi di azoto e di ossidazione dell' SO_2 in SO_3 all'interno della sezione DeNOx sia attorno rispettivamente al 96% e al 98%, in realtà nell'impianto complessivo questa efficienza si riduce, a causa dei trafileamenti di gas presenti nello scambiatore GGHE. Infatti per ragioni economiche negli impianti SNOX si preferisce utilizzare uno scambiatore di tipo Ljungstrom che non assicura una perfetta tenuta delle correnti gassose, ma presenta un costo decisamente inferiore.

Ai fini del presente studio il processo SNOX testé descritto è stato simulato mediante un codice di calcolo dedicato appositamente sviluppato con il software Aspen-Plus.

In figura 1.13 viene rappresentato lo schema del processo SNOX in ambiente ASPEN.

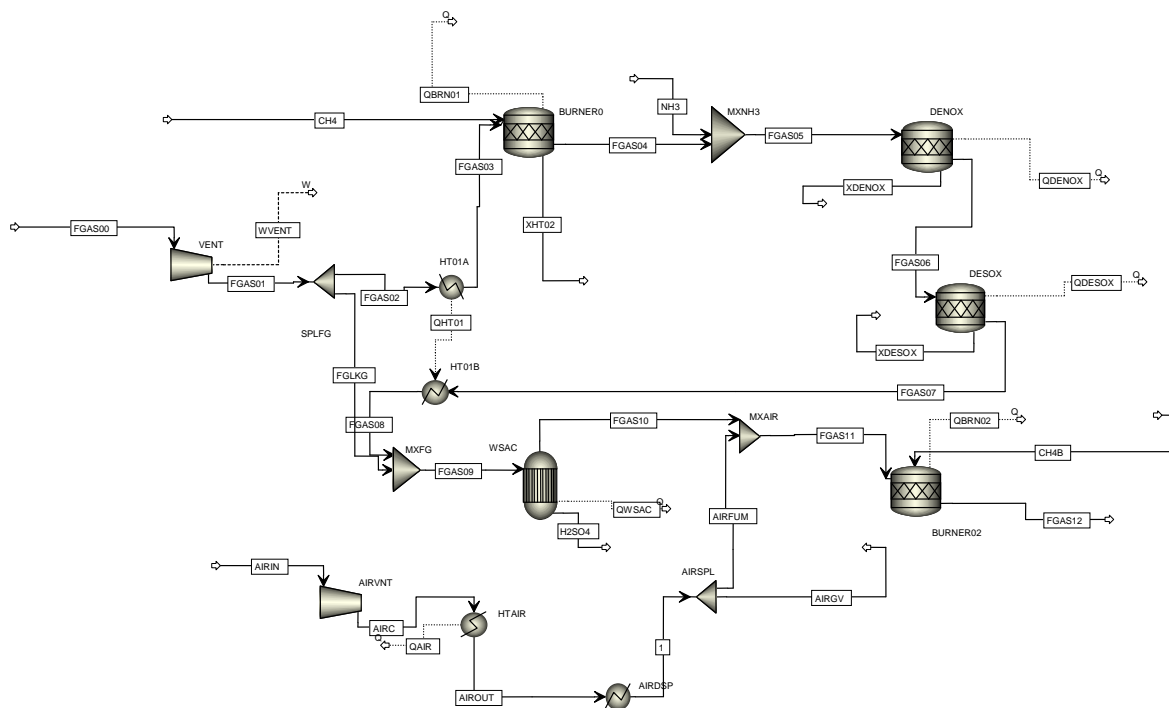


Figura 1.13 Schema ASPEN del processo SNOX

Sezione di Denitrificazione

La bontà del processo di denitrificazione nell'impianto SNOX è valutata attraverso un rendimento di rimozione, definito come il rapporto tra la massa (o la portata) di NO_x ridotta ad azoto molecolare nella sezione e la massa (o la portata) di NO_x in ingresso. Il rendimento di rimozione è funzione della quantità di ammoniaca NH₃ introdotta nel sistema. Nell'impianto SNOX in esame nel presente studio è stato fissato un rendimento di rimozione pari al 95.8%.

Sezione di Desolfurazione

Nella sezione di desolfurazione avvengono il processo di ossidazione catalitica degli SO₂ in SO₃ e l'idratazione dell'SO₃ in H₂SO₄ con susseguente condensazione dell'acido solforico. Mentre il primo è un processo esotermico, che per gli impianti SNOX presenta di norma un rendimento attorno al 98%, più interessante è l'analisi delle prestazioni della sezione WSAC dove avviene la condensazione dell'acido solforico. Nel precedente rapporto RSE283 era illustrata una analisi approfondita della sezione WSAC, di cui si riportano di seguito i principali risultati. Nella sezione WSAC la quantità di H₂SO₄ rimossa sotto forma liquida dipende dalla temperatura alla quale avviene la condensazione; la riduzione della temperatura permette di ridurre la quantità di acido solforico nel gas purificato in uscita, ma nel contempo implica anche la produzione di una miscela liquida in uscita dall'assorbitore caratterizzata da una frazione massica inferiore di acido solforico per la presenza di maggiori quantità di acqua condensata.

In figura 1.14 è mostrata la frazione massica di H₂SO₄ nel condensato in uscita dal WSAC in funzione della temperatura di condensazione (il complemento a 1 è costituito dall'acqua). Dalla figura emerge come per ottenere una miscela di acido solforico con purezza superiore al 95% sia necessario operare con temperature di condensazione superiori a 72 °C.

Per valutare le prestazioni del processo si introduce un rendimento di assorbimento dell'H₂SO₄ definito come rapporto tra la portata di H₂SO₄ nella miscela liquida in uscita e la portata totale di H₂SO₄ (miscela liquida + gas di scarico). Come mostra la figura 1.15, per ottenere un assorbimento pressoché completo dell'acido solforico presente nei gas di scarico è necessario ridurre la temperatura fino a valori intorno a 60 °C, ma questo comporterebbe una purezza dell'H₂SO₄ nella fase liquida inferiore al 90% e pertanto questa soluzione non rappresenta una scelta opportuna. Con una temperatura dei gas intorno a 70-75 °C, d'altra parte, si ottengono rendimenti di rimozione intorno o superiori al 98%, soluzione che può rappresentare invece un giusto compromesso, permettendo anche di ottenere una purezza dell'H₂SO₄ nella fase liquida attorno al 95%.

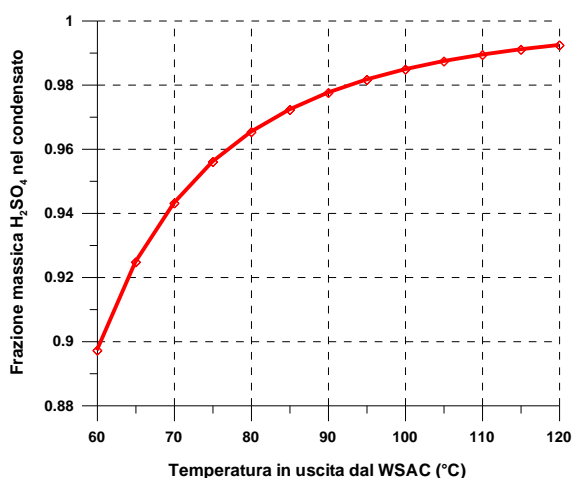


Figura 1.14 Frazione massica di H₂SO₄ nel condensato in uscita dal WSAC.

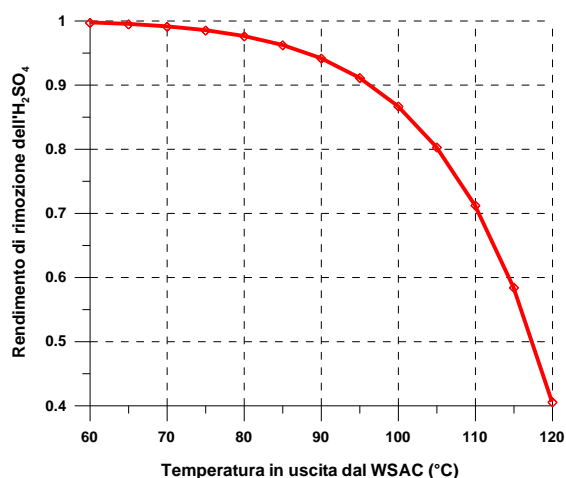


Figura 1.15 Rendimento di rimozione dell'H₂SO₄ nella sezione WSAC.

La potenza termica ceduta durante il raffreddamento del gas in uscita dallo scambiatore gas-gas GGHE e per la condensazione dell'acido solforico viene utilizzata per effettuare il preriscaldamento dell'aria in ingresso al generatore di vapore dell'impianto USC. Una riduzione della temperatura operativa della sezione WSAC oltre ad assicurare una maggiore rimozione dell'acido solforico permette pertanto di ottenere una maggiore potenza termica disponibile per il riscaldamento dell'aria.

In particolare nell'impianto in esame la temperatura di condensazione dell'acido solforico è stata fissata con l'obiettivo di ottenere una fase liquida pura in H₂SO₄ intorno al 95%. Tale valore è garantito da una temperatura del gas purificato leggermente superiore a 72 °C e permette di ottenere una concentrazione di zolfo nel gas di scarico intorno a 20 ppm.

La quantità di zolfo presente infine nei gas di scarico è data dalla somma di SO₂, SO₃ e H₂SO₄. La presenza di SO₂ nei gas reflui è data dalla mancata ossidazione in SO₃ di parte di esso nell'impianto SNOX, l'SO₃ risulta invece praticamente assente, mentre la quantità di H₂SO₄ presente nei fumi dipende dalla temperatura di condensazione nel WSAC.

In tabella 1.11 vengono riportati i principali parametri operativi della sezione SNOX, mentre in tabella 1.12 vengono riportati la frazione molare dei singoli componenti del gas in ingresso alla sezione SNOX per differenti percentuali di carbone Sulcis nel carbone in ingresso.

Tabella 1.11 Parametri operativi dell' impianto SNOX

Temperatura operativa della sezione DeNO _x	450	°C
ΔT minimo scambiatore GGHE	25	°C
Temperatura dei fumi allo scarico	100	°C
Temperatura dell'aria all'ingresso del Ljungstrom	160	°C
Percentuale di fumi bypassata nello scambiatore	2	%
Frazione massica dell'H ₂ SO ₄ in uscita	95	%
Temperatura di condensazione dell' H ₂ SO ₄	72	°C

Tabella 1.12 Composizione gas in ingresso alla sezione SNOX

Percentuale di carbone Sulcis	0%	25%	50%
CO ₂	0.1504	0.1475	0.1445
N ₂	0.7414	0.7387	0.7359
O ₂	0.0288	0.0288	0.0288
Ar	0.0088	0.0088	0.0088
CO	23 ppm	22 ppm	22 ppm
H ₂	0	0	0
NO _x	500 ppm	500 ppm	500 ppm
SO ₂	725 ppm	1888 ppm	3112 ppm
H ₂ O	0.0699	0.0743	0.0791

I gas di scarico all'uscita del generatore di vapore dell'impianto USC presentano una composizione che è influenzata, sia pure marginalmente, dalla percentuale di carbone Sulcis. Il gas è principalmente composto

da azoto (circa 74%), CO₂ (circa 15%) e vapore (7-8%). Il gas di scarico presenta una percentuale di ossidi di zolfo compresa tra 725 e 3112 ppm.

Attraverso i modelli sviluppati con i codici Aspen Plus e GateCycle per valutare le prestazioni degli impianti USC non è possibile calcolare le emissioni di NO_x, per le quali si richiedono sofisticati modelli cinetici specificamente concepiti. Pertanto si è scelto di considerare allo scarico del generatore di vapore dell'impianto USC una percentuale di ossido di azoto indipendente dalla percentuale di zolfo presente nel carbone in ingresso e pari a 500 ppmv.

In questo studio sono state valutate le principali prestazioni del processo SNOX in termini di potenza termica consumata nel primo e nel secondo bruciatore, rendimenti di rimozione degli ossidi di zolfo e di azoto ed emissioni degli ossidi di zolfo ed azoto. Questi parametri sono stati valutati in funzione di alcuni parametri operativi della sezione SNOX, quali: la minima differenza di temperatura nel lato caldo dello scambiatore gas-gas GGHE, la temperatura imposta ai fumi allo scarico e la percentuale di fumi che viene bypassata allo scambiatore. Ovviamente ognuno di questi parametri operativi influenza solamente alcune delle prestazioni del processo SNOX.

Dapprima si è valutata l'influenza della minima differenza di temperatura nel lato caldo dello scambiatore gas-gas GGHE sulla potenza termica in ingresso ai bruciatori dello SNOX. In figura 1.16 si riporta la potenza termica in ingresso al primo bruciatore in funzione della minima differenza di temperatura nello scambiatore GGHE per tre differenti percentuali di carbone Sulcis nel carbone in ingresso (0, 25 e 50%), mentre nelle seguenti figure 1.17 e 1.18 si riportano rispettivamente la potenza termica in ingresso al secondo bruciatore e la potenza termica totale, sempre in funzione degli stessi parametri.

È evidente come al diminuire del ΔT tra i gas nello scambiatore GGHE diminuisca la portata di metano in ingresso al primo bruciatore necessaria per riscaldare il flusso gassoso fino alla temperatura operativa della sezione DeNO_x (405 °C) e conseguentemente la potenza termica in ingresso al primo bruciatore. Per inciso si avrebbe una portata nulla di metano per un ΔT dello scambiatore che corrisponde all'incremento di temperatura dei gas dovuto all'esotermicità delle reazioni di denitrificazione e di ossidazione dell'SO₂. A causa della esotermicità della reazione di ossidazione dell'SO₂ in SO₃, il ΔT al quale si raggiunge la portata nulla di metano dipende dalla quantità di zolfo presente nel gas, e pertanto cresce all'aumentare della percentuale di carbone Sulcis in ingresso, passando da un valore di circa 6-7 °C per una alimentazione a solo carbone estero ad un valore di circa 15 °C nel caso di alimentazione con 50% Sulcis. D'altra parte, a minori valori di tale ΔT corrispondono maggiori superfici di scambio termico dello scambiatore di calore gas-gas e pertanto questo aspetto richiede la ricerca della soluzione ottimale che rappresenti il miglior compromesso tra costi di impianto e costi di esercizio.

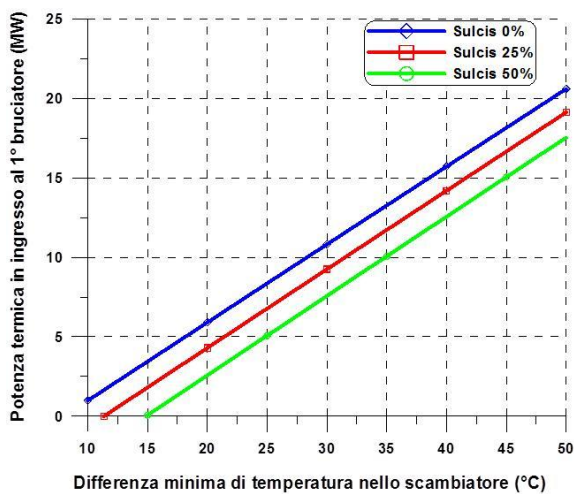


Figura 1.16 Potenza termica in ingresso al 1° bruciatore in funzione del ΔT minimo nello scambiatore.

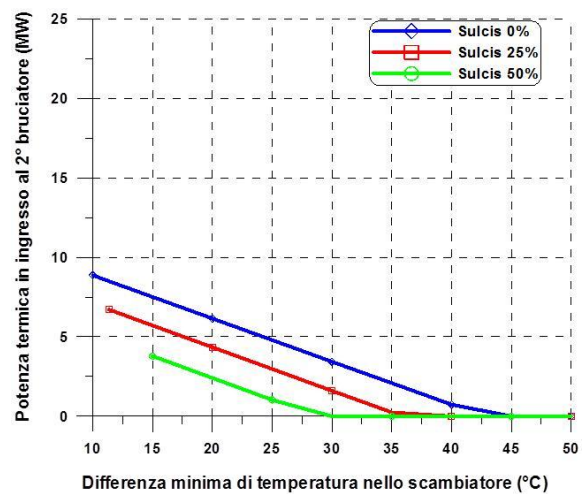


Figura 1.17 Potenza termica in ingresso al 2° bruciatore in funzione del ΔT minimo nello scambiatore.

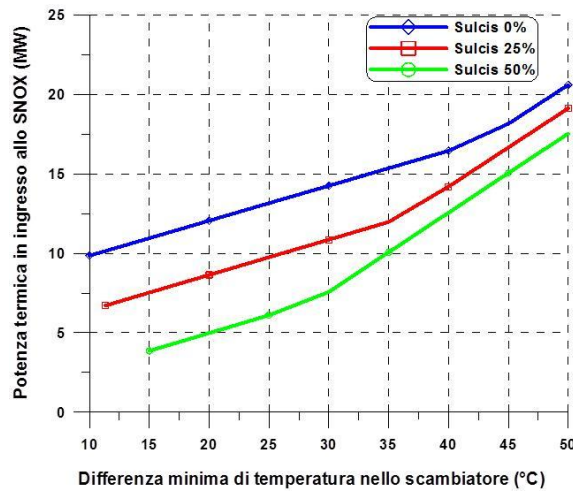


Figura 1.18 Potenza termica in ingresso ai bruciatori SNOX in funzione del ΔT minimo nello scambiatore.

Al contrario un aumento della differenza minima di temperatura nello scambiatore GGHE riduce la potenza termica richiesta dal secondo bruciatore in quanto i gas depurati escono dallo scambiatore ad una temperatura maggiore e pertanto nel raffreddamento successivo nel WSAC cedono una quantità di energia superiore per il preriscaldamento dell'aria. Essendo fissa la portata e la temperatura dell'aria in ingresso al generatore di vapore dell'impianto USC, una maggiore temperatura dei gas permette di avere una portata maggiore di aria di diluizione all'uscita del WSAC e pertanto riduce la richiesta termica per portare i fumi alla temperatura richiesta al camino (assunta pari a 100 °C, in funzione della quantità di SO₂ presenti). L'aumento della percentuale di zolfo riduce anche la potenza termica in ingresso al secondo bruciatore. La figura 1.18 mostra come complessivamente l'aumento della differenza minima di temperatura incrementi la potenza termica in ingresso allo SNOX.

Le figure 1.19 e 1.20 mostrano invece la potenza termica in ingresso al primo bruciatore e la potenza termica totale in ingresso ai due bruciatori dello SNOX in funzione della temperatura dei gas di scarico per tre differenti percentuali di carbone Sulcis nel carbone in ingresso (0, 25 e 50%).

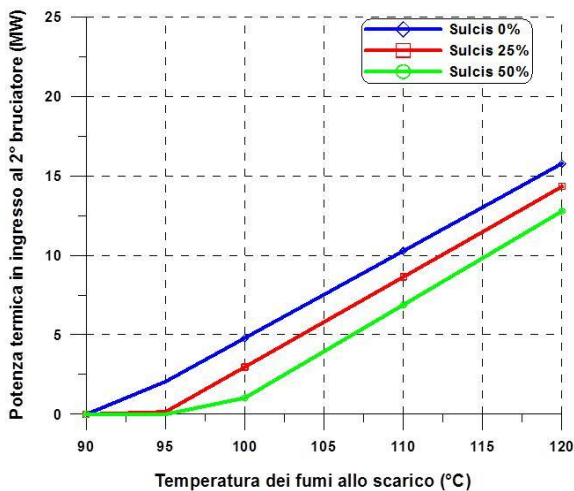


Figura 1.19 Potenza termica in ingresso al 2° bruciatore in funzione della temperatura dei fumi allo scarico.

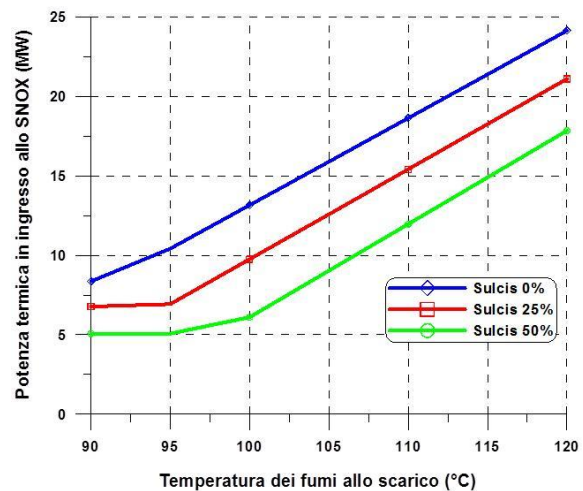


Figura 1.20 Potenza termica in ingresso ai bruciatori SNOX in funzione della temperatura dei fumi allo scarico.

Una variazione della temperatura dei gas di scarico non influenza la potenza termica in ingresso al 1° bruciatore, mentre ovviamente la potenza in ingresso al 2° bruciatore aumenta con la loro temperatura. Si ottiene una potenza termica pari zero quando la temperatura richiesta per i gas di scarico viene raggiunta senza necessità dell’apporto di un bruciatore esterno, ma semplicemente mediante il mescolamento con l’aria riscaldata nel WSAC.

La figura 1.21 mostra il rendimento di rimozione degli ossidi di zolfo e di azoto in funzione della percentuale di fumi bypassata nello scambiatore, che è l’unico parametro tra quelli presi in esame che influenza l’efficienza di rimozione.

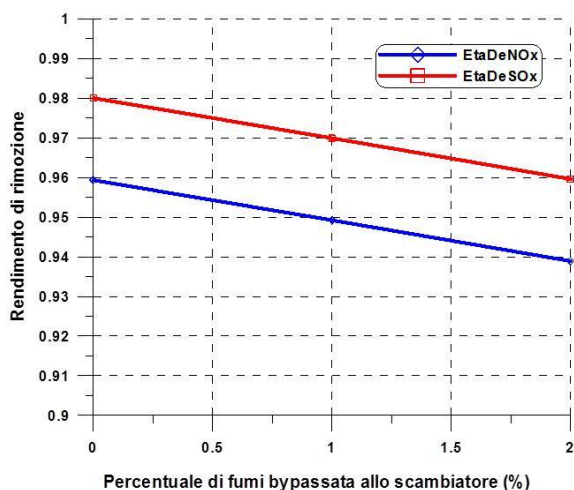


Figura 1.21 Rendimento impianto USC in funzione della percentuale di carbone Sulcis.

Come era lecito attendersi la figura mostra come il rendimento globale di rimozione degli ossidi di zolfo e di azoto sia inferiore ai rendimenti della sezione DeNOx a causa dei trafiletti nello scambiatore, raggiungendo valori inferiori rispettivamente al 96 e al 94%.

Negli impianti di produzione elettrica assume una notevole importanza il controllo delle emissioni di inquinanti, soprattutto in un caso come quello considerato in cui l’impianto viene alimentato anche da una quota consistente di carbone Sulcis, ricco di zolfo.

In tabella 1.13 vengono indicati i limiti normativi vigenti attualmente in Italia per le emissioni di inquinanti da impianti di produzione elettrica.

Tabella 1.13 Limiti di emissione

NO ₂	200	mg/Nm ³ _{Gas secco}
SO ₂	200	mg/Nm ³ _{Gas secco}
Polveri	30	mg/Nm ³ _{Gas secco}

Di seguito nelle figure 1.22-1.27 vengono presentate le emissioni di NO_x , SO_x e H_2SO_4 espresse in $\text{mg}/\text{Nm}^3_{\text{GAS}}$ in funzione della differenza minima di temperatura nel lato caldo dello scambiatore gas-gas e della percentuale di fumi bypassata allo scambiatore per le tre differenti percentuali di carbone Sulcis prese in esame (0, 25, 50%).

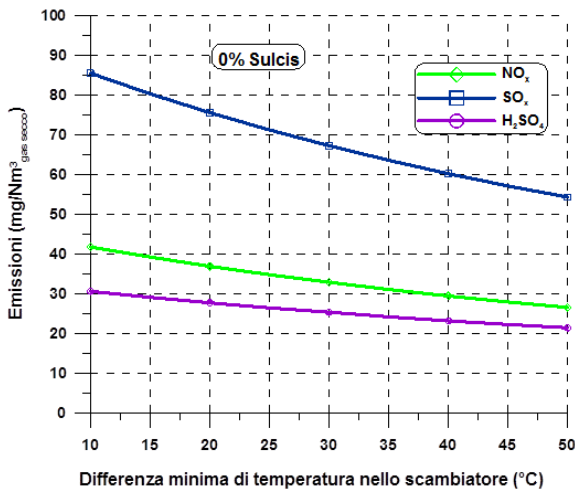


Figura 1.22 Emissioni impianto USC alimentato con carbone estero in funzione del ΔT minimo nello scambiatore.

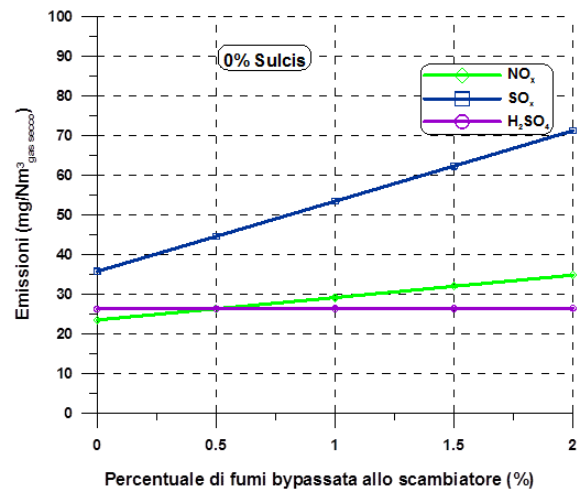


Figura 1.23 Emissioni impianto USC alimentato con carbone estero in funzione della percentuale di fumi bypassata allo scambiatore.

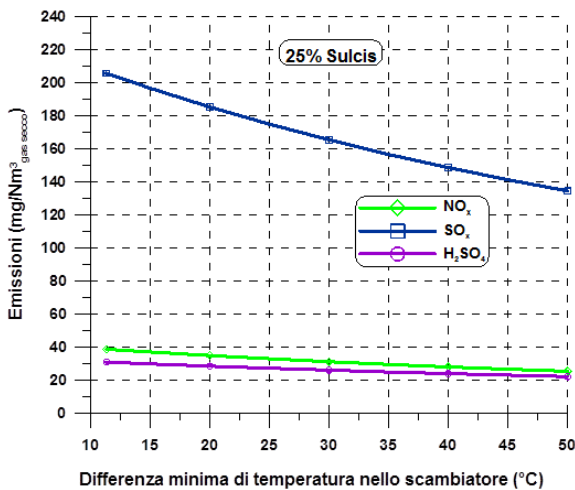


Figura 1.24 Emissioni impianto USC alimentato con carbone Sulcis al 25% in funzione del ΔT minimo nello scambiatore.

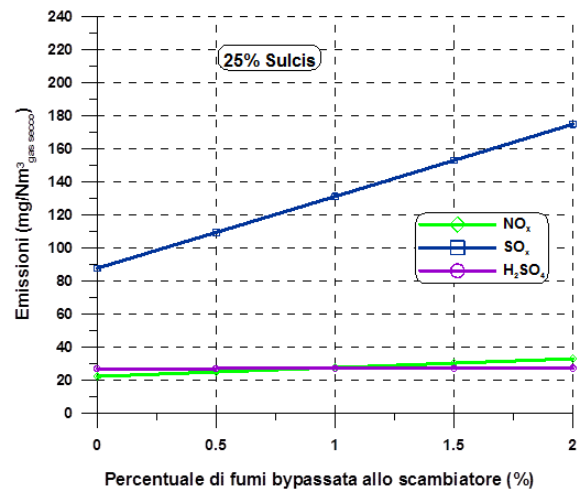


Figura 1.25 Emissioni impianto USC alimentato con carbone Sulcis al 25% in funzione della percentuale di fumi bypassata allo scambiatore.

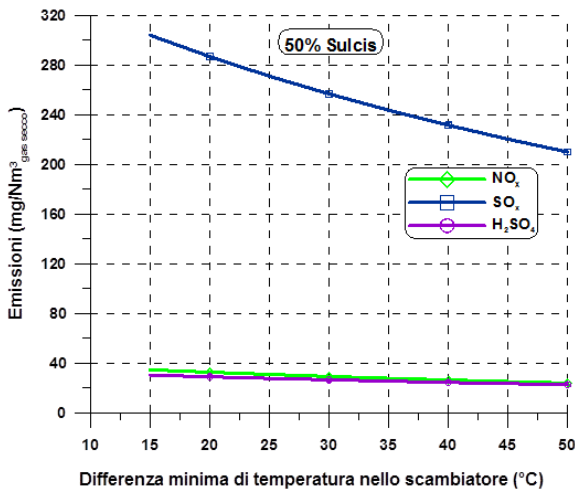


Figura 1.26 Emissioni impianto USC alimentato con carbone Sulcis al 50% in funzione del ΔT minimo nello scambiatore.

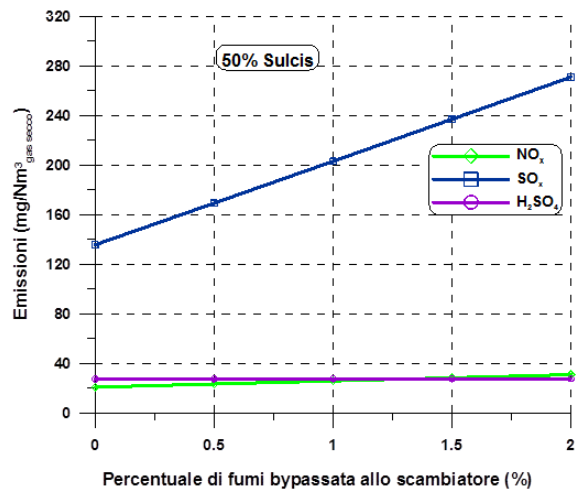


Figura 1.27 Emissioni impianto USC alimentato con carbone Sulcis al 50% in funzione della percentuali di fumi bypassata allo scambiatore.

Dall'analisi delle figure emerge come nel caso di alimentazione con solo carbone estero a basso tenore di zolfo le emissioni dell'impianto USC integrato con il processo SNOX sono sempre al di sotto dei limiti normativi. Nel caso di alimentazione con 25% di carbone Sulcis le emissioni di SO₂ possono raggiungere limiti preoccupanti se si utilizza uno scambiatore rigenerativo tipo Ljungstrom con trafilamenti di fumi. Nel caso di alimentazione con 50% di carbone Sulcis le emissioni di SO₂ superano i limiti di legge se si utilizza uno scambiatore rigenerativo tipo Ljungstrom che provoca un bypass di parte dei fumi. Nelle figure 1.28-1.29 vengono sempre riportate le emissioni di NO_x, SO_x e H₂SO₄ espresse in mg/Nm³_{GAS} espresse invece in funzione della percentuale di carbone Sulcis nel carbone in ingresso nel caso di due differenti configurazioni dello scambiatore GGHE: la prima di tipo Ljungstrom per la quale si impone un trafilamento del 2% della portata dei gas e la seconda, più complessa, che non comporta trafilamenti di gas.

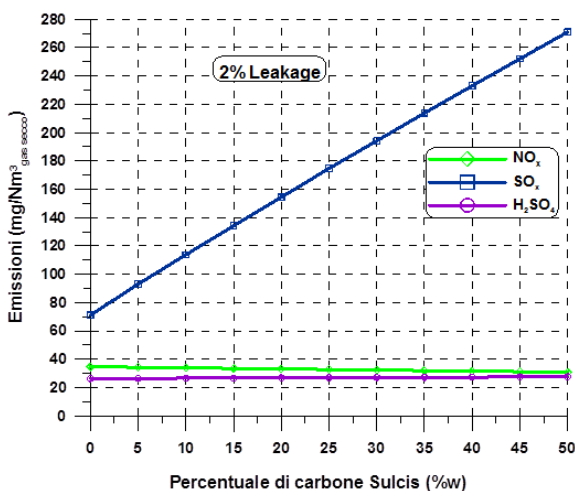


Figura 1.28 Emissioni impianto USC in funzione della percentuale di carbone Sulcis con trafilamento GGHE 2%.

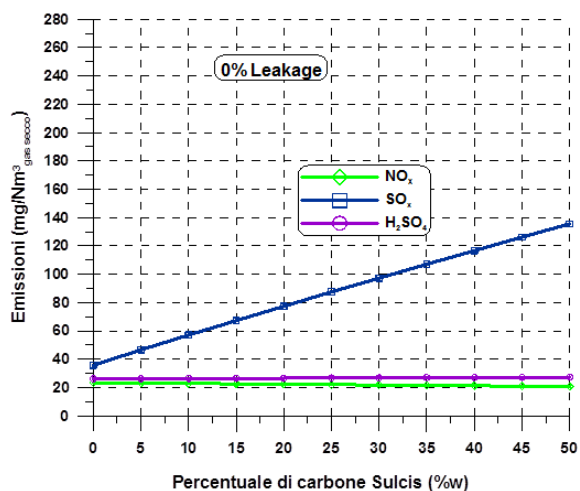


Figura 1.29 Emissioni impianto USC in funzione della percentuale di carbone Sulcis con trafilamento GGHE 0%.

Di seguito in tabella 1.14 viene riportata la frazione molare dei singoli componenti del gas in uscita dalla sezione SNOX per le tre differenti percentuali di carbone Sulcis nel carbone in ingresso considerate (0, 25 e 50%), nel caso di scambiatore GGHE tipo Ljungstrom con trafilamento dello 0%.

Tabella 1.14 Composizione gas in uscita dalla sezione SNOX

Percentuale di carbone Sulcis	0%	25%	50%
CO ₂	0.1512	0.1487	0.1460
N ₂	0.7418	0.7415	0.7412
O ₂	0.0269	0.0266	0.0263
Ar	0.0088	0.0088	0.0088
CO	23 ppm	22 ppm	22 ppm
H ₂ SO ₄	7 ppm	8 ppm	8 ppm
NO _x	30 ppm	30 ppm	30 ppm
SO ₂	29 ppm	75 ppm	124 ppm
NH ₃	2 ppm	2 ppm	2 ppm
H ₂ O	0.0713	0.0742	0.0774

Il gas di scarico all'uscita dello SNOX ha una composizione molto simile a quella in ingresso con una netta riduzione delle percentuali di ossidi di azoto e di zolfo. Infatti è principalmente composto da azoto (circa 74%), CO₂ (circa 15%) e vapore (7-8%) e la composizione dei principali composti è solo marginalmente influenzata dalla percentuale di carbone Sulcis.

1.4 Influenza della sezione SNOX sulle prestazioni dell'impianto USC

La presenza del processo SNOX influenza le prestazioni dell'impianto USC, in misura differente a seconda della percentuale di carbone Sulcis nel carbone in ingresso. Infatti, come emerge dalla successiva tabella 1.15, per un impianto USC alimentato con carbone estero si ha una riduzione di rendimento rispetto alla situazione base di riferimento (priva dei sistemi di abbattimento degli inquinanti), al contrario la presenza del processo SNOX ha un effetto benefico sul rendimento in caso di impianto alimentato per il 50% da carbone Sulcis. Lo SNOX penalizza le prestazioni dell'impianto per due principali motivi:

- l'assorbimento elettrico del ventilatore necessario per vincere le perdite di carico;
- l'incremento di potenza primaria in ingresso nell'intero impianto dovuta al combustibile (in questo caso metano) che alimenta i due bruciatori asserviti allo SNOX. Il primo necessario per completare il processo di riscaldamento dei gas da purificare a valle dello scambiatore gas-gas e il secondo per riscaldare i gas in uscita dalla sezione WSAC sino ad una temperatura idonea per l'emissione in atmosfera.

Nel contempo però l'impianto SNOX ha anche un effetto benefico sulle prestazioni dell'impianto USC grazie al suo contributo al preriscaldamento dell'aria nel WSAC. Infatti grazie al calore recuperato nel WSAC l'aria entra nel generatore di vapore a temperatura più elevata (nella fattispecie intorno a circa 240 °C invece che a 205 °C), risultando di conseguenza, per la medesima potenza termica in ingresso nel generatore di vapore (1000 MW), una potenza elettrica in uscita lievemente maggiore rispetto a quella di riferimento.

In tabella 1.15 sono riportate in sintesi le prestazioni dell'impianto USC, con un confronto tra impianto USC base (privo di sistemi di abbattimento degli inquinanti) e impianto USC dotato di SNOX. Le prestazioni sono riportate con riferimento ad un impianto USC alimentato con solo carbone estero ed ad un impianto USC alimentato con un carbone composto al 50% in massa da carbone Sulcis.

L'introduzione della sezione di SNOX comporta un aumento della potenza della sezione a vapore dell'impianto USC, dovuto al preriscaldamento dell'aria, funzione della percentuale di carbone Sulcis presente nel carbone in ingresso. L'incremento di potenza è pari a 6.5 MW (da 452.1 MW a 458.6 MW) per l'impianto alimentato da solo carbone estero e a 9.7 MW (da 447.6 MW a 457.3 MW) per l'impianto alimentato con 50% di carbone Sulcis. Nel contempo, tuttavia, lo SNOX richiede una potenza elettrica per il ventilatore pari a 4.7-4.8 MW, quindi globalmente la potenza effettiva in uscita dall'impianto USC aumenta di poco meno di 2 MW per l'impianto alimentato a carbone estero e di circa 5 MW con l'impianto alimentato con 50% di carbone Sulcis.

D'altra parte, a causa della potenza termica in ingresso ai bruciatori a metano del processo SNOX, aumenta anche la potenza termica complessiva in ingresso all'impianto USC, con effetti penalizzanti sul valore del rendimento. La potenza termica in ingresso è funzione della tipologia di carbone in ingresso ed in particolare della percentuale di zolfo in esso contenuta. Una maggiore percentuale di zolfo, grazie alla esotermicità della reazione di ossidazione catalitica degli SO₂ in SO₃ assicura una minore richiesta di potenza termica integrativa e pertanto nel caso di 50% di carbone Sulcis la potenza termica ai bruciatori è pari a 6.1 MW, mentre aumenta fino a 13.1 MW nel caso di impianto alimentato con i gas da carbone estero.

In conclusione nel caso di alimentazione con carbone estero il rendimento globale dell'impianto USC diminuisce di quasi mezzo punto percentuale, dal 45.21% al 44.77%. Al contrario nel caso di alimentazione con 50% di carbone Sulcis si ha un aumento del rendimento da 44.76% a 44.97%. Pertanto un impianto USC integrato con il processo SNOX e alimentato con 50% di carbone Sulcis presenta un rendimento globale superiore rispetto allo stesso impianto alimentato da carbone estero.

È d'altra parte importante puntualizzare che l'impianto USC privo del sistema SNOX deve comunque essere dotato di sistemi tradizionali di rimozione degli ossidi di azoto e di zolfo che presentano assorbimenti energetici superiori. Gli assorbimenti elettrici caratteristici dei sistemi tradizionali di desolforazione a umido, ad esempio, sono dell'ordine del 2% della potenza complessivamente prodotta dall'impianto.

Tabella 1.15 Prestazioni dell'impianto USC con e senza impianto SNOX

		0% Sulcis		50% Sulcis	
		USC	USC + SNOX	USC	USC + SNOX
Potenza termica ingresso (carbone)	MW	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
Potenza termica ingresso 1° bruciatore (CH ₄)	MW	-	8.3	-	5.1
Potenza termica ingresso 2° bruciatore (CH ₄)	MW	-	4.1	-	1.0
Potenza sezione a vapore	MW	452.1	458.6	447.6	457.3
Potenza effettiva impianto USC	MW	452.1	453.9	447.6	452.5
Potenza ventilatore SNOX	MW	-	4.7	-	4.8
Rendimento Impianto	%	45.21	44.79	44.76	44.97

Di seguito nelle Figure 1.30 e 1.31 viene riportato l'andamento del rendimento globale dell'impianto USC in funzione della differenza minima di temperatura nello scambiatore GGHE dello SNOX e della temperatura minima dei fumi allo scarico, per i tre casi considerati (carbone estero, 25% Sulcis e 50% Sulcis).

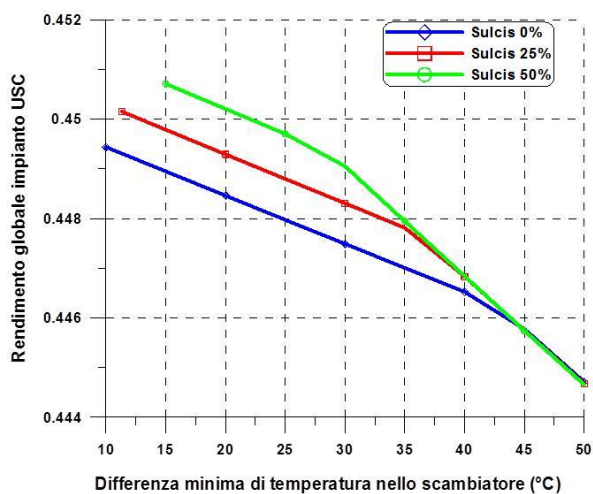


Figura 1.30 Rendimento globale dell'impianto USC in funzione del ΔT minimo nello scambiatore.

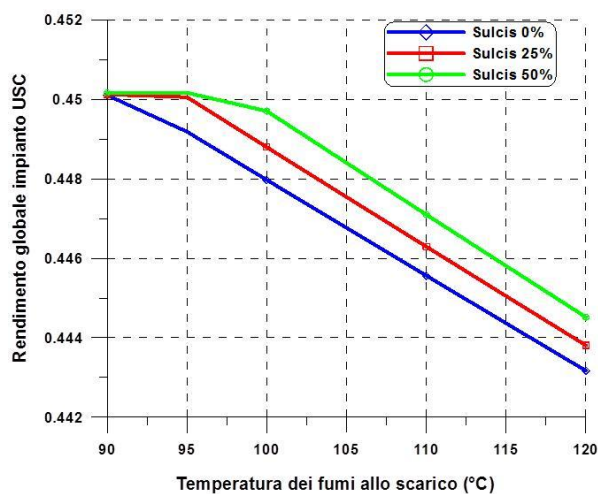


Figura 1.31 Rendimento globale dell'impianto USC in funzione della temperatura minima dei fumi allo scarico.

Le figure mostrano come il rendimento globale dell'impianto USC diminuisca sia all'aumentare della differenza minima di temperatura nello scambiatore che della temperatura dei fumi allo scarico. I valori di rendimento maggiori si ottengono all'aumentare della percentuale di carbone Sulcis.

Il rendimento diminuisce all'aumentare della differenza minima di temperatura nello scambiatore perché, come emerge dalla figura 1.18, aumenta la potenza termica in ingresso allo SNOX (pur con una riduzione della potenza termica in ingresso al secondo bruciatore). Per lo stesso motivo il rendimento aumenta con la maggiore introduzione di carbone Sulcis. Analogamente, come appare dalla figura 1.20, si ha un aumento della potenza termica in ingresso allo SNOX (in particolare quella in ingresso al secondo bruciatore) anche all'aumentare della temperatura dei fumi allo scarico.

1.5 Sezione di rimozione della CO₂

I processi di rimozione da un gas dei composti acidi e, nello studio in oggetto, della CO₂, sono generalmente effettuati tramite assorbimento chimico o fisico in un solvente liquido. Essendo i gas reflui di impianti a vapore a pressione pressoché atmosferica la scelta deve ricadere su un processo di assorbimento chimico. L'assorbimento è il passaggio di un componente presente nel gas da purificare in fase gassosa, in una fase liquida, in cui il componente gassoso stesso è solubile. Il processo di desorbimento successivo, meglio conosciuto con il nome di stripping, prevede invece il passaggio del componente dalla fase liquida in cui è disciolto, ad una fase gassosa. I processi di assorbimento chimico, in particolare, sono caratterizzati da una rimozione del componente gassoso attraverso una reazione chimica con il solvente con la formazione di differenti composti. Di norma per separare l'anidride carbonica da una corrente gassosa, si utilizzano principalmente solventi a base di alcanolammine. In figura 1.32 viene rappresentato lo schema della sezione di decarbonizzazione basata su un processo di assorbimento chimico.

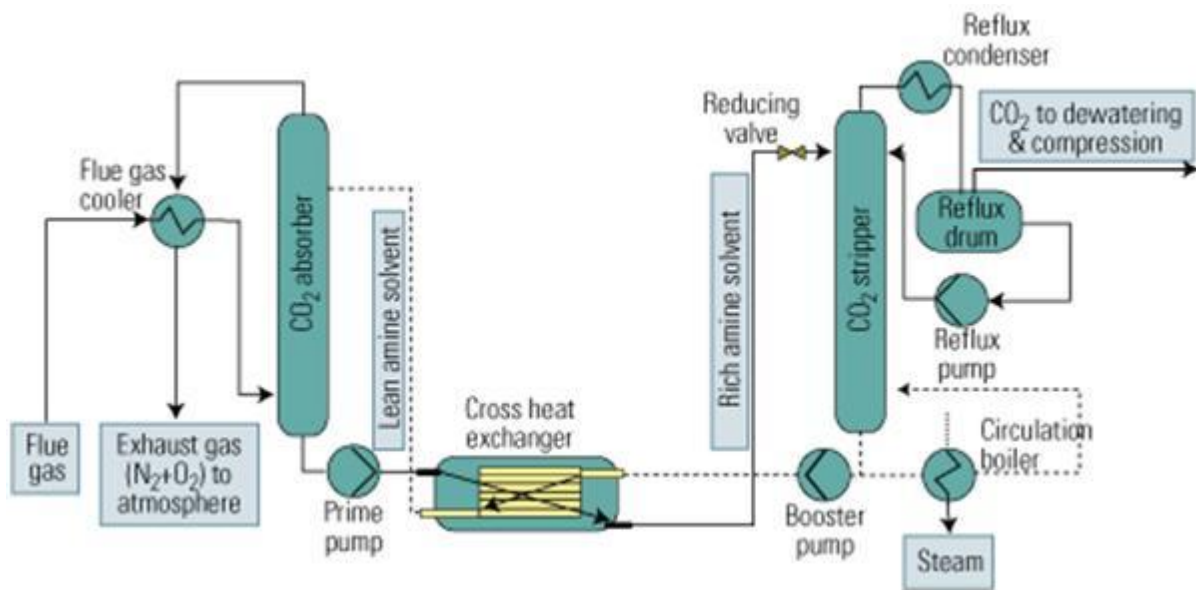


Figura 1.32 Schema della sezione di decarbonizzazione

Nella sezione di decarbonizzazione con solvente chimico è presente una colonna di assorbimento, nella quale parte della CO₂ presente nel gas in ingresso viene assorbita dal solvente liquido povero in CO₂. Nella sezione è presente anche una colonna di desorbimento, nella quale la CO₂ assorbita dal solvente viene rilasciata sotto forma gassosa. Sono presenti degli scambiatori di calore al fine di riscaldare il solvente ricco in CO₂ prima dell'ingresso nella sezione di desorbimento e di raffreddare il solvente povero in CO₂ all'ingresso della colonna di assorbimento. Inoltre la circolazione del solvente nella sezione è garantita da alcune pompe.

Nel presente studio si è considerato un sistema di rimozione della CO₂, integrato con gli impianti USC, basato su un processo di assorbimento chimico con una soluzione acquosa di MEA (Metil-Etanolammina). Sebbene, come noto, siano state sviluppate numerose tecnologie di decarbonizzazione, molte delle quali anche energeticamente più convenienti, i processi di assorbimento chimico con ammine sono attualmente i più idonei per la separazione della CO₂ dai gas reflui di impianti a vapore convenzionali essendo i gas a pressione pressoché atmosferica e pertanto la scelta è ricaduta sulla MEA in quanto è una delle tecnologie più consolidate ed applicate commercialmente [17-21]. Tuttavia nei paragrafi successivi viene presentato anche uno studio preliminare con l'obiettivo di valutare le capacità di assorbimento della CO₂ dai gas reflui di impianti a vapore convenzionali da parte di un solvente composto da acqua e ammoniaca refrigerata, la cosiddetta "Chilled Ammonia" [22-26].

In figura 1.33 viene presentato lo schema della sezione di decarbonizzazione utilizzato in ambiente ASPEN.

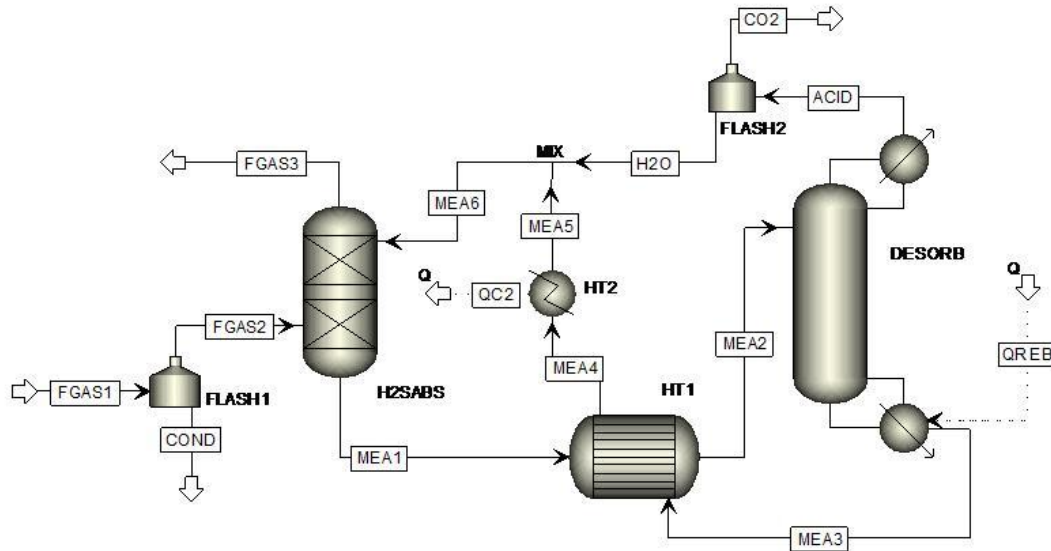


Figura 1.33 Schema ASPEN della sezione di decarbonizzazione

Dopo la sezione di desolfurazione i gas di scarico vengono raffreddati e inviati ad un ventilatore che serve a fornire la sovrappressione necessaria per vincere le perdite di carico della sezione di decarbonizzazione (imposte pari al 5%). Nella fattispecie, la potenza richiesta dal ventilatore è pari a 2.8 MW. In uscita dal ventilatore i gas entrano nella colonna di assorbimento, dove avviene la rimozione della CO₂ attraverso l'utilizzo di un solvente chimico (soluzione MEA + acqua). Il solvente concentrato, ricco in CO₂, viene prelevato dal fondo della colonna di assorbimento e inviato alla colonna di rigenerazione nella quale avviene lo stripping dei gas acidi, con il ricircolo del solvente povero in CO₂, alla colonna di assorbimento. Nella sezione sono presenti anche alcuni scambiatori di calore destinati allo scambio termico tra la soluzione ricca in CO₂ e quella povera. I gas depurati dopo il processo di assorbimento vengono infine inviati al camino.

L'analisi delle prestazioni dell'impianto di decarbonizzazione è stata condotta in condizioni di equilibrio. In realtà, il processo di assorbimento della CO₂ da parte di una soluzione acquosa di MEA è un processo chimico regolato dalla cinetica di reazione e pertanto avrà una efficienza di rimozione inferiore rispetto a quanto calcolato all'equilibrio. Tuttavia le differenze sono molto modeste e pertanto all'assunzione di processo all'equilibrio consegue un'approssimazione accettabile nel calcolo degli scambi energetici del sistema. Ovviamente questo approccio non potrebbe essere adottato nella progettazione della colonna di assorbimento, ma questa problematica esula dallo scopo del presente studio. Inoltre nel processo di decarbonizzazione il solvente è destinato all'assorbimento di un solo gas acido e pertanto lo studio del processo in condizioni di equilibrio non crea problematiche legate alla valutazione della selettività del solvente.

L'analisi delle prestazioni della sezione di decarbonizzazione è stata condotta al variare dei principali parametri operativi al fine di valutare, in determinate condizioni, la portata di solvente e la potenza termica richiesta dal reboiler nella colonna di stripping necessarie per raggiungere un prefissato grado di rimozione della CO₂ da gas di sintesi.

Nel precedente rapporto è stata presentata un'analisi dettagliata dell'influenza dei principali parametri operativi della sezione di decarbonizzazione sulle prestazioni della sezione di assorbimento dell'anidride carbonica.

In particolare questi parametri sono:

- Tipologia di Ammina;
- Concentrazione di ammina nel solvente;
- Temperatura del solvente all'ingresso della colonna di assorbimento;
- Temperatura del syngas all'ingresso della colonna di assorbimento;
- Rapporto molare CO₂/ammina nella soluzione povera in ingresso;
- Numero di stadi dell'assorbitore;
- Numero di stadi del desorbitore;
- Reflux Ratio nel desorbitore.

Non essendo la CO₂ un inquinante, non è necessaria una sua completa rimozione dai gas di scarico. Pertanto, al fine di valutare le prestazioni del sistema di cattura della CO₂, è importante introdurre una efficienza di rimozione del sistema definita quale il rapporto tra la CO₂ assorbita dall'impianto di decarbonizzazione e la CO₂ presente nei gas di scarico all'ingresso della colonna di assorbimento.

L'efficienza di rimozione della CO₂ è funzione della frazione massica di MEA e del rapporto tra le frazioni molari di CO₂ e MEA nella soluzione povera acqua/ammina all'ingresso della colonna di assorbimento, e delle temperature del gas e della soluzione, assunte uguali in questa analisi. Detta efficienza, a parità di portata di solvente all'ingresso della colonna, aumenta grazie alla maggiore capacità di assorbimento della soluzione all'aumentare della frazione massica di MEA, al diminuire della temperatura nella colonna di assorbimento e al diminuire del rapporto molare CO₂/MEA. Tuttavia, mentre il limite massimo della frazione massica della MEA nella soluzione è dovuto a problemi di corrosione, per la temperatura e il rapporto molare le limitazioni sono di natura economica in quanto per valori troppo piccoli di questi due parametri la richiesta energetica per il raffreddamento del syngas e della soluzione, non più possibile attraverso un semplice processo di raffreddamento ad aria, e per la rigenerazione del solvente sarebbe troppo gravosa.

Le condizioni operative ottimali per la colonna di assorbimento, valutate attraverso un'analisi dettagliata riportata nel precedente rapporto, prevedono che la frazione massica di MEA e il rapporto tra le frazioni molari di CO₂ e MEA nella soluzione povera acqua/ammina all'ingresso della colonna di assorbimento siano rispettivamente pari a 30% e a 0.28, mentre la temperatura del syngas e della soluzione è stata assunta pari a 35 °C.

Per ottenere valori sufficientemente elevati dell'efficienza di rimozione (80-90%) sono richieste portate specifiche di solvente dell'ordine di 3-4.5 kg per kg di gas di scarico all'ingresso della colonna di assorbimento, a seconda della efficienza di rimozione richiesta e dei differenti parametri operativi prescelti, mentre la potenza termica richiesta per lo stripping della CO₂, funzione dell'efficienza di rimozione, si attesta attorno ai 3.5 GJ/t CO₂, per una efficienza di rimozione del 90%.

Nelle figure 1.34 - 1.35 che seguono sono riportate l'energia termica specifica (espressa in GJ per tonnellata di CO₂ rimossa) richiesta nel reboiler in funzione dell'efficienza di rimozione e la potenza termica richiesta dalla sezione di assorbimento in funzione della efficienza di rimozione, entrambe per le condizioni operative di riferimento.

La potenza termica richiesta, specifica o totale, varia pressoché linearmente sino ad una efficienza di rimozione del 95% circa, dopo cresce molto più velocemente. Dalla figura 1.35 emerge come, nell'impianto USC in esame, per ottenere una rimozione della CO₂ rispettivamente pari al 90%, 80% e 70% siano necessari 301 MW, 261 MW e 223 MW, di potenza da estrarre dal ciclo a vapore.

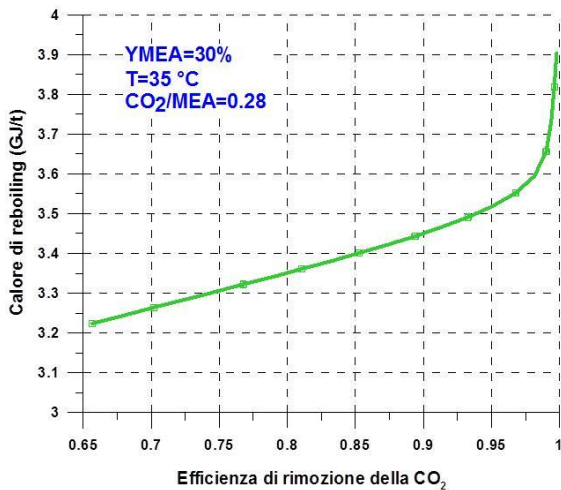


Figura 1.34 Energia termica specifica al reboiler in funzione della efficienza di rimozione della CO₂.

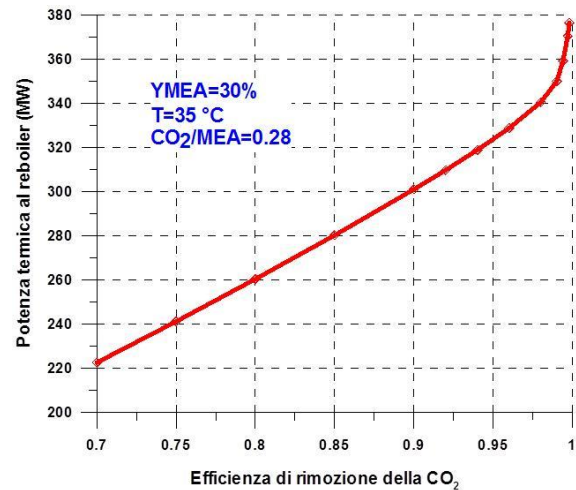


Figura 1.35 Potenza termica al reboiler in funzione della efficienza di rimozione della CO₂.

Questi risultati sono ottenuti per un impianto USC alimentato da solo carbone estero, tuttavia l'introduzione di carbone Sulcis influenza, sia pure in misura limitata, le prestazioni della sezione di decarbonizzazione. Pertanto è stata effettuata un'analisi delle principali prestazioni della sezione di decarbonizzazione in funzione della percentuale di carbone Sulcis nel carbone in ingresso, per una prefissata efficienza di rimozione della CO₂ pari al 90%.

La figura 1.36 mostra la frazione molare della CO₂ nel gas in ingresso e in uscita dalla sezione di decarbonizzazione in funzione della percentuale di carbone Sulcis nel carbone in ingresso, mentre la figura 1.37 mostra la portata specifica di solvente richiesta sempre in funzione della percentuale di carbone Sulcis.

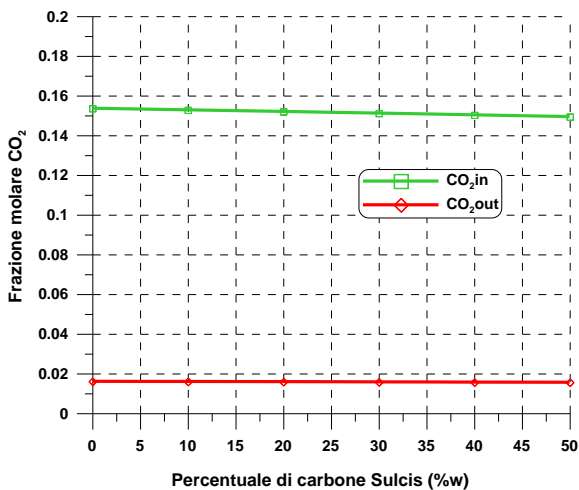


Figura 1.36 Frazione molare della CO₂ nel gas in ingresso e in uscita in funzione della percentuale di carbone Sulcis.

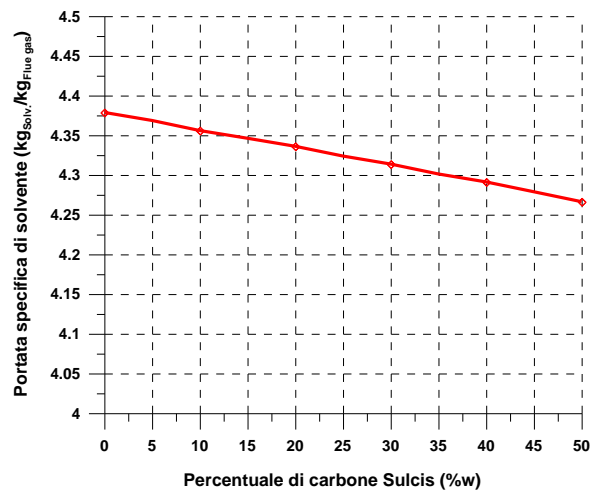


Figura 1.37 Portata specifica di solvente in funzione della percentuale di carbone Sulcis.

La frazione molare di CO₂ nel gas in ingresso decresce lievemente all'aumentare della percentuale di carbone Sulcis e di conseguenza, per una prefissata efficienza di rimozione (come detto, in questo caso pari al 90%), anche la frazione molare di CO₂ nel gas in uscita decresce. La portata specifica di solvente diminuisce all'aumentare della percentuale di carbone Sulcis per la minore frazione molare di CO₂ nel gas in ingresso, ma si mantiene sempre nell'intervallo 4.25-4.40 kg di solvente per kg di gas di scarico.

Nelle figure 1.38 e 1.39 vengono rappresentate la potenza termica specifica (espressa in GJ per tonnellata di CO₂ rimossa) e la potenza termica totale richieste nel reboiler in funzione della percentuale di carbone Sulcis nel carbone in ingresso.

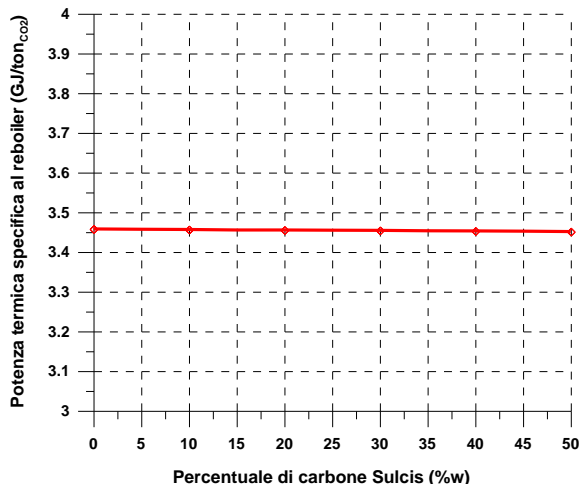


Figura 1.38 Potenza termica specifica al reboiler in funzione della percentuale di carbone Sulcis.

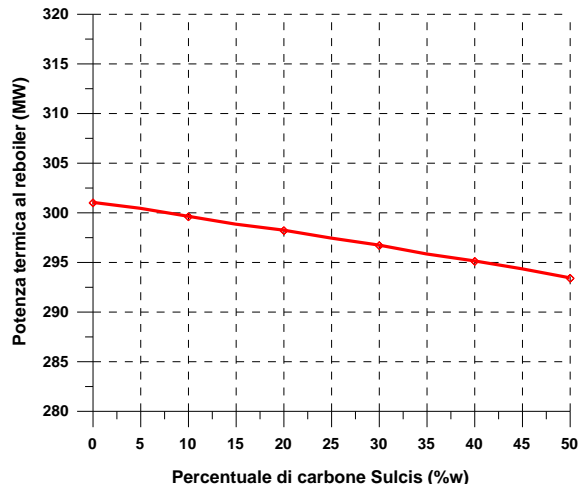


Figura 1.39 Potenza termica al reboiler in funzione della percentuale di carbone Sulcis.

La portata termica specifica richiesta al reboiler è influenzata solo molto marginalmente dalla percentuale di carbone Sulcis e si mantiene attorno ai 3.45 GJ/ton_{CO2}, mentre la potenza termica al reboiler diminuisce (da 301 a 292 MW) all'aumentare della percentuale di carbone Sulcis per la minore portata di solvente in ingresso.

Nella figura 1.40 viene infine rappresentata la composizione del gas in uscita dalla sezione di decarbonizzazione in funzione della percentuale di carbone Sulcis nel carbone in ingresso.

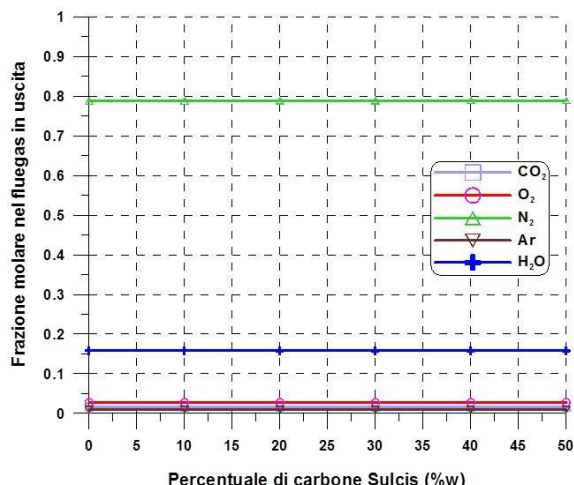


Figura 1.40 Composizione dei gas reflui in uscita in funzione della percentuale di carbone Sulcis.

La frazione molare nei gas di scarico è influenzata solo marginalmente dalla percentuale di carbone Sulcis, che infatti influenza principalmente la frazione molare di CO_2 e di SO_2 , i cui andamenti non sono però leggibili chiaramente dalla figura 1.40. I gas di scarico sono principalmente composti da azoto, presente con una frazione molare quasi dell'80%, mentre la frazione molare di vapore nei gas di scarico si attesta intorno al 15%. L'ossigeno e l'argon sono presenti in percentuali di circa il 4% e l'1%.

1.7 Sezione di compressione della CO₂

La miscela ricca di CO₂ in uscita dalla sezione di assorbimento viene inviata alla sezione di compressione e condizionamento per poter essere portata alla pressione necessaria per il trasporto (nel caso specifico 110 bar). La compressione avviene dapprima tramite un sistema di tre compressori in serie fino ad una pressione leggermente superiore alla pressione critica della CO₂ e poi tramite una pompa. Il numero dei compressori viene scelto in fase di progetto attraverso una ottimizzazione della potenza richiesta e dei costi delle macchine e di norma si attesta su 3-4. Il gas in uscita da ogni compressore viene refrigerato con conseguente condensazione e separazione dell'acqua in fase liquida contenuta nella miscela. La condensazione dell'acqua permette di ottenere in uscita dalla sezione di compressione CO₂ quasi pura (frazione massica superiore al 99.5%), come richiesto per il trasporto e lo stoccaggio.

In figura 1.41 è mostrato lo schema di impianto della sezione di compressione della CO₂ in ambiente ASPEN.

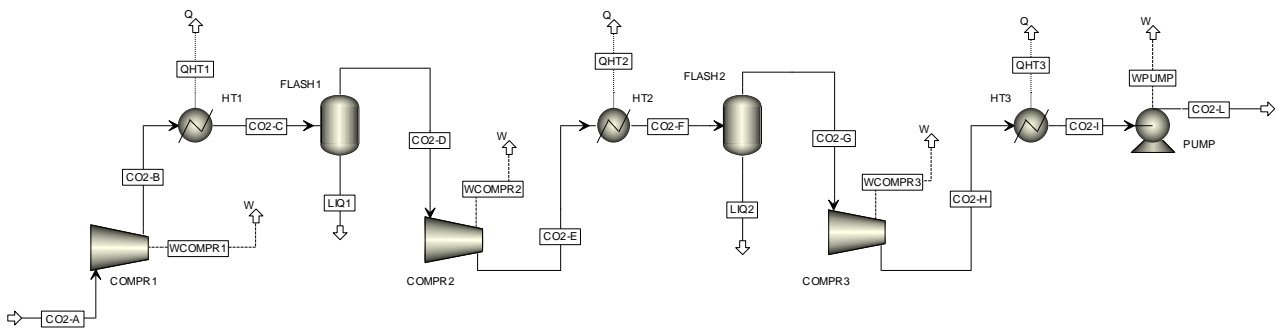


Figura 1.41 Schema ASPEN della sezione di compressione della CO₂

La potenza richiesta dalla sezione di compressione della CO₂ è funzione della portata della miscela da comprimere, che a sua volta dipende dalla tipologia di carbone in ingresso all'impianto e dal grado di rimozione della CO₂ nella sezione di decarbonizzazione. Nell'ipotesi di efficienza di rimozione pari al 90% la potenza di compressione è pari a circa 37.7 MW nel caso di alimentazione a carbone estero, mentre scende a 36.8 MW nel caso di alimentazione con carbone Sulcis per la minore quantità di CO₂ prodotta dalla combustione del carbone e quindi presente nei fumi inviati alla sezione di decarbonizzazione.

1.8 Effetti della decarbonizzazione sulle prestazioni dell'impianto USC

Per effetto delle penalizzazioni introdotte dalla sezione di rimozione della CO₂ il rendimento globale dell'impianto si riduce notevolmente, di circa 10.5 punti percentuali.

La sezione di rimozione della CO₂ influenza le prestazioni dell'impianto USC a causa di due differenti effetti. La rimozione della CO₂ richiede un'elevata potenza termica al reboiler (circa 290-300 MW) che comporta uno spillamento di vapore di bassa pressione dall'impianto a vapore, con conseguente riduzione della potenza in uscita dall'USC; inoltre nella sezione di compressione della CO₂ si ha una richiesta di energia elettrica per il funzionamento del compressore (circa 35-40 MW_e).

In figura 1.42 sono riportati i rendimenti dell'impianto USC con e senza integrazione con la sezione di rimozione della CO₂ in funzione della percentuale di carbone Sulcis.

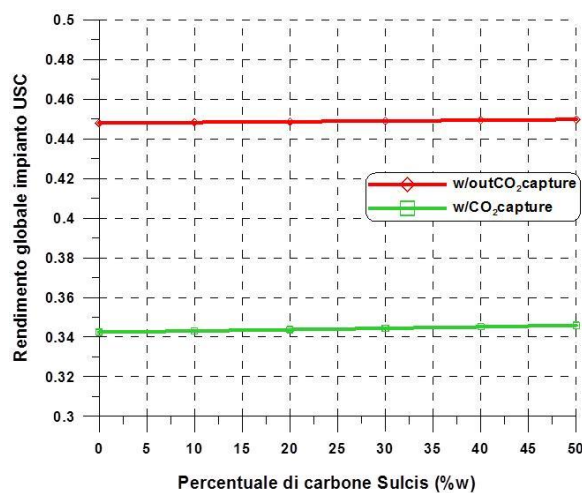


Figura 1.42 Rendimento impianto USC in funzione della percentuale di carbone Sulcis.

La figura mostra che la riduzione di rendimento è leggermente più marcata al diminuire della percentuale di carbone Sulcis, ma si mantiene nell'intervallo 10.0-10.5 punti percentuali.

La tabella 1.16 riporta una sintesi delle prestazioni dell'impianto USC con e senza integrazione con la sezione di rimozione della CO₂ con riferimento ad una alimentazione con il solo carbone estero e con un carbone composto al 50% in massa da carbone Sulcis.

La potenza termica richiesta al reboiler nei due casi risulta rispettivamente pari a 301 MW (USC alimentato a carbone estero) e a 293 MW (USC alimentato al 50% da carbone Sulcis), mentre la potenza richiesta dalla sezione di compressione risulta rispettivamente pari a 37.7 MW e 36.8 MW.

Globalmente emerge come l'introduzione della sezione di rimozione della CO₂ comporti una riduzione della potenza effettiva dell'impianto pari a circa 105 MW (106.9 MW e 104.4 MW rispettivamente per l'impianto alimentato con 0% e 50 % carbone Sulcis); infatti oltre alla riduzione della potenza in uscita dalla sezione a vapore (circa 64-66 MW), nel bilancio va considerata la potenza della sezione di compressione della CO₂ (circa 35-40 MW). L'introduzione della sezione di rimozione della CO₂ comporta una riduzione del rendimento pari a 10.5 punti percentuali (10.5 e 10.4 rispettivamente per l'impianto alimentato con 0% e 50 % carbone Sulcis). L'impianto USC integrato con la sezione di SNOX presenta un rendimento pari a circa il 45%, funzione della percentuale di carbone Sulcis mentre la rimozione della CO₂ riduce il rendimento a valori inferiori al 35%. In particolare un impianto alimentato con carbone estero presenta un rendimento globale pari al 34.25%, mentre un impianto alimentato al 50% da carbone Sulcis presenta un rendimento globale pari a 34.60%, nell'ipotesi di efficienza di rimozione del 90%.

Le emissioni specifiche di CO₂, che per l'impianto di riferimento erano pari a 750-770 g/kWh, si riducono notevolmente, arrivando a 98-100 g/kWh, sempre nell'ipotesi di efficienza di rimozione del 90%.

Tabella 1.16 Prestazioni impianto USC in funzione della percentuale di carbone Sulcis

		0% Sulcis		50% Sulcis	
		USC + SNOX	USC + SNOX + DeC. 90%	USC + SNOX	USC + SNOX + DeC. 90%
Potenza termica in ingresso (carbone)	MW	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00
Potenza termica in ingresso (metano)	MW	13.1	13.1	6.1	6.1
Potenza effettiva sezione vapore	MW	458.6	392.3	457.3	392.6
Potenza ventilatore (SNOX + Dec.)	MW	4.7	7.6	4.8	7.7
Potenza compressore CO ₂	MW	---	37.7	-	36.8
Potenza effettiva USC	MW	453.9	347.0	452.5	348.1
Rendimento impianto	%	44.79	34.25	44.97	34.60
Emissioni di CO ₂	kg/s	97.01	9.67	94.59	9.45
Emissioni specifiche di CO ₂	g/kWh	769.4	100.3	752.7	97.7

1.9 Processo di assorbimento della CO₂ tramite “chilled ammonia”

L'assorbimento dei gas acidi ed in particolare della CO₂ può essere ottenuto anche attraverso un processo basato su un solvente a base di acqua e ammoniaca refrigerata, la cosiddetta “chilled ammonia”. Il processo è stato brevettato da Eli Gal nel 2006 e lavora a basse temperature tra 0 e 20 °C, preferibilmente tra 0 e 10 °C.

Il gas da depurare prima dell'ingresso nella colonna di assorbimento viene raffreddato attraverso dei “Direct Contact Coolers” e presenta un basso contenuto di umidità e tracce di particolato, specie acide o volatili. Il sistema di cattura della CO₂ e rigenerazione del solvente è composto, analogamente a quello già studiato e basato sulle ammine, da una colonna di assorbimento e da una colonna di desorbimento della CO₂. Il gas raffreddato entra dal fondo della colonna di assorbimento mentre il solvente povero in CO₂ entra dalla sezione in cima alla colonna. Il solvente povero in CO₂ è principalmente composto da acqua, ammoniaca e anidride carbonica. La frazione massica dell'ammoniaca nel solvente è al massimo del 28%. La pressione nell'assorbitore deve essere leggermente superiore alla pressione atmosferica, mentre la temperatura, come detto, deve essere compresa preferibilmente tra 0 e 10 °C per impedire all'ammoniaca di vaporizzare. Il rapporto tra il numero di moli di CO₂ e di ammoniaca nel solvente in ingresso deve essere compreso tra 0.25 e 0.67. Un minor valore accresce la pressione di vapore dell'ammoniaca con il rischio di vaporizzazione, un valore più grande riduce l'efficienza di assorbimento della colonna.

Con queste condizioni operative il processo di assorbimento della CO₂ con chilled ammonia dovrebbe assicurare, secondo brevetto, un'efficienza di rimozione della CO₂ superiore al 90%.

Il gas depurato fuoriesce dalla sezione superiore dell'assorbitore e contiene dei residui di ammoniaca che vengono eliminati attraverso un lavaggio con acqua fredda e una soluzione acida. Il gas depurato contiene principalmente azoto e ossigeno e una concentrazione minima quantità di anidride carbonica. Il solvente ricco in CO₂ fuoriesce invece dalla sezione inferiore dell'assorbitore. Di norma si presenta sotto forma di slurry, con una fase solida e una fase liquida, in quanto in queste condizioni viene raggiunto il limite di solubilità massima. Il rapporto tra le moli di CO₂ e le moli di ammoniaca nel solvente ricco deve essere compreso tra 0.5 e 1 e può essere incrementato con il ricircolo all'assorbitore di una parte del solvente. Il solvente ricco in CO₂ viene compresso e pompato verso uno scambiatore di calore, dove aumenta la propria temperatura, e infine alla colonna di desorbimento. La temperatura di questa colonna viene mantenuta tra 50 e 150 °C, mentre la pressione può variare in un intervallo molto ampio tra 2 e 136 atmosfere. In queste condizioni la vaporizzazione di ammoniaca e acqua è ostacolata, mentre avviene la separazione della CO₂ dalla soluzione, con la formazione nella sezione superiore della colonna di un flusso di CO₂ in condizioni di elevata purezza e pressione. Il vapore e l'ammoniaca contenuti nel flusso gassoso possono essere separati attraverso un lavaggio freddo svolto con un acido debole per migliorarne l'efficienza.

Il processo di desorbimento della CO₂ dal solvente è un processo endotermico, ma l'energia richiesta per la rigenerazione del solvente è notevolmente inferiore a quanto avviene per i processi a base di MEA o di altre ammine. L'energia dipende dalla composizione delle flusso di solvente ricco di CO₂ in ingresso. Un altro vantaggio di questo processo è che la CO₂ quasi pura in uscita dall'assorbitore si trova già ad alta pressione con una notevole riduzione dell'energia richiesta per la compressione della CO₂ prima del trasporto.

All'uscita della colonna di assorbimento a causa delle basse temperature è possibile la formazione delle seguenti 5 specie solide:

- bicarbonato di ammonio, NH₄HCO₃,
- carbonato di ammonio (NH₄)₂CO₃•H₂O,
- carbamato di ammonio, NH₂COONH₄,
- sesquicarbonato, (NH₄)₂CO₃•2NH₄HCO₃,
- ghiaccio, H₂O.

La presenza di precipitato solido nel solvente all'uscita della colonna di assorbimento è funzione sia della temperatura che del rapporto molare CO₂/ammoniaca nel solvente.

Nella presente ricerca è stato sviluppato un modello semplificato del processo di assorbimento della CO₂ con chilled ammonia attraverso la piattaforma Aspen-Plus. Il modello analizza le prestazioni dell’impianto di decarbonizzazione in condizioni di equilibrio. In realtà, il processo di assorbimento della CO₂ da parte di una soluzione acquosa di chilled ammonia, come tutti gli altri processi chimici, è un processo chimico regolato dalla cinetica di reazione e pertanto avrà una efficienza di rimozione inferiore rispetto a quanto calcolato all’equilibrio.

In figura 1.43 è mostrato lo schema semplificato della sezione di assorbimento della CO₂ tramite Chilled ammonia in ambiente ASPEN.

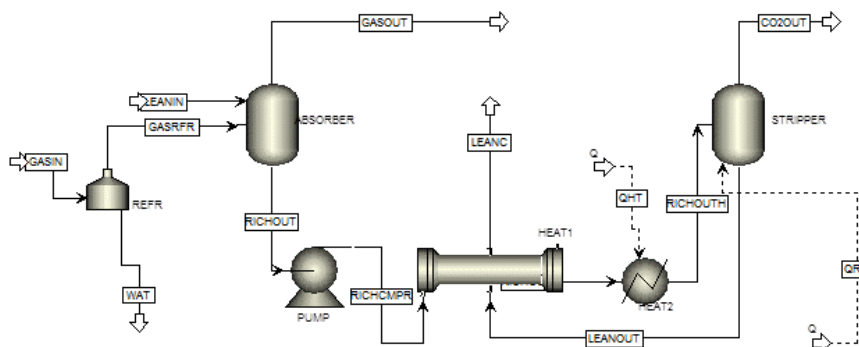


Figura 1.43 Schema ASPEN della sezione di rimozione della CO₂

Dopo la sezione SNOX i gas di scarico vengono raffreddati, con conseguente condensazione di gran parte del vapore acqueo in essi contenuto, ed entrano nella colonna di assorbimento, dove avviene la rimozione della CO₂ attraverso l’utilizzo del solvente chimico (soluzione chilled ammonia + acqua). Il solvente concentrato, ricco in CO₂, viene prelevato dal fondo della colonna di assorbimento sotto forma di slurry per la presenza di precipitato solido, compresso tramite una pompa, preriscaldato in uno scambiatore di calore in controcorrente con la soluzione povera in CO₂, e inviato alla colonna di rigenerazione nella quale avviene lo stripping della CO₂, con il ricircolo del solvente povero in CO₂, alla colonna di assorbimento. I gas depurati dopo il processo di assorbimento della CO₂ vengono infine inviati al camino.

In tabella 1.17 vengono riportate le principali caratteristiche dei gas di scarico in ingresso alla sezione di decarbonizzazione.

Tabella 1.17 Caratteristiche del gas da decarbonizzazione

Portata	kg/s	427.45
Temperatura	°C	72.0
Pressione	bar	1.01
Composizione molare		
CO ₂		0.1512
N ₂		0.7418
O ₂		0.0269
Ar		0.0088
H ₂ O		0.0713

Le analisi riportate fanno riferimento al processo di decarbonizzazione dei gas di scarico dell'impianto USC alimentato con il carbone a basso tenore di zolfo, ma considerate le minime differenze di composizione i risultati sono analoghi nel caso di gas di scarico da combustione di carbone Sulcis.

L'analisi delle prestazioni della sezione di decarbonizzazione è stata condotta al variare dei principali parametri operativi al fine di valutare, in determinate condizioni, il rapporto massico solvente/gas da decarbonizzare e la potenza termica richiesta dal reboiler nella colonna di stripping necessarie per raggiungere una prefissata efficienza di rimozione della CO₂ dai gas di scarico.

L'efficienza di rimozione della CO₂ è funzione della frazione massica di chilled ammonia, in questo caso fissata pari al 20%, del rapporto tra le frazioni molari di CO₂ e ammoniaca nella soluzione povera acqua/ammoniaca all'ingresso della colonna di assorbimento, e delle temperature dei gas di scarico e del solvente, in questa analisi assunte uguali e variabili in un intervallo 5-20 °C. Detta efficienza, a parità di portata di solvente all'ingresso della colonna, aumenta al diminuire sia della temperatura nella colonna di assorbimento che del rapporto molare CO₂/NH₃. Tuttavia, per valori troppo piccoli di questi due parametri la richiesta energetica per il raffreddamento del gas e del solvente e per la rigenerazione del solvente sarebbe troppo gravosa.

Le figure 1.44 e 1.45 riportano l'efficienza di rimozione della CO₂ in funzione del rapporto massico solvente/gas e della temperatura per un valore del rapporto molare CO₂/NH₃ nel solvente in ingresso rispettivamente pari a 0.25 e a 0.33.

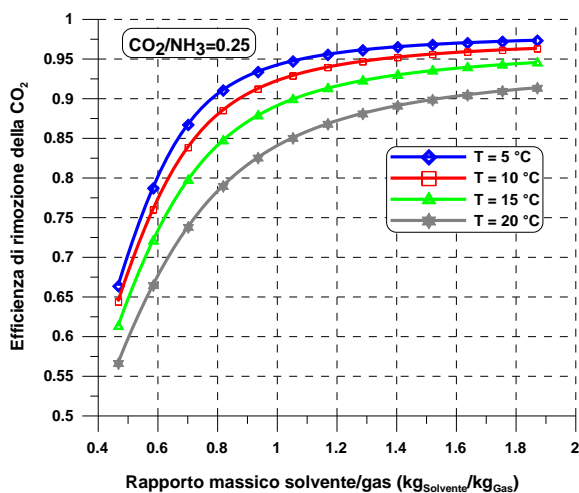


Figura 1.44 Efficienza di rimozione della CO₂ in funzione del rapporto massico solvente/gas per un rapporto molare CO₂/NH₃ pari a 0.25.

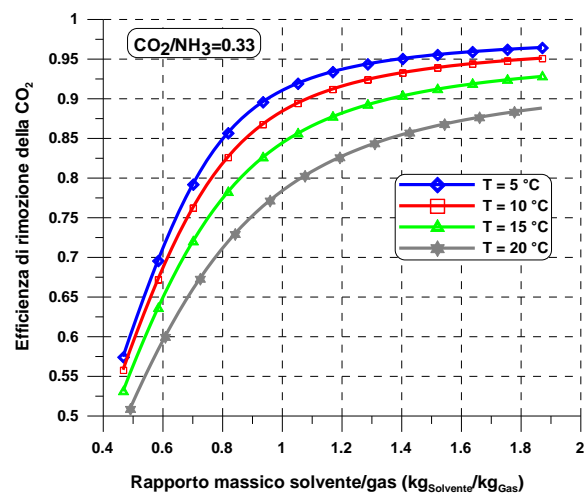


Figura 1.45 Efficienza di rimozione della CO₂ in funzione del rapporto massico solvente/gas per un rapporto molare CO₂/NH₃ pari a 0.33.

L'efficienza di rimozione della CO₂ cresce all'aumentare rapporto massico solvente/gas e al diminuire della temperatura. All'aumentare della concentrazione della CO₂ nel solvente povero in ingresso all'assorbitore si ha una riduzione dell'assorbimento della CO₂ che a parità di portata specifica assorbe una portata inferiore di CO₂.

Le figure 1.46 e 1.47 riportano l'energia termica specifica in ingresso al reboiler in funzione del rapporto massico solvente/gas e della temperatura per un valore del rapporto molare CO₂/NH₃ nel solvente in ingresso rispettivamente pari a 0.25 e a 0.33.

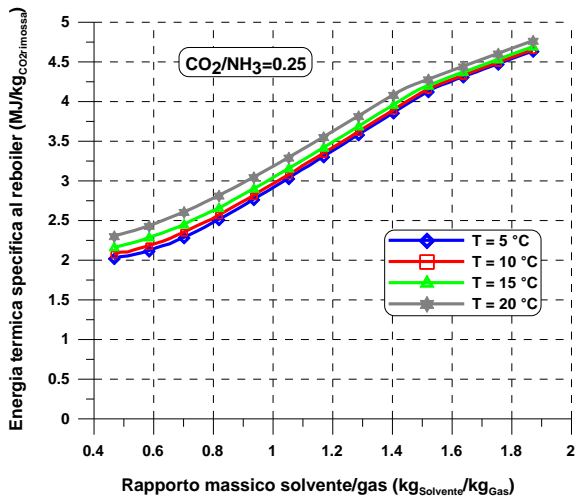


Figura 1.46 Energia termica specifica al reboiler in funzione del rapporto massico solvente/gas per un rapporto molare CO₂/NH₃ pari a 0.25.

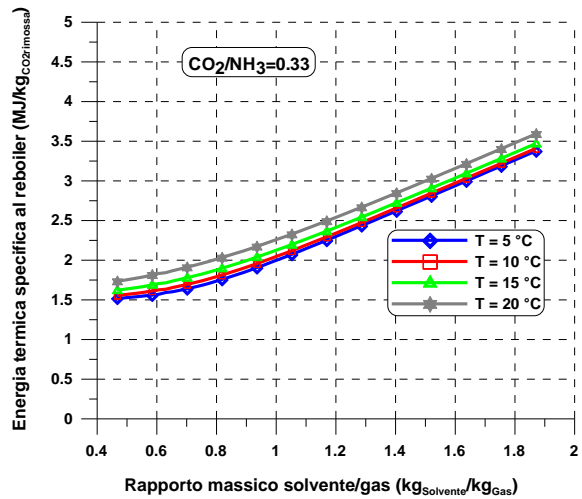


Figura 1.47 Energia termica specifica al reboiler in funzione del rapporto massico solvente/gas per un rapporto molare CO₂/NH₃ pari a 0.33.

L'energia termica specifica cresce all'aumentare del rapporto massico solvente/gas per la maggior quantità di solvente da vaporizzare e al diminuire della concentrazione della CO₂ nel solvente povero perché il processo di rigenerazione nella colonna di desorbimento deve essere maggiormente spinto.

Le figure 1.48 e 1.49 riportano l'energia termica specifica in ingresso al reboiler in funzione dell'efficienza di rimozione della CO₂ e della temperatura per un valore del rapporto molare CO₂/NH₃ nel solvente in ingresso rispettivamente pari a 0.25 e a 0.33.

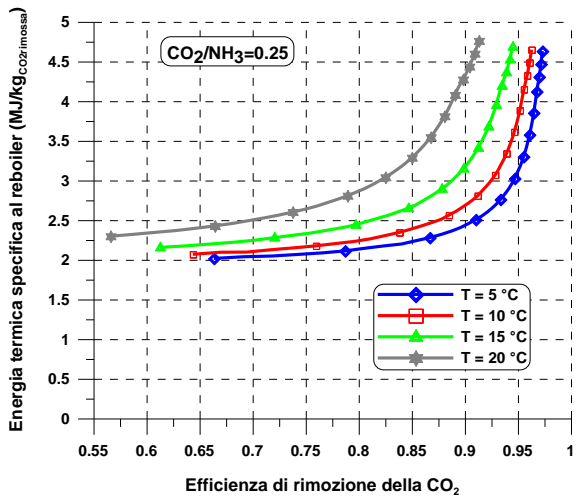


Figura 1.48 Energia termica specifica al reboiler in funzione dell'efficienza di rimozione della CO₂ per un rapporto molare CO₂/NH₃ pari a 0.25.

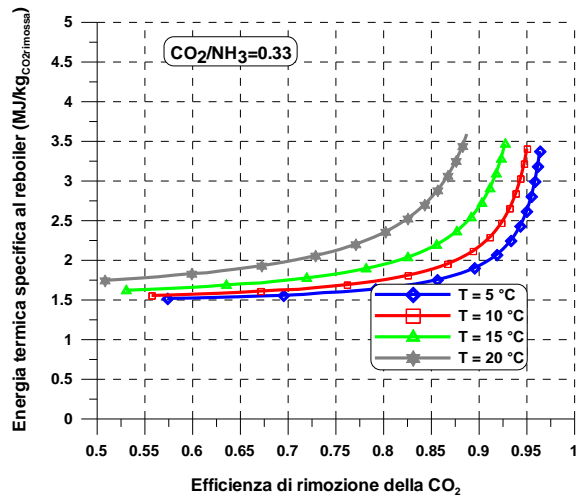


Figura 1.49 Energia termica specifica al reboiler in funzione dell'efficienza di rimozione della CO₂ per un rapporto molare CO₂/NH₃ pari a 0.33.

L'energia termica richiesta nel reboiler per la rigenerazione del solvente cresce, oltre che con il rapporto massico solvente/gas, anche con l'efficienza di rimozione, parametri legati tra loro come emerge dalle figure 1.46-1.47. L'incremento risulta pressoché lineare fino a valori di efficienza dell'ordine di 0.90-0.95, dopo aumenta esponenzialmente.

Per entrambi i valori del rapporto molare CO_2/NH_3 considerati la richiesta energetica nel reboiler nel caso di una efficienza di rimozione del 90% (sino a circa 2.4 MJ/kg e a circa 1.9 MJ/kg per un valore del rapporto molare CO_2/NH_3 nel solvente in ingresso rispettivamente pari a 0.25 e a 0.33) è considerevolmente inferiore a quella richiesta da un processo di rimozione con solvente a base di MEA (3.45 MJ/kg di CO_2 rimossa), a patto di raffreddare solvente e gas di scarico a temperature almeno di 5-10 °C.

È opportuno puntualizzare che in un impianto di rimozione della CO_2 basato sulla chilled ammonia vi sono da considerare delle ulteriori spese energetiche, ancora non valutate dal modello semplificato sinora sviluppato, per il pompaggio, il riscaldamento e la refrigerazione del solvente.

2. Simulazione e analisi di impianti IGCC

In questa seconda parte dello studio è presentato un approfondito studio sugli impianti integrati di gassificazione e ciclo combinato (Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC) basati su gassificatori a letto trascinato [27-37]. Le soluzioni impiantistiche analizzate comprendono, in particolare, una sezione di rimozione degli inquinanti e una sezione di potenza costituita da un ciclo combinato a tre livelli di pressione. È stata inoltre prevista l'integrazione con un processo di rimozione della CO₂ con l'introduzione di una sezione di shift-conversion e una sezione di assorbimento fisico della CO₂.

Al presente, gli impianti IGCC operativi o in via di costruzione nel mondo sono un centinaio. In parte sono destinati alla produzione di energia elettrica utilizzando il carbone come combustibile primario e sono dislocati principalmente negli Stati Uniti e in Europa. Altri impianti, soprattutto in Europa, sono destinati invece a servire processi di raffinazione dei prodotti petroliferi e utilizzano il TAR (residuo della raffinazione del petrolio) per produrre idrogeno, vapore di processo ed energia elettrica.

Le prestazioni degli impianti IGCC sono fortemente legate alla qualità del gas di sintesi prodotto e alle condizioni operative della turbina a gas, che lavora con un combustibile più pulito dal punto di vista delle emissioni, ma avente un potere calorifico inferiore rispetto al gas naturale. La taglia degli impianti IGCC è di norma nel campo 300÷800 MW, con un rendimento globale variabile nel campo 38÷46%. L'aumento della potenza dell'impianto viene ottenuto attraverso l'installazione di più gassificatori in parallelo. La tendenza attuale è quella di innalzare le potenze degli impianti per beneficiare degli effetti del fattore di scala; esistono singole installazioni in via di avviamento negli Stati Uniti anche caratterizzate da potenze maggiori di 1 GW.

Un quadro riassuntivo delle caratteristiche dei principali impianti IGCC esistenti è riportato nella seguente tabella 2.1.

Nel presente lavoro l'impianto IGCC è stato studiato mediante modelli di simulazione dedicati sviluppati attraverso i codici Gate-Cycle e Aspen-Plus. In particolare il ciclo combinato è stato studiato mediante un modello di simulazione sviluppato attraverso Gate-Cycle, le altre sezioni con modelli sviluppati tramite Aspen-Plus.

Tabella 2.1 Impianti IGCC operativi nel mondo

<i>Impianto</i>	<i>Sito</i>	<i>Nazione</i>	<i>Avv.</i>	<i>Pot.(MW)</i>	<i>Gass.</i>	<i>Tipo</i>	<i>Comb.</i>	<i>Ossidante</i>	<i>Turbogas</i>
SCE	Cool Water	USA	1984	120	1	Texaco	carbone	O ₂ - vapore	GE 107 E
DOW	Plaquermine	USA	1987	160	1	Destec	lignite	aria - vapore	GE 107 E
Demkolec	Buggenum	NL	1994	253	1	Shell	Carb., Biom	O ₂	Siemens V94.2
Wabash River	W. Terre Haute	USA	1995	262	2	Destec	Petcoke	O ₂	GE 7001 FA
El Dorado	El Dorado	USA	1996	35	1	Texaco	Petcoke, olii	O ₂	GEMS6541B
TampaElectric	PolkCountry	USA	1996	250	1	Texaco	carbone	O ₂	GE MS7001FA
Puertollano	Repsol ref.	ESP	1998	310	1	Prenflo	carbone	O ₂	Siemens V94.3
Pinon Pine	Reno	USA	1998	100	1	KRW	carbone	aria	GEMS6001FA
Shell Per	Pernis ref.	NL	1998	115	3	Lurgi	Residui petr.	O ₂	GE-MS6541B
APIEnergia	API Ref.	ITA	1999	244	2	Texaco	TAR	O ₂	ABB GT13E2
ISAB Energy	ERG Ref. Priolo	ITA	2000	521	2	Texaco	TAR, olii	O ₂	Siemens V94.2
Sarlux	Saras Ref.	ITA	2000	452	3	Texaco	TAR, Bitume	O ₂	GE MS9001E
SVZ Sustec	Schwarz Pumpe	GER	1997	45	11	Lurgi BGL	Carb, olii	O ₂ - vapore	GE MS6551B
Delaware	Premcor Ref.	USA	2002	120	2	Texaco	Petcoke fluido	O ₂	GEMS6001FA
Esso	Exxon chem.	SIN	2001	180	2	Texaco	Etilene, olio	O ₂	GEMS6241FA
AGIP	Sannazzaro	ITA	2006	250	2	Shell	TAR	O ₂	Siem. V94.2K
Mitsubishi	Iwaki,	Japan	2007	220	2	MHI	carbone	aria (arr..)	M701DA
Excelsior	Mesaba Iron	USA	2011	603	2	E-GAS	carbone	aria	Siem GT-5000F

2.1 Impianto di gassificazione

La gassificazione è un processo chimico mediante il quale a partire da un combustibile fossile o da una sostanza combustibile di scarto si può ottenere una miscela di gas contenente sostanze chimiche elementari e combustibili puliti da utilizzare nei cicli di potenza per la produzione di energia elettrica con ridotto impatto ambientale. Considerando la gassificazione di sostanze a base di carbonio, il processo di gassificazione può essere schematizzato nella figura 2.1 seguente:

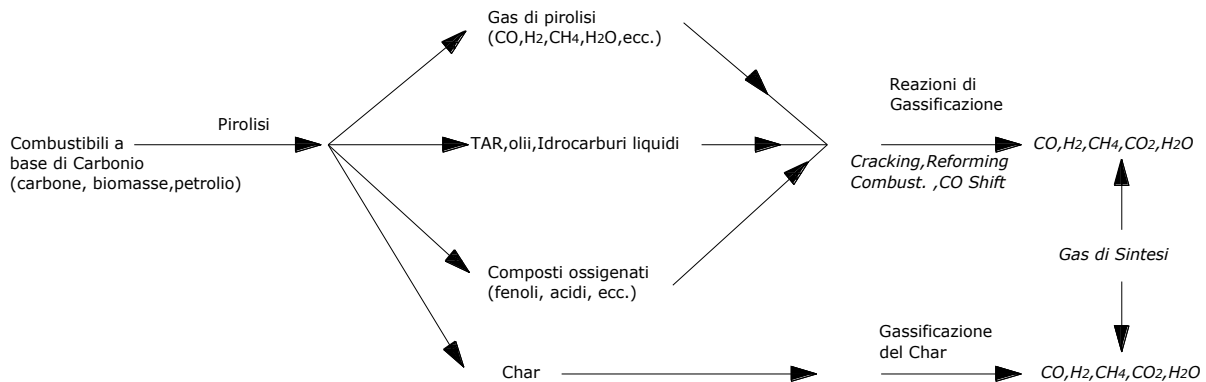


Figura 2.1 Schematizzazione del processo di gassificazione

Generalmente, perché le reazioni avvengano, sono necessari, oltre al combustibile da gassificare, un agente ossidante e un agente moderatore della temperatura. I prodotti della gassificazione vengono nominati come gas di sintesi o syngas. Il gas di sintesi è composto sostanzialmente da idrogeno e monossido di carbonio, ma sono anche presenti biossido di carbonio, azoto, metano, acqua, solfati e altre sostanze in quantità minori in funzione della materia prima da gassificare.

Chimica della gassificazione

La gassificazione avviene con diverse modalità di processo, ma tutte sono essenzialmente basate sulle seguenti reazioni chimiche:

- | | |
|--|----------------------|
| 1. $C + O_2 \leftrightarrow CO_2 + \Delta H$ | combustione totale |
| 2. $C + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO + \Delta H$ | combustione parziale |
| 3. $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 - \Delta H$ | gassificazione |
| 4. $C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2 - \Delta H$ | gassificazione |
| 5. $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO + \Delta H$ | gassificazione |
| 6. $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + \Delta H$ | idrogassificazione |
| 7. $CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2 + \Delta H$ | shift conversion |
| 8. $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O + \Delta H$ | metanazione |
| 9. $C_nH_m + \frac{2n-m}{2}H_2 \leftrightarrow nCH_4 + \Delta H$ | hydrocracking |
| 10. $C_nH_m + nH_2O \leftrightarrow nCO + \frac{n+m}{2}H_2 - \Delta H$ | gassificazione |

Le reazioni di combustione totale e parziale forniscono il calore necessario portando la temperatura del reattore a valori tali per cui le reazioni di gassificazione, shift e metanazione possano avvenire. Una prima decomposizione del combustibile si ha a temperature dell'ordine di 200÷300 °C. A queste temperature infatti vengono liberate l'acqua e i composti volatili. All'aumentare della temperatura avvengono poi le reazioni di gassificazione. Nei gassificatori a letto trascinato, considerando un bilancio qualitativo, la combustione parziale del carbone produce il 25÷30% del calore ottenibile mediante una combustione totale dello stesso. Il restante 70÷75% risulta disponibile come potere calorifico del gas di sintesi. Le reazioni di gassificazione vengono favorite dall'introduzione nel gassificatore, assieme alla sostanza da gassificare, di acqua, ossigeno o aria; in particolare, parte dell'acqua introdotta nel reattore sotto forma di vapore e parte di quella liberata dalla sostanza da gassificare, costituiscono un agente moderatore della temperatura.

Se la temperatura nel reattore è bassa si ha il fenomeno della metanazione, in cui parte dell'idrogeno presente e del monossido appena formatosi nella combustione, possono reagire formando metano.

Una particolare attenzione inoltre è rivolta alla reazione di shift conversion che determina il rapporto idrogeno/monossido di carbonio (H_2/CO) nel syngas, rapporto che è di fondamentale importanza per il funzionamento corretto degli apparati a valle del gassificatore, come ad esempio la sezione di condizionamento e trasformazione del syngas. Tutte le reazioni dipendono chiaramente dalla particolare configurazione di impianto e dai parametri di funzionamento del gassificatore. In base al combustibile da gassificare si hanno numerose reazioni secondarie i cui prodotti si ritrovano nel gas di sintesi. I componenti fondamentali che originano queste reazioni sono lo zolfo e l'azoto, quest'ultimo specialmente quando si utilizza come ossidante l'aria anziché ossigeno. In atmosfera povera di ossigeno, lo zolfo presente nel carbone si converte principalmente in solfuro di idrogeno H_2S e in minima parte in solfuro di carbonile COS . Per ciò che concerne l'azoto, invece, si possono ritrovare tracce di ammoniaca NH_3 e di acido cianidrico HCN , ma più frequentemente l'azoto entrante nel gassificatore lo si ritrova in larga parte come azoto molecolare N_2 nei prodotti della gassificazione.

Altre sostanze inquinanti sono spesso presenti nel syngas sottoforma di composti alogenati come l' HCl , il TAR (miscele liquide di idrocarburi pesanti), sali di sodio e potassio, fenoli e particolato.

La presenza di tutte queste sostanze nel syngas rende indispensabile un sistema a valle del gassificatore che ne consenta la depurazione ed il condizionamento. Il sistema di condizionamento ha lo scopo, tra l'altro, di ridurre la temperatura del gas di sintesi tramite scambiatori di calore a recupero che possono produrre vapore per il gassificatore stesso o per l'espansione in turbina qualora l'impianto sia inserito in un sistema IGCC. Il sistema di depurazione, invece, ha lo scopo di eliminare tutte le sostanze nocive e recuperare quelle che possono essere utili a fini commerciali come ad esempio lo zolfo elementare.

Per identificare i parametri di funzionamento del gassificatore, si possono considerare i seguenti rapporti:

$$\alpha = \frac{m_{ox}}{m_c}$$

$$\mu = \frac{m_{vap}}{m_c}$$

dove α rappresenta il rapporto tra la massa di ossidante e la massa di combustibile da gassificare, mentre μ rappresenta il rapporto tra la quantità d'acqua introdotta (sottoforma di liquido o di vapore) e la quantità di combustibile da gassificare. Generalmente, all'aumentare di α diminuiscono le frazioni molari di CO e H_2 mentre aumentano quelle di CO_2 , H_2O e CH_4 ; aumentando μ si nota un aumento della percentuale di CO_2 , H_2O e H_2 , mentre si ha una diminuzione del CO e CH_4 .

Un altro parametro di interesse per la gassificazione, specialmente in caso di gassificazione con ossigeno è il grado di purezza dell'ossidante:

$$\varphi = \frac{m_{O_2}}{m_{ox}}$$

definito dal rapporto φ tra la massa di ossigeno e la massa complessiva di ossidante. I principali processi di gassificazione operano attualmente con un grado di purezza dell'ossigeno pari a 95÷98%.

Gli impianti IGCC di grande potenza si basano prevalentemente su gassificatori a letto trascinato. Tra le diverse tecnologie di gassificazione a letto trascinato oggi disponibili si è fatto qui principalmente riferimento alla tecnologia Texaco-GE e alla tecnologia Shell, che garantiscono le migliori prestazioni in integrazione con i cicli combinati. Di seguito viene fornita una breve descrizione delle tecnologie di gassificazione a letto trascinato prese in esame in questa ricerca.

Il processo Texaco

Il processo Texaco è un processo di gassificazione del carbone a letto trascinato che trae le sue origini dall'esperienza nella gassificazione di oli combustibili pesanti. Il carbone, polverizzato mediante mulini fino a dimensioni dell'ordine dei 50÷100 μm , viene alimentato al reattore sotto forma di "slurry" carbone acqua. Lo slurry contiene tra il 60% e il 70% in massa di carbone. L'alimentazione con slurry consente di immettere la miscela mediante pompe che pressurizzano il flusso; il reattore si trova pertanto ad operare in pressione (tra 25 e 85 bar) utilizzando come ossidante l'ossigeno al 95÷99.5% in purezza. Il syngas è prodotto ad una temperatura compresa tra 1200 e 1500 °C, ed è caratterizzato da un potere calorifico medio dell'ordine di 10÷14 MJ/Nm³. Il syngas è composto prevalentemente da monossido di carbonio, idrogeno, anidride carbonica e vapore d'acqua, con tracce di azoto, metano e composti dello zolfo (tipicamente solfuro di idrogeno H₂S e solfuro di carbonile COS). Le temperature elevate non consentono la formazione di TAR, fenoli e altri composti indesiderati. La figura 2.2 illustra uno schema semplificato del gassificatore Texaco.

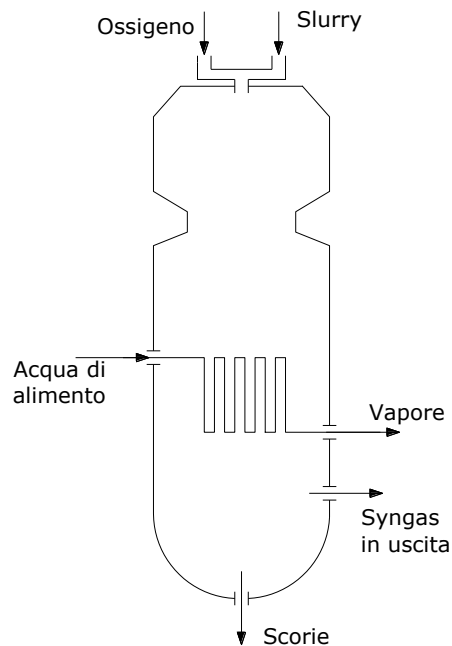


Figura 2.2 Schema semplificato del gassificatore Texaco

Il raffreddamento del syngas può avvenire in vari modi, a seconda dell'impiego finale. Nel caso in cui si utilizzi il gas di sintesi in un impianto IGCC il raffreddamento si effettua generalmente tramite uno scambiatore di calore a fascio tubiero che produce vapore saturo ad alta pressione inviato poi al generatore di vapore a recupero. Una seconda soluzione consiste nel raffreddare il gas di sintesi attraverso l'iniezione diretta di acqua per mezzo di spruzzatori (quenching), processo che risulta adatto quando il gas deve subire un processo di shift-conversion. Tale processo è adatto per la gassificazione di diverse tipologie di carbone

comprese quelle caratterizzate da alti tenori di zolfo, ma i risultati migliori si ottengono con i carboni ad elevato potere calorifico che limitano il consumo di ossigeno.

Il processo Shell

Tale processo utilizza un reattore a letto trascinato alimentato a polverino di carbone allo stato secco. Il polverino viene posto in sospensione utilizzando come vettore un gas inerte in pressione. Il reattore, che è isolato termicamente, viene progettato per contenere la fiamma. Le pressioni di lavoro sono approssimativamente nel campo 20÷50 bar, mentre la temperatura del processo è generalmente compresa tra 1400 e 1700 °C e viene controllata agendo sui rapporti carbone/vapore e carbone/ossigeno. A causa delle alte temperature il processo richiede elevate quantità di ossigeno (circa 0.90-0.95 kg di ossigeno per kg di carbone). Il vapore viene generalmente immesso soltanto in piccole quantità come moderatore della temperatura. La figura 2.3 illustra uno schema semplificato del gassificatore Shell.

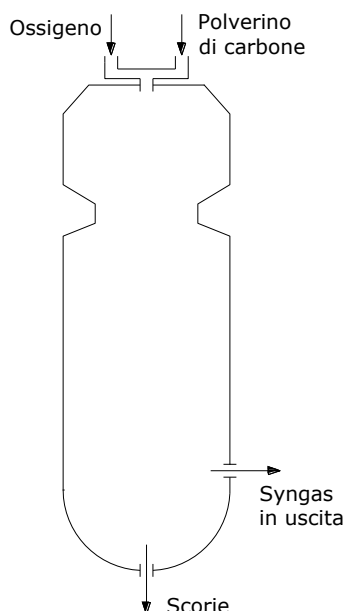


Figura 2.3 Schema semplificato del gassificatore Shell

I gas di sintesi sono composti prevalentemente da idrogeno e monossido di carbonio e sono praticamente privi di idrocarburi. Il potere calorifico per contro non è molto elevato. Il raffreddamento avviene attraverso un processo di quenching oppure attraverso dei syngas coolers che producono vapore surriscaldato che può essere utilizzato per il reattore o, nel caso di integrazione in impianti IGCC, per l'espansione in turbina e la generazione di potenza. Date le condizioni operative, tale processo è adatto alla gassificazione di tutti i tipi di carbone anche di bassa qualità e rappresenta la tecnologia più diffusa a livello commerciale data la semplicità costruttiva, nonostante i complessi sistemi di alimentazione.

2.2 Analisi del processo di gassificazione

Nel presente lavoro il processo di gassificazione è stato studiato mediante un modello di simulazione sviluppato attraverso il software Aspen-Plus.

Il gassificatore è alimentato con il carbone a basso tenore di zolfo le cui caratteristiche costitutive sono riportate nel precedente paragrafo 1.1 (relativamente al potere calorifico e alle analisi immediata ed elementare) e in Appendice (relativamente alla composizione della materia volatile e dei gas da volatili). Il gassificatore è alimentato da un ossidante composto da ossigeno di elevata purezza (95% O₂, 2% N₂, 3% Ar) prodotto in una sezione di frazionamento criogenico dell'aria (ASU). Inoltre il gassificatore è stato supposto adiabatico.

Sono state considerate due differenti modalità di introduzione del carbone nel gassificatore. Nella tecnologia Texaco il carbone viene introdotto nel gassificatore sotto forma di slurry in miscela con acqua, mentre nella tecnologia Shell viene introdotto a secco, con una corrente di azoto in pressione proveniente dalla sezione ASU di produzione dell'ossidante, che viene utilizzata per porre in sospensione il polverino di carbone, e da una corrente di vapore quale agente moderatore della temperatura.

In figura 2.4 viene rappresentato lo schema del gassificatore Texaco in ambiente ASPEN, molto simile a quello Shell, con diversi moduli che rappresentano i diversi processi che avvengono all'interno: riscaldamento del combustibile e dell'ossidante, combustione e gassificazione del carbone.

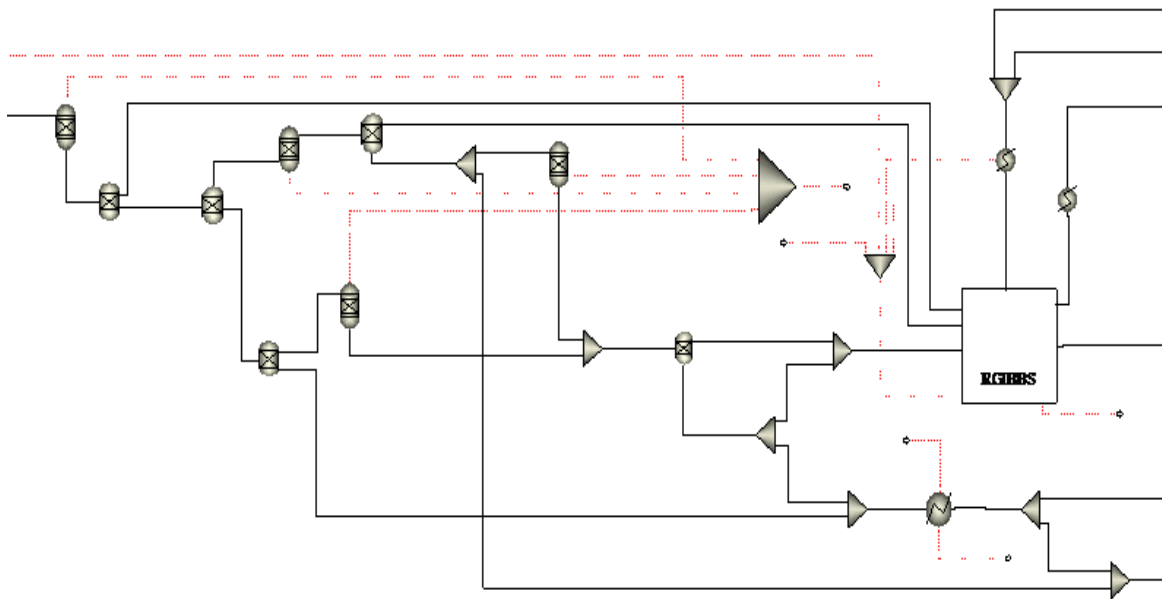


Figura 2.4 Schema ASPEN del gassificatore

Nelle tabelle 2.2 e 2.3 vengono riportati i principali parametri operativi considerati per il gassificatore Texaco e per il gassificatore Shell rispettivamente.

Tabella 2.2 Parametri operativi del processo di gassificazione Texaco

Pressione di gassificazione	bar	30
Temperatura di gassificazione	°C	1400
Potenza termica in ingresso (carbone)	MW	1000.0
Potere calorifico inferiore del carbone	MJ/kg	25.03
Portata massica di carbone	kg/s	39.95
Portata massica di slurry	kg/s	61.46
Frazione massica di carbone nello slurry		0.65
Frazione massica di acqua nello slurry		0.35
Portata massica di ossidante	kg/s	37.67
Rapporto massico ossidante/carbone α		0.943
Frazione molare di ossigeno nell'ossidante		0.95
Frazione molare di azoto nell'ossidante		0.03
Frazione molare di argon nell'ossidante		0.02

Tabella 2.3 Parametri operativi del processo di gassificazione Shell

Pressione di gassificazione	bar	44
Temperatura di gassificazione	°C	1550
Potenza termica in ingresso (carbone)	MW	1000.0
Potere calorifico inferiore del carbone	MJ/kg	25.03
Portata massica di carbone	kg/s	39.95
Rapporto massico vapore/carbone		0.3
Rapporto massico azoto/carbone		0.22
Portata massica di ossidante	kg/s	36.94
Rapporto massico ossidante/carbone α		0.925
Frazione molare di ossigeno nell'ossidante		0.95
Frazione molare di azoto nell'ossidante		0.03
Frazione molare di argon nell'ossidante		0.02

Di seguito nelle figure 2.5-2.8 sono riportati i valori dei principali parametri che caratterizzano il processo di gassificazione (quali temperatura di gassificazione, potere calorifico del syngas, rendimento di gas freddo, rapporto molare H₂/CO), valutati per diversi valori del rapporto ossidante/carbone α e della composizione massica nello slurry. In particolare il rapporto α è stato fatto variare in un intervallo compreso tra 0.6 e 1. Per quanto riguarda lo slurry sono stati considerati tre diversi valori delle frazioni massiche di carbone e acqua nello slurry (percentuali carbone-acqua 70-30, 65-35, 60-40). Le prestazioni del gassificatore sono

riportate nei grafici con riferimento alla tecnologia Texaco, ma analoghi andamenti dei parametri in funzione del rapporto ossidante/carbone possono essere individuati per il gassificatore Shell, fatta salva l'assenza dello slurry all'ingresso, con il rapporto acqua/carbone funzione della quantità di vapore in ingresso.

La figura 2.5, in particolare, riporta la temperatura di gassificazione in funzione del rapporto massico ossidante/carbone e della composizione dello slurry.

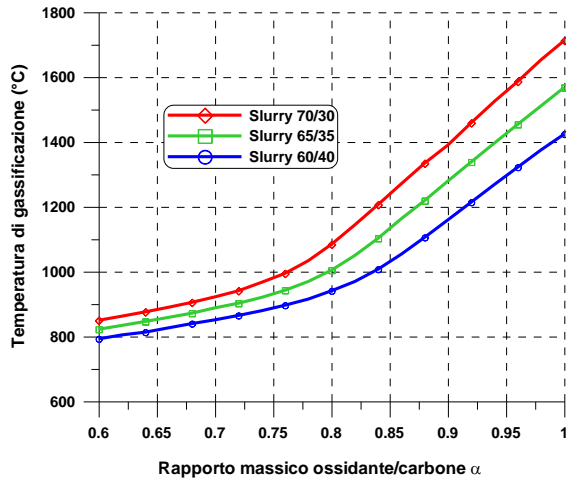


Figura 2.5 Temperatura di gassificazione in funzione del rapporto massico ossidante/carbone α e della composizione dello slurry.

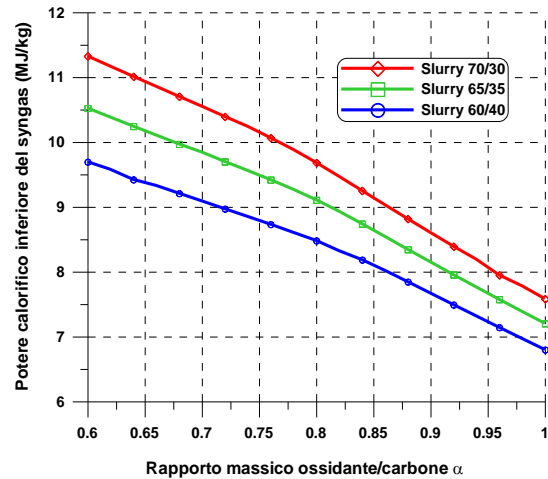


Figura 2.6 Potere calorifico del syngas in funzione del rapporto massico ossidante/carbone α e della composizione dello slurry.

La temperatura di gassificazione aumenta con l'aumentare del rapporto ossidante/carbone α , in misura maggiore per valori di tale rapporto superiori a circa 0.8, e con la riduzione della frazione massica di acqua nello slurry. Nel caso in esame si è imposta una temperatura di gassificazione attorno a 1400 °C e uno slurry con frazioni massiche di carbone e acqua pari rispettivamente al 65% e al 35%, con un corrispondente rapporto massico ossidante/carbone pari a 0.943.

In figura 2.6 viene rappresentato il potere calorifico del syngas in funzione del rapporto massico ossidante/carbone e della composizione dello slurry.

All'aumentare del rapporto ossidante/carbone α si riduce il potere calorifico del syngas in quanto si favoriscono le reazioni di combustione a scapito delle reazioni di gassificazione, con formazione di CO₂ a scapito della formazione di CO. Ovviamente uno slurry con maggior contenuto di acqua genera un syngas con un minore potere calorifico inferiore. Con un rapporto massico α pari a 0.943 il potere calorifico inferiore del syngas risulta pari a 7.76 MJ/kg.

In figura 2.7 viene rappresentato il rendimento di gas freddo del gassificatore in funzione del rapporto massico ossidante/carbone α e della composizione dello slurry.

Il rendimento di gas freddo del gassificatore è definito dalla relazione:

$$\eta_{GF} = \frac{(m_c H_i)_{syng}}{(m_c H_i)_{carb}}$$

in cui $(m_c H_i)_{syng}$ rappresenta il prodotto della portata massica di syngas in uscita dal gassificatore per il suo potere calorifico, mentre $(m_c H_i)_{carb}$ rappresenta il prodotto della portata massica di carbone per il suo potere calorifico (1000 MW nella fattispecie).

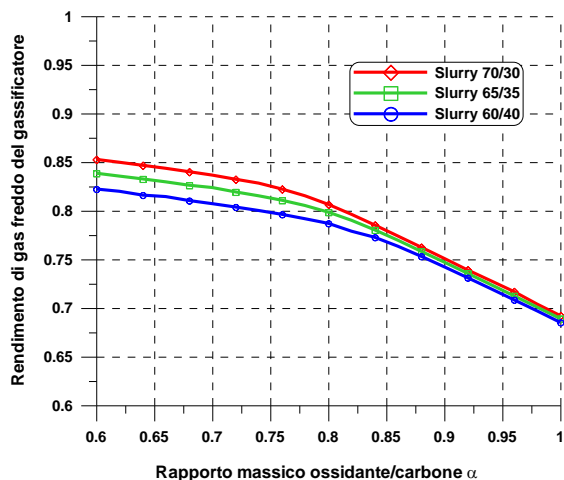


Figura 2.7 Rendimento di gas freddo del gassificatore in funzione del rapporto massico ossidante/carbone α e della composizione dello slurry.

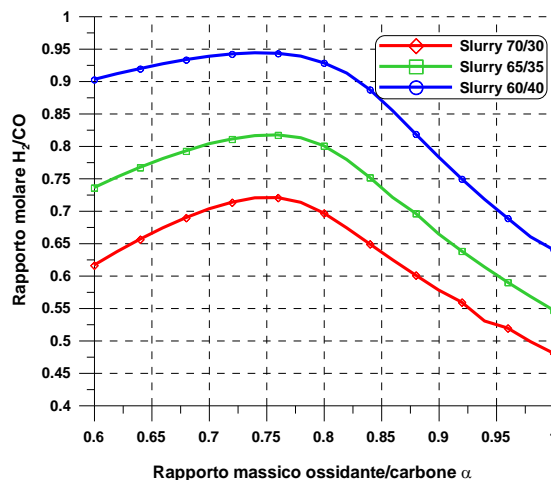


Figura 2.8 Rapporto molare H_2/CO in funzione del rapporto massico ossidante/carbone α e della composizione dello slurry.

Il rendimento di gas freddo diminuisce, come atteso, all'aumentare del rapporto massico ossidante/carbone in quanto l'aumento della temperatura dovuto alla maggiore incidenza delle reazioni esotermiche determina la produzione di una maggiore quantità di energia termica a spese dell'energia chimica. L'influenza della composizione dello slurry sul rendimento di gas freddo è invece molto modesta. Nel caso in esame il rendimento di gas freddo è pari a 0.742.

In figura 2.8 viene rappresentato il rapporto molare H_2/CO in funzione del rapporto massico ossidante/carbone e della composizione dello slurry.

Il rapporto molare H_2/CO è, per inciso, sempre inferiore all'unità e per bassi valori del rapporto massico ossidante/carbone α è leggermente crescente fino a raggiungere un massimo per valori di α attorno a 0.70-0.80, per poi decrescere in misura marcata con α . Valori maggiori di α si ottengono per uno slurry composto al 60% da carbone e al 40% da acqua. Nel caso base di riferimento il rapporto molare H_2/CO vale 0.613.

Nella figura 2.9 viene rappresentata la composizione del syngas in uscita dal gassificatore in funzione del rapporto ossidante/carbone per uno slurry con il 65% di carbone.

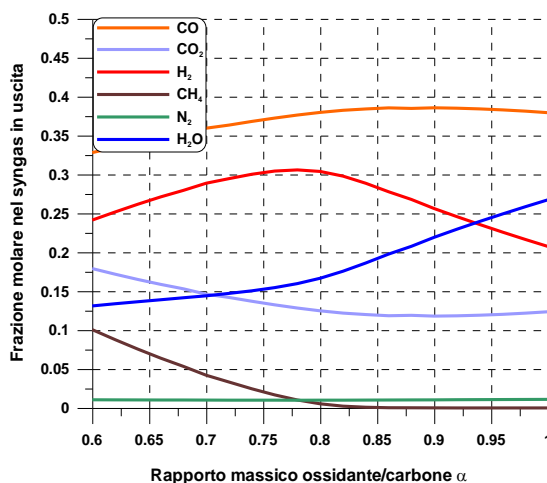


Figura 2.9 Composizione del syngas in funzione del rapporto massico ossidante/carbone α per una composizione dello slurry con il 65% di carbone.

I gassificatori a letto trascinato Texaco, essendo alimentati con ossigeno quasi puro, si caratterizzano per la quasi totale assenza di azoto nel syngas in uscita, che risulta composto per il 65-75% in volume da gas combustibili quali ossido di carbonio e idrogeno. Dalla figura 2.9 emerge come il componente presente in maggiore concentrazione nel syngas in uscita dal gassificatore sia il CO; infatti la sua frazione molare è compresa tra 0.32 e 0.39 per tutti i valori del rapporto ossidante/carbone α superiori a 0.6 e raggiunge un massimo di 0.386 per un rapporto α di 0.86. Il secondo componente più concentrato è l'idrogeno, la cui frazione molare risulta maggiormente influenzata da α . Anche essa presenta un valore massimo, pari a 0.306 per $\alpha=0.78$, ma varia in un campo più ampio, con un valore minimo pari a 0.207 per α uguale a 1.0. La frazione molare di vapore cresce invece all'aumentare del rapporto α , perché vengono favorite le reazioni di combustione, passando da un valore minimo di 0.131 ($\alpha=0.6$) ad un valore massimo di 0.268 ($\alpha=1.0$). La CO₂ presenta invece un andamento opposto rispetto al CO, essendo il carbonio totale costante, presentando un minimo di 0.118 per $\alpha=0.90$ e mantenendosi comunque in un campo compreso tra 0.11 e 0.18. Il metano si forma solo a basse temperature e pertanto è presente in misura significativa (superiore all'1%) solamente per valori di α inferiori a 0.80. Tutti gli altri componenti sono presenti nel syngas in misura ridotta e costituiscono circa il 2% della frazione molare complessiva del syngas. L'azoto è presente nel syngas con una frazione molare attorno all'1%, mentre l'argon con una frazione molare attorno allo 0.7%, leggermente crescenti con α , perché presenti entrambi, anche se in misura ridotta, nell'ossidante in ingresso. Il syngas in uscita contiene anche 2300-2900 ppm di H₂S e 150-200 ppm di COS, dipendenti dalla quantità di zolfo presente nel carbone; valori che si riducono con α per la maggiore diluizione con l'ossidante.

Come anticipato, le condizioni di riferimento per il gassificatore Texaco in esame prevedono l'adozione di un rapporto α pari a 0.943 e di uno slurry composto per il 65% da carbone e il 35% da acqua, condizioni che permettono il raggiungimento di una temperatura del syngas in uscita pari a 1400 °C.

In tabella 2.4 e in tabella 2.5 sono presentate le prestazioni dei gassificatori Texaco e Shell e la composizione dei syngas in uscita dai gassificatori, valutate sulla base dei succitati valori dei parametri caratteristici.

Tabella 2.4 Prestazioni del processo di gassificazione Texaco e Shell

		Texaco	Shell
Temperatura di gassificazione	°C	1400	1550
Pressione del syngas in uscita	bar	28.5	41.8
Portata massica di syngas	kg/s	93.14	92.00
Potere calorifico inferiore del syngas	MJ/kg	7.76	8.05
Rendimento di gas freddo del gassificatore		0.7224	0.7398
Rapporto molare H ₂ /CO		0.61	0.48
Rapporto molare H ₂ /CO ₂		1.97	2.57
Rapporto molare CO/CO ₂		3.23	5.32

Tabella 2.5 Prestazioni del processo di gassificazione Texaco e Shell

Composizione molare del syngas (%)		Texaco	Shell
CO		0.3856	0.4455
CO ₂		0.1193	0.0838
H ₂		0.2346	0.2151
H ₂ O		0.2391	0.1574
N ₂		0.0107	0.0896
Ar		0.0081	0.0086
CH ₄		11 ppm	11 ppm
H ₂ S		2272 ppm	2339 ppm
COS		167 ppm	216 ppm

Le tabelle 2.4 e 2.5 mostrano come il syngas prodotto dai gassificatori Texaco e Shell presentino alcune differenze sostanziali. Innanzitutto, in base alle assunzioni adottate, il gassificatore Shell produce un syngas caratterizzato da una temperatura e da una pressione (1550 °C e 41.8 bar) maggiori rispetto al syngas prodotto dal gassificatore Texaco (1400 °C e 28.5 bar). Una maggiore temperatura significa una maggiore disponibilità di energia termica nell'integrazione con il ciclo combinato, mentre una maggiore pressione alla quale è disponibile il syngas permette la scelta di una turbina a gas caratterizzata da un maggiore rapporto di compressione. La portata massica del syngas da gassificatore Shell è leggermente superiore (93.1 kg/s contro 92.0 kg/s), ma grazie al maggior potere calorifico del syngas prodotto (8.05 MJ/kg contro 7.76 MJ/kg) il gassificatore Shell presenta un rendimento di gas freddo superiore (0.740 contro 0.722). Il syngas da gassificatore Shell presenta una maggiore presenza di frazione combustibile (frazioni molari di CO e H₂ rispettivamente pari a 0.445 e 0.215 contro 0.386 e 0.235).

2.3 Sezione ASU di preparazione dell'ossidante

La maggiore fonte di consumo energetico del gassificatore è rappresentata dalla sezione di frazionamento criogenico dell'aria (ASU) preposta alla produzione di un ossidante composto da ossigeno di elevata purezza [38-40].

In figura 2.10 è mostrato lo schema Aspen sviluppato per la simulazione della sezione ASU.

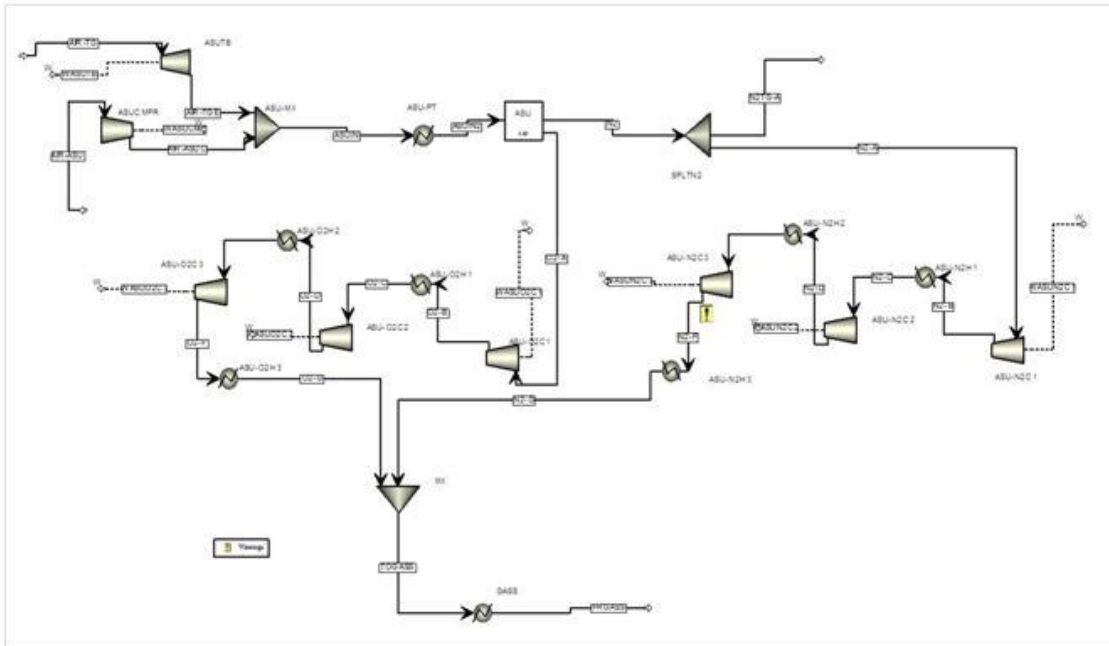


Figura 2.10 Schema ASPEN della sezione ASU

Sono presenti la sezione di compressione dell'aria in ingresso sino alla pressione operativa dell'ASU (il modello prevede anche la possibilità di alimentare l'ASU con un flusso d'aria in pressione proveniente dal compressore della turbina a gas del ciclo combinato), la sezione di separazione criogenica dell'aria e la sezione di compressione dell'ossigeno e dell'azoto prodotti.

Negli impianti ASU il consumo energetico della sezione di separazione dell'aria è pari a circa 200 kWh per tonnellata di ossidante prodotto (720 kJ per kg di ossidante) al quale vanno aggiunti i consumi energetici per la compressione dell'ossigeno e dell'azoto prodotti. I più recenti impianti ASU assicurano una riduzione del consumo energetico fino a circa 140-160 kWh per tonnellata di ossidante prodotto, ma sono caratterizzati da un elevato livello di integrazione con la turbina a gas, mentre per il futuro si punta a scendere a valori fino a 100-120 kWh per tonnellata di ossidante prodotto. È appena il caso di osservare che il minimo lavoro (reversibile) necessario per la separazione completa dei principali costituenti dell'aria secca (N_2 , O_2 , Ar, CO_2), valutato con riferimento all'ossigeno, è pari a circa 55 kWh per tonnellata di ossigeno (puro) esistendo ancora significativi margini di miglioramento.

Nella sezione ASU asservita al gassificatore Shell è presente anche il consumo energetico per la compressione del flusso di azoto destinato al trasporto del polverino di carbone in ingresso al gassificatore. Il lavoro minimo necessario per la separazione dell'ossigeno dall'aria dipende dalla sua purezza. Nel caso in esame, per entrambe le tipologie di gassificatore Texaco e Shell, l'ossidante e l'azoto quasi puro prodotti hanno la composizione indicata in tabella 2.6 e 2.7.

Tabella 2.6 Composizione ossidante

Composizione molare %	
O ₂	95.0
Ar	3.0
N ₂	2.0

Tabella 2.7 Composizione flusso azoto

Composizione molare %	
N ₂	98.30
H ₂ O	1.32
Ar	0.34
CO ₂	0.04

In Tabella 2.8 vengono mostrate le principali prestazioni della sezione ASU.

Tabella 2.8 Principali prestazioni della sezione ASU

Tipologia di gassificatore		Texaco	Shell
Potenza sezione ASU	MW	41.2	47.8
Potenza specifica di separazione dell'O ₂	kWh/t _{O2}	191.5	191.5
Portata d'aria in ingresso alla sezione ASU	kg/s	154.85	151.85
Potenza richiesta per la compressione dell'O ₂	MW	14.7	16.4
Portata di ossidante prodotta	kg/s	37.67	36.94
Pressione di mandata dell'ossidante	bar	33	48.4
Potenza richiesta per la compressione dell'azoto	MW	-	5.4
Portata di azoto inviata al gassificatore	kg/s	-	8.79
Pressione di mandata dell'azoto	bar	-	88

Globalmente, considerando anche la potenza della sezione di compressione dei flussi in uscita, la potenza richiesta dalla sezione ASU è pari a 41.2 MW per il gassificatore Texaco e a 47.8 MW per il gassificatore Shell, maggiore in questo caso per la maggiore pressione di mandata dell'ossidante e per il contributo alla compressione del flusso di azoto.

2.4 Sezione di raffreddamento del syngas

Il gas in uscita dal gassificatore è inviato alla sezione di raffreddamento. Nello studio in esame sono state considerate tre differenti modalità di raffreddamento del syngas le cui prestazioni sono valutate attraverso un modello dedicato appositamente sviluppato con il software Aspen-Plus.

In figura 2.11 è riportato lo schema ASPEN della sezione di raffreddamento del syngas.

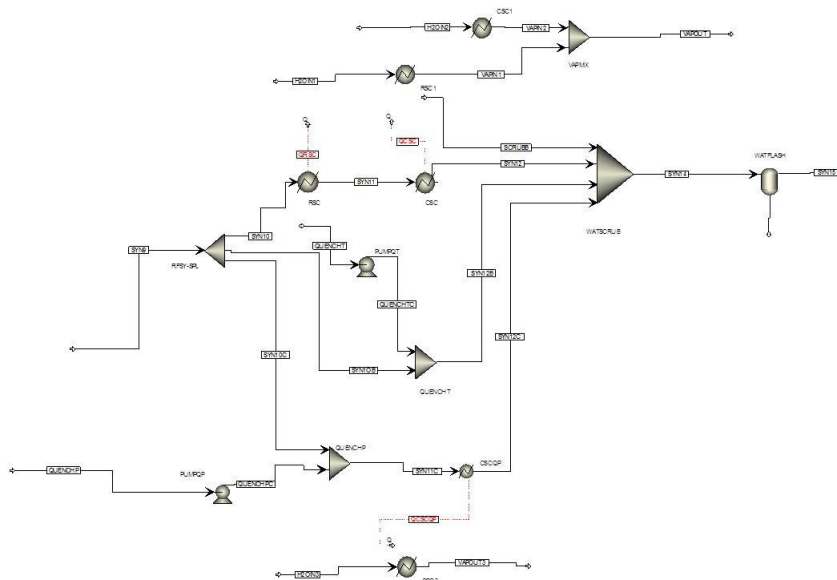


Figura 2.11 Schema ASPEN della sezione di raffreddamento del syngas

Nei gassificatori a letto trascinato il raffreddamento del syngas è generalmente effettuato mediante due scambiatori in serie, uno radiante operante ad alta temperatura e uno convettivo operante a temperatura medio-bassa, oppure mediante un processo di “quench” a bassa temperatura. Il “quench” può essere totale o parziale; la prima soluzione prevede un raffreddamento del syngas fino alla temperatura di ingresso allo scrubber, la seconda invece il raffreddamento del syngas fino ad una temperatura intermedia (nel caso in esame 900 °C) e successivamente l’ingresso in uno scambiatore convettivo. I syngas coolers consentono un recupero dell’energia termica del syngas grezzo termodinamicamente molto più efficiente; al contrario il quench totale non permette alcun recupero termico se il syngas viene successivamente saturato; il quench parziale è una soluzione intermedia. Nel presente studio le differenti tecnologie di raffreddamento sono state paragonate tra loro in termini energetici, sia con riferimento ad un impianto IGCC tradizionale sia ad un impianto IGCC integrato con la sezione di rimozione della CO₂.

Il calore scambiato dal syngas durante il raffreddamento è utilizzato per produrre vapore saturo ad alta pressione che viene poi inviato al ciclo combinato integrato con il gassificatore per essere poi surriscaldato nel generatore di vapore a recupero a valle della turbina a gas ed espanso nella turbina a vapore. L’acqua di alimento utilizzata per il raffreddamento del syngas, proveniente dal ciclo combinato, può essere prelevata a valle dell’economizzatore a più alta temperatura della linea di alta pressione in condizioni di liquido praticamente saturo (o quasi), oppure da uno degli economizzatori a più bassa temperatura, sempre della linea di alta pressione, in condizioni di liquido sotto-raffreddato. A causa delle alte temperature del syngas non è prevista alcuna sezione di surriscaldamento e il vapore in uscita dagli scambiatori è in condizioni di saturazione.

Nella soluzione con raffreddamento del syngas tramite syngas coolers i due scambiatori sono posizionati in serie nella linea del syngas e in parallelo nella linea dell’acqua. Nell’impianto in esame lo scambiatore

radiante raffredda il syngas fino alla temperatura di circa 700 °C, lo scambiatore convettivo fino a circa 400 °C.

In tabella 2.9 vengono riportate le potenze termiche recuperabili con la produzione di vapore saturo attraverso il processo di raffreddamento del syngas per le due tecnologie di gassificazione Texaco e Shell.

Tabella 2.9 Potenze termiche recuperabili nel processo di raffreddamento del syngas

Tipologia di gassificatore		Texaco	Shell
Syngas coolers	MW	158.9	169.1
Syngas cooler radiante	MW	83.0	99.3
Syngas cooler convettivo	MW	75.9	69.8
Quench parziale	MW	98.0	95.7
Quench totale	MW	-	-

Considerando una perdita di energia termica del 3% negli scambiatori, la soluzione con syngas coolers, nel caso specifico, rende complessivamente disponibile una potenza termica di circa 159 MW per il gassificatore Texaco e leggermente superiore (circa 169 MW) per il gassificatore Shell, grazie alla maggiore temperatura di uscita del syngas dal gassificatore. In particolare la maggiore temperatura del syngas da gassificatore Shell assicura una maggiore disponibilità di potenza termica nello scambiatore radiante (99.3 MW contro 83.0 MW), mentre nello scambiatore convettivo si ha una maggiore disponibilità di potenza termica nel caso di syngas “Texaco” (75.9 MW contro 69.8 MW), per la maggiore portata di syngas (98.1 kg/s contro 96.8 kg/s).

Con la soluzione con syngas coolers per il gassificatore Texaco è possibile produrre una portata di vapore saturo pari a circa 120-130 kg/s nel caso di introduzione di liquido quasi saturo dall’ultimo economizzatore di alta pressione e pari a circa 90-100 kg/s nel caso di introduzione di acqua in uscita dal penultimo economizzatore di alta pressione. Portate di vapore leggermente superiori sono possibili con la tecnologia Shell in ragione della maggiore disponibilità di potenza termica.

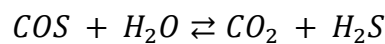
La soluzione a quench parziale invece rende disponibile una potenza termica inferiore rispetto alla soluzione con syngas coolers, a causa della minore temperatura del syngas in ingresso allo scambiatore (900 °C). Come per lo scambiatore convettivo della soluzione “syngas coolers” anche in questo caso il gassificatore Shell fornisce una minore disponibilità termica rispetto al gassificatore Texaco (95.7 MW contro 98.0 MW), nonostante la maggiore portata di syngas (122.1 kg/s contro 119.4 kg/s), dovuta alla maggiore introduzione di acqua nel processo di quench.

2.5 Sezione di purificazione del syngas

Il gas in uscita dalla sezione di raffreddamento è inviato alla sezione di purificazione per poter essere trattato prima di alimentare la turbina a gas del ciclo combinato. La sezione di purificazione del syngas comprende le sezioni di rimozione del particolato e di desolforazione [41-44]. La sezione di purificazione è stata simulata attraverso modelli dedicati appositamente sviluppati con il software Aspen-Plus.

A valle della sezione di raffreddamento del syngas è presente uno scrubber dove avviene la rimozione del particolato mediante lavaggio con acqua. La portata di acqua introdotta nello scrubber è quella necessaria a portare il syngas fino a circa 300 °C. A valle dello scrubber il syngas è convogliato al sistema di desolforazione, composto da una sezione ad alta temperatura, con il reattore di idrolisi del COS, e da una sezione a bassa temperatura, con la colonna di assorbimento per la rimozione dell'H₂S.

Nella sezione ad alta temperatura il gas di sintesi subisce infatti un processo di idrolisi, in un apposito reattore catalitico, in cui il solfuro di carbonile (COS) reagisce con l'acqua formando solfuro di idrogeno (H₂S) e anidride carbonica (CO₂) secondo la reazione:



Questa conversione, che di solito avviene a temperature nel campo 200-300°C, viene eseguita perché la maggior parte dei processi di purificazione rimuovono con maggiore efficacia il solfuro di idrogeno (efficienza di rimozione superiore al 98%) rispetto al solfuro di carbonile (efficienza di rimozione intorno al 20%).

A valle del reattore di idrolisi, prima di entrare nella colonna di assorbimento, il syngas da desolforare viene raffreddato dapprima in uno scambiatore gas-gas, effettuando uno scambio termico in controcorrente con il syngas che proviene dalla colonna di assorbimento stessa, e poi in scambiatori successivi dove viene portato fino alla temperatura di ingresso all'assorbitore e privato dell'acqua. Nella colonna di assorbimento avviene la rimozione dell'H₂S e di parte della CO₂ attraverso l'utilizzo di un solvente chimico. Il solvente concentrato viene prelevato dal fondo della colonna di assorbimento e inviato alla colonna di rigenerazione nella quale avviene lo stripping dei gas acidi, con il ricircolo del solvente diluito alla colonna di assorbimento. L'H₂S, dopo essere stato deidratato, è sottoposto ad un processo Claus per la sua trasformazione e il recupero dello zolfo elementare. Dopo il processo di assorbimento il syngas depurato prosegue attraverso lo scambiatore gas-gas per essere poi inviato all'impianto combinato.

In figura 2.12 è riportato uno schema funzionale semplificato della sezione di desolforazione con ammine, mentre in figura 2.13 è riportato lo schema semplificato di processo della sezione di desolforazione secondo la codifica Aspen.

Normalmente il solfuro di idrogeno e l'anidride carbonica presenti nel syngas vengono rimossi selettivamente in due processi distinti, che utilizzano, la stessa tecnologia di assorbimento, sfruttando la maggiore propensione del solfuro di idrogeno a passare in soluzione. La selettività si riduce, però, quando la pressione parziale dell'anidride carbonica nel gas è maggiore di quella dell'H₂S, come risulta per i processi di condizionamento del gas di sintesi; in particolare il rapporto molare tra l'anidride carbonica e il solfuro di idrogeno è pari a circa 48 per il carbone qui considerato. In queste condizioni, qualora si voglia recuperare lo zolfo dai gas acidi per mezzo di un processo di tipo Claus, bisogna verificare che la concentrazione in volume dell'H₂S nel flusso di gas acidi in uscita dalla sezione, non sia inferiore al 20% circa. Per evitare di ottenere concentrazioni inferiori si è scelto di operare con un solvente caratterizzato da una elevata percentuale in peso dell'ammina, che consente una maggiore selettività rispetto al solfuro di idrogeno.

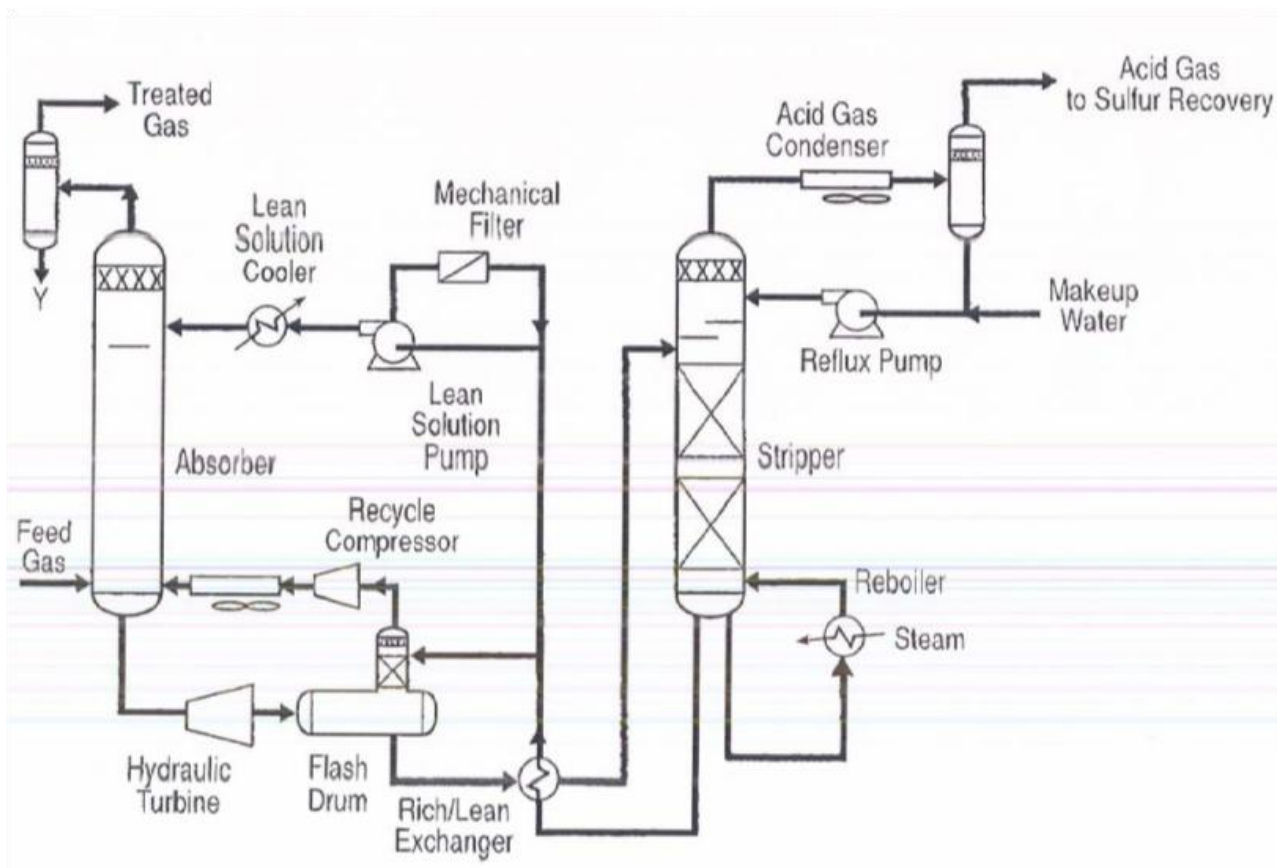


Figura 2.12 Schema funzionale della sezione di desolforazione

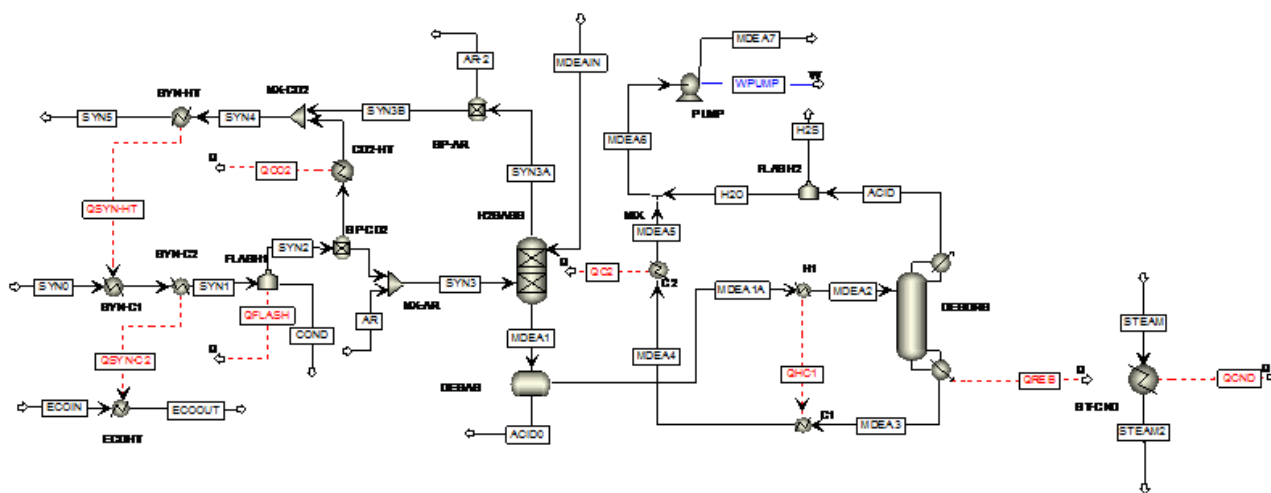


Figura 2.13 Schema ASPEN della sezione di desolforazione

L'anidride carbonica e il solfuro di idrogeno si legano alle molecole di ammina creando un composto chimico la cui stabilità decresce passando dalle ammine primarie alle ammine terziarie. Ad un legame stabile corrisponde un maggiore potere assorbente, e di conseguenza vengono richieste minori quantità di solvente, ma per contro aumenta l'energia richiesta per la rigenerazione. Inoltre, come detto, le ammine sono corrosive nei confronti dei materiali utilizzati negli impianti, e il potere corrosivo è più elevato per le ammine primarie rispetto a quelle terziarie.

L'elevata corrosività pone un limite alla concentrazione di ammina ammissibile nella soluzione acquosa che si utilizza come solvente, a meno di aggiungere la soluzione con composti che inibiscano la corrosione. Esistono anche additivi in grado di ridurre l'energia di rigenerazione del solvente, senza compromettere il potere assorbente. La composizione di tali additivi è tuttavia protetta da segreto industriale, per cui tali processi sono stati qui studiati prevedendo semplici soluzioni acquose.

Tenendo conto dei limiti pratici delle concentrazioni tipiche delle diverse ammine, reperibili in letteratura, la scelta del solvente più opportuno dipende dai parametri fondamentali di progetto, individuati nell'energia di rigenerazione richiesta per unità di gas acido rimosso e nella portata di solvente. La prima perché caratterizza il consumo energetico del processo, la seconda perché è legata alle sezioni dei condotti e quindi, indirettamente, ai costi fissi dell'impianto. Un terzo parametro riguarda invece la selettività nei confronti dei componenti da rimuovere dal syngas. Sulla base di un confronto tra le diverse soluzioni acquose di ammine, si è ritenuto che la soluzione più idonea fosse la scelta di un solvente a base di MDEA (metil-dietanol-ammina, $C_5H_{13}NO_2$, ammina terziaria).

Il syngas proveniente dal processo di idrolisi catalitica viene raffreddato fino ad una temperatura di circa 35 °C, essendo il processo di assorbimento favorito dalle basse temperature. Non è conveniente ridurre ulteriormente la temperatura, perché il vantaggio ottenibile in termini di maggior assorbimento non compensa gli elevati costi energetici della refrigerazione.

Il syngas entra nella sezione inferiore della colonna di assorbimento e risale lungo tutti gli stadi della colonna, scambiando calore in controcorrente con il solvente. La portata massica di solvente, necessaria per raggiungere l'efficienza di rimozione del solfuro di idrogeno desiderata è funzione della temperatura della colonna e aumenta al crescere di questa. L'efficienza di rimozione viene determinata considerando la seguente relazione:

$$\eta_{rim} = \frac{mol_{in}^i - mol_{out}^i}{mol_{in}^i}$$

dove mol_{in} e mol_{out} sono rispettivamente le moli in ingresso e in uscita del componente i -esimo del syngas. Il solvente saturo uscente dalla colonna di assorbimento, dopo aver scambiato calore con il solvente rigenerato, più caldo, entra nella sezione superiore (primo stadio) della colonna di rigenerazione (stripper) e scambia calore in controcorrente con i gas acidi separati dal solvente che, essendo a temperatura più alta (circa 100 °C all'uscita della colonna di rigenerazione), cedono energia termica al solvente saturo che comincia a riscaldarsi. Nel reboiler, posizionato nella sezione inferiore della colonna, viene fornita energia termica al solvente. L'aumento di temperatura rompe i legami tra l'ammina e i gas acidi che vengono rilasciati e risalgono lungo la colonna. Nella sezione superiore della colonna è presente un condensatore in cui viene condensata la frazione di acqua e ammina evaporata assieme ai gas acidi, che viene ricircolata nella colonna. Il consumo di ammina è molto ridotto, ma occorre comunque prevedere una portata di reintegro, a causa della formazione di sali che non si decompongono alle temperature vigenti nel rigeneratore. Considerato l'alto costo delle ammine, nei processi industriali di separazione dell' H_2S spesso è previsto uno specifico processo (reclaimer) per il recupero delle ammine da tali sali, mediante decomposizione termica.

Il solvente rigenerato viene estratto dal fondo della colonna alla temperatura di reboiling. Dopo aver ceduto calore al solvente ricco, il solvente povero, viene miscelato con la portata di reintegro proveniente dal condensatore della colonna di rigenerazione. Il solvente povero viene ulteriormente raffreddato, prima della colonna di assorbimento, fino alla temperatura operativa, di norma leggermente maggiore della temperatura del syngas all'ingresso della colonna di assorbimento. La differenza di temperatura tra il

syngas e il solvente varia da 5 a 10 °C; l'incremento di questa differenza aumenta la capacità di assorbimento del solvente nei confronti del syngas.

I gas acidi uscenti alla sezione superiore dello stripper, subiscono un processo di flashing in un apposito componente per separare l'acqua, che verrà successivamente reintegrata alle ammine riciclate nella colonna di assorbimento.

Tra le ammine la scelta è ricaduta sulla metil-dietanol-ammina (MDEA) in quanto essa assicura un assorbimento selettivo di H₂S e CO₂ e inoltre è un'ammina non corrosiva. All'equilibrio la MDEA assorbe contestualmente H₂S e CO₂ e pertanto, utilizzando condizioni di equilibrio per simulare il processo di rimozione dei gas acidi, il syngas in uscita dalla sezione risulterebbe quasi completamente privo oltre che di H₂S e anche di CO₂. D'altra parte, in condizioni reali l'assorbimento della CO₂ è penalizzato in maniera marcata dalla cinetica e pertanto al fine di simulare il comportamento reale è stata introdotta una "efficienza di piatto" o "efficienza di Murphree" che tiene conto delle caratteristiche dinamiche dell'assorbimento.

Un aumento della concentrazione di MDEA nella soluzione povera in ingresso all'assorbitore comporta una riduzione dell'energia specifica di rigenerazione del solvente, ma anche un aumento della portata di solvente in circolo nella sezione di desolforazione. La portata di solvente richiesta in funzione della concentrazione in peso dell'MDEA presenta un minimo in corrispondenza del valore per il quale si ha una dissociazione completa delle ammine. Per concentrazioni di MDEA superiori aumenta in maniera marcata la portata di solvente richiesta per raggiungere il livello di rimozione desiderato in quanto nella soluzione non è presente la quantità d'acqua necessaria a garantire la dissociazione completa delle ammine. Il calore richiesto per la rigenerazione del solvente è invece decrescente all'aumentare della concentrazione di ammine nel solvente povero. Questo andamento è dovuto alla minore portata d'acqua presente nella soluzione ricca all'interno della colonna di rigenerazione. In ragione di queste considerazioni nelle successive analisi si è stabilito di effettuare la separazione dell'H₂S considerando una soluzione povera in ingresso all'assorbitore avente una frazione massica di MDEA pari al 50%.

Nelle seguenti tabelle 2.10 e 2.11 vengono riportate le principali caratteristiche del gas di sintesi (portata, temperatura, pressione e composizione molare dei principali componenti) da gassificatore Texaco e Shell rispettivamente, valutate sia a monte che a valle della sezione di desolforazione.

Tabella 2.10 Caratteristiche del syngas da gassificatore Texaco

		Syngas ante desolforazione	Syngas post desolforazione
Portata	kg/s	98.06	72.00
Temperatura	°C	300	270
Pressione	bar	26.55	23.05
Composizione molare			
CO		0.363	0.5081
CO ₂		0.112	0.1492
H ₂		0.221	0.3150
N ₂		0.010	0.0144
H ₂ S		2284 ppm	45 ppm
COS		156 ppm	2 ppm
Ar		0.008	0.0086
H ₂ O		0.284	0.0047

Tabella 2.11 Caratteristiche del syngas da gassificatore Shell

		Syngas ante desolforazione	Syngas post desolforazione
Portata	kg/s	96.54	78.13
Temperatura	°C	300	270
Pressione	bar	38.94	34.13
Composizione molare			
CO		0.420	0.5282
CO ₂		0.079	0.0943
H ₂		0.203	0.2593
N ₂		0.082	0.1047
H ₂ S		3012 ppm	45 ppm
COS		204 ppm	2 ppm
Ar		0.008	0.0091
H ₂ O		0.206	0.0043

Le prestazioni della sezione di desolforazione, in particolare la concentrazione di H₂S nel syngas in uscita e la potenza termica richiesta nella colonna di desorbimento, sono influenzate dai principali parametri operativi, tra i quali, il rapporto molare H₂S/ammina nella soluzione povera in ingresso e la portata di solvente in ingresso.

Nel seguito sono riportate le prestazioni della sezione di desolforazione in termini di concentrazione di H₂S nel syngas in uscita e di potenza termica richiesta nella colonna di desorbimento. In particolare, è stata valutata l'influenza esercitata sul processo di assorbimento dal rapporto molare H₂S/ammina nella soluzione povera in ingresso, determinando per diversi valori di tale rapporto i valori di concentrazione dell'H₂S nel gas di sintesi in uscita.

La concentrazione di H₂S nel syngas in uscita è fortemente dipendente dal rapporto molare H₂S/MDEA nel solvente pulito in ingresso nella colonna di assorbimento. Una riduzione di questo rapporto permette un maggior assorbimento dell'H₂S a parità di solvente introdotto riducendo la concentrazione di H₂S nel syngas in uscita e condiziona fortemente il valore minimo che può essere raggiunto. Raggiunta la concentrazione minima di H₂S nel syngas permessa in funzione del rapporto molare H₂S/MDEA nel solvente pulito in ingresso, un ulteriore aumento della portata di solvente in ingresso non riduce, se non impercettibilmente, la concentrazione di H₂S nel syngas in uscita, perché la soluzione è giunta a saturazione.

Nella figura 2. 14 viene rappresentata la concentrazione dell'H₂S nel gas di sintesi in uscita in funzione del rapporto massico solvente/syngas per rapporti molari H₂S/MDEA compresi tra $3 \cdot 10^{-3}$ e $7 \cdot 10^{-3}$. Dalla figura 2. 14 emerge come qualunque sia il rapporto molare H₂S/MDEA la concentrazione minima raggiungibile nel gas di sintesi è al di sotto della decina di ppmv. Nel caso in esame si è fissata una concentrazione dell'H₂S nel syngas in uscita pari a 45 ppmv, per ottenere la quale la portata di solvente necessaria varia sensibilmente in funzione del rapporto molare H₂S/MDEA, risultando comunque compresa nel campo 0.32-0.41 kg_{Solvente}/kg_{Syngas}.

L'introduzione nella colonna di assorbimento delle portate di solvente necessarie al raggiungimento della concentrazione minima di H₂S richiesta comporta anche l'assorbimento di parte della CO₂ presente nel syngas da purificare. Tuttavia l'MDEA assicura una forte selettività nella colonna di assorbimento e l'assorbimento della CO₂ è solamente parziale (quantificabile attorno al 7%).

In figura 2.15 è rappresentata la potenza termica richiesta nel reboiler in funzione della concentrazione di H₂S presente nel syngas in uscita per rapporti molari H₂S/MDEA compresi tra 3·10⁻³ e 7·10⁻³. La figura riporta i risultati relativi al syngas da gassificatore Texaco.

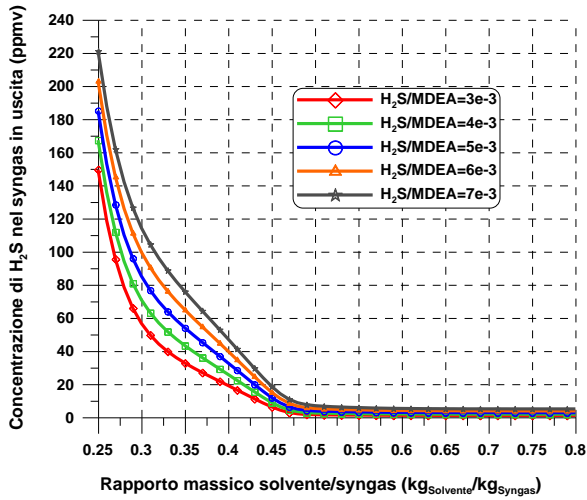


Figura 2. 14 Potenza termica al reboiler in funzione della portata specifica di solvente per differenti valori del rapporto molare H₂S/MDEA.

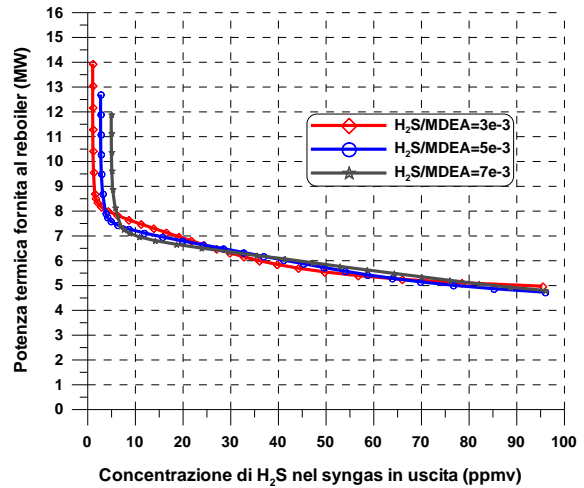


Figura 2. 15 Potenza termica al reboiler in funzione della concentrazione di H₂S nel syngas depurato per differenti valori del rapporto molare H₂S/MDEA.

Al diminuire del rapporto molare H₂S/MDEA nel solvente in ingresso si raggiungono le concentrazioni desiderate all'uscita con portate di solvente più basse, ma viene richiesta una maggiore spesa energetica nel reboiler per la separazione del gas acido, che ovviamente aumenta anche in funzione della portata massica di solvente. Questo effetto è dovuto al maggior grado di purezza che la soluzione acquosa di MDEA deve raggiungere in uscita dalla colonna di desorbimento. La potenza termica richiesta per la rigenerazione del solvente è ottenuta tramite uno spillamento di vapore dalla turbina di bassa pressione (circa 4 bar) dal ciclo combinato.

Dalla figura 2.15 emerge come l'influenza del rapporto molare H₂S/MDEA sulla potenza termica richiesta dalla colonna di desorbimento sia abbastanza limitata nell'intervallo considerato (3·10⁻³ e 7·10⁻³). In particolare per ottenere una concentrazione di H₂S nel syngas in uscita pari a 45 ppmv è richiesta una potenza termica maggiore di 5.9 MW. Invece il syngas da gassificatore Shell richiede una potenza termica inferiore (4.6 MW), dovuta alla minore portata di solvente necessaria per la purificazione del syngas.

2.6 Sezione di potenza

Il syngas prodotto dal gassificatore, dopo aver attraversato la sezione di purificazione alimenta un ciclo combinato a tre livelli di pressione. Il ciclo combinato è costituito da una turbina a gas, da un generatore di vapore a recupero a tre livelli di pressione, e da tre sezioni di turbina a vapore di alta, media e bassa pressione.

La tabella 2.12 riporta le principali caratteristiche del syngas depurato e condizionato, in uscita dalla sezione di desolforazione, che alimenta la turbina a gas, nei due casi considerati di syngas generato da gassificatore Texaco e da gassificatore Shell rispettivamente.

Tabella 2.12 Caratteristiche del syngas all'ingresso della TG

		Texaco	Shell
Portata	kg/s	72.00	78.13
Temperatura	°C	270	270
Pressione	bar	23.05	34.13
Potere calorifico inferiore	MJ/kg	9.881	9.290
Potenza chimica associata al combustibile	MW	711.4	725.8
Composizione molare			
CO		0.5081	0.5282
CO ₂		0.1492	0.0943
H ₂		0.3150	0.2593
N ₂		0.0144	0.1047
H ₂ S		70 ppm	70 ppm
COS		2 ppm	2 ppm
Ar		0.0086	0.0091
H ₂ O		0.0047	0.0043

Nel caso di gassificatore Texaco il syngas in uscita dalla sezione di desolforazione presenta una portata massica pari a 72 kg/s e un potere calorifico inferiore pari a circa 9.9 MJ/kg, con una potenza termica associata di circa 710 MW. La temperatura del syngas è pari a 270 °C, mentre la pressione è superiore a 23 bar, sufficiente ad alimentare la camera di combustione di gran parte delle turbine a gas industriali che normalmente vengono utilizzate nei cicli combinati, senza dover fare ricorso ad ulteriori compressioni del syngas.

Il syngas è composto quasi completamente da monossido di carbonio (50.8%), idrogeno (31.5%), e biossido di carbonio (14.9%); sono inoltre presenti piccole quantità di azoto (1.4%), argon (0.9%) e vapore (0.5%), mentre metano, anidride solforosa e COS sono presenti in tracce.

Nel caso di gassificatore Shell il syngas in uscita dalla sezione di desolforazione presenta una portata massica superiore (circa 78 kg/s) per la maggior diluizione con l'azoto necessario al trasporto del polverino di carbone nel gassificatore. Il potere calorifico inferiore è anche esso leggermente superiore (pari a circa 9.3 MJ/kg) rispetto a quello del syngas "Texaco" e con esso la potenza termica associata al combustibile che risulta pari a circa 725 MW. La temperatura del syngas è pari a 270 °C, mentre la pressione è superiore a 34

bar, valore che permette di utilizzare il syngas per alimentare alcune delle più moderne turbine a gas industriali, caratterizzate da maggiori prestazioni, ma anche da più alti rapporti di compressione.

La composizione del syngas differisce dalla precedente per la maggiore presenza di azoto (10.5%), il syngas continua comunque ad essere composto principalmente da monossido di carbonio (52.8%), idrogeno (25.9%), e CO₂ (9.4%). Sono inoltre presenti piccole quantità di argon (0.9%) e vapore (0.4%), mentre metano, anidride solforosa e COS sono presenti in tracce.

In funzione delle caratteristiche del syngas in uscita dal gassificatore e dalla successiva sezione di purificazione (pressione, portata massica, potere calorifico inferiore e conseguentemente potenza termica associata al combustibile) sono state individuate le turbine a gas più adatte ad essere alimentate con il syngas prodotto da ognuno dei due gassificatori [45].

Per il gassificatore Texaco la scelta è ricaduta sulla turbina a gas della General Electric GE PG9351(FA) la quale, alimentata con gas naturale, produce in ciclo semplice e in condizioni ISO (temperatura di riferimento pari a 15 °C) una potenza effettiva pari a 256.3 MW, con un rendimento del 36.05%. La potenza termica in ingresso nella turbina sotto forma di combustibile è pari a 710.8 MW, valore pressoché identico alla potenza associata al syngas prodotto dalla sezione di gassificazione. Il rapporto di compressione della turbina a gas PG9351(FA) è pari a 15.4 e la temperatura dei gas di scarico è pari a 608.5 °C.

In tabella 2.13 vengono rappresentate le prestazioni della turbina a gas GE PG9351(FA) sia nel caso di alimentazione con gas naturale che nel caso di alimentazione con syngas prodotto da gassificatore Texaco. Le prestazioni della turbina sono riportate in condizioni ISO per entrambi i casi considerati.

Tabella 2.13 Prestazioni della turbina a gas PG9351 alimentata con gas naturale e con syngas

		Gas naturale	Syngas
Potenza effettiva	MW	256.3	289.2
Rendimento globale della turbina a gas	%	36.05	38.08
Potenza termica in ingresso	MW	710.8	759.4
Portata di combustibile in ingresso	kg/s	14.98	76.85
Potere calorifico combustibile	MJ/kg	47.45	9.88
Temperatura massima dei gas	°C	1330.0	1330.0
Rapporto di compressione TG		15.4	16.8
Portata di gas all'uscita della turbina	kg/s	623.6	685.9
Temperatura dei gas all'uscita della turbina	°C	608.5	610.2
Composizione molare dei gas in uscita			
CO ₂		0.0419	0.0983
N ₂		0.7418	0.7073
O ₂		0.0904	0.1278
Ar		0.0088	0.0097
H ₂ O		0.0904	0.0569

Per l'impianto IGCC basato sul gassificatore Shell è stata invece scelta la turbina a gas M701G della Mitsubishi, la quale alimentata con gas naturale produce in ciclo semplice e in condizioni ISO una potenza effettiva pari a 335.0 MW, con un rendimento del 39.55%. In realtà questa turbina richiede una potenza termica associata al combustibile in ingresso notevolmente superiore a quella del syngas prodotto da un gassificatore Shell di taglia 1000 MW in ingresso, ma la scelta è comunque ricaduta sulla M701G perché già utilizzata in impianti IGCC e perché rappresentativa delle più moderne turbine a gas di classe G, caratterizzate da elevate prestazioni. Le turbine a gas di ultima generazione, come la M701G, sono di norma caratterizzate da un più elevato valore del rapporto di compressione, che per questa turbina è pari a 21.0. La temperatura dei gas di scarico è leggermente inferiore a 590 °C.

In tabella 2.14 vengono rappresentate le prestazioni della turbina a gas Mitsubishi M701G nel caso di alimentazione con gas naturale e nel caso di alimentazione con syngas, sempre in condizioni ISO.

Tabella 2.14 Prestazioni della turbina a gas M701G alimentata con gas naturale e con syngas

		Gas naturale	Syngas
Potenza effettiva	MW	335.0	388.0
Rendimento globale della turbina a gas	%	39.55	41.24
Potenza termica in ingresso	MW	846.9	940.9
Portata di combustibile in ingresso	kg/s	17.85	101.28
Potere calorifico combustibile	MJ/kg	47.45	9.29
Temperatura massima dei gas	°C	1440.0	1440.0
Rapporto di compressione TG		21.0	23.2
Portata di gas all'uscita della turbina	kg/s	737.5	820.9
Temperatura dei gas all'uscita della turbina	°C	588.6	588.7
Composizione molare dei gas in uscita			
CO ₂		0.0434	0.1002
N ₂		0.7406	0.7146
O ₂		0.1138	0.1240
Ar		0.0088	0.0098
H ₂ O		0.0933	0.0514

Dall'analisi delle due tabelle 2.13 e 2.14 emerge come nell'ipotesi di alimentazione con syngas, grazie alla maggiore portata di combustibile all'ingresso della camera di combustione, aumenti la portata di gas evolvente in turbina, e conseguentemente si abbia un incremento netto di potenza superiore a 30 MW per la turbina PG9351 e addirittura a 50 MW per la turbina M701G. Si riscontra anche un incremento di rendimento di circa 2 punti percentuali (dal 36.0% al 38.1% per la turbina PG9351 e dal 39.5% al 41.2% per la turbina M701G). Per entrambe le turbine le prestazioni sono calcolate a parità di temperatura massima del ciclo (1330 °C per la turbina PG9351 e a 1440 °C per la turbina M701G). Il passaggio da alimentazione con gas naturale ad alimentazione con syngas comporta un incremento del rapporto di compressione per la maggiore portata evolvente in turbina. Nell'ipotesi di alimentazione con syngas non si hanno variazioni significative della temperatura dei gas allo scarico, mentre ovviamente si riscontra un aumento della portata di gas di scarico, effetto che produce un beneficio nel caso di integrazione della turbina con un ciclo

a vapore sottoposto. Anche la composizione del gas di scarico subisce sensibili modifiche; in particolare la frazione molare della CO₂ viene più che raddoppiata, passando da poco più del 4% al 10% per entrambe le turbine.

Una volta scelta la turbina a gas è stato necessario individuare la configurazione di impianto per l'intero ciclo combinato. Le prestazioni del ciclo combinato sono state valutate mediante un modello di simulazione appositamente sviluppato attraverso il software Gate-Cycle.

In figura 2.16 è mostrato lo schema dell'impianto combinato in ambiente Gate-Cycle.

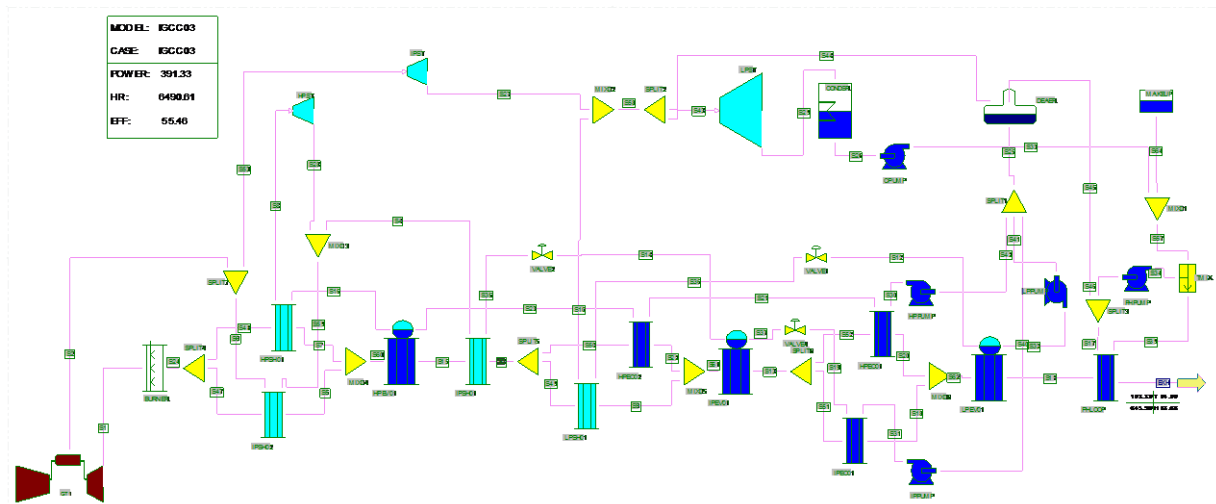


Figura 2.16 Schema Gate-Cycle dell'impianto combinato

Nel ciclo combinato si possono individuare tre sezioni principali: una turbina a gas, un generatore di vapore a recupero a tre livelli di pressione, e una sezione a vapore. Nella configurazione scelta, quest'ultima si caratterizza per la presenza di surriscaldamento e risurriscaldamento del vapore, di una turbina a vapore con tre corpi di alta, media e bassa pressione, di un degasatore alimentato con vapore dalla linea di bassa pressione e di un condensatore.

I gas di scarico prodotti dalla turbina a gas vengono inviati al GVR dove incontrano dapprima il surriscaldatore della linea di alta pressione e il risurriscaldatore, disposti in parallelo. Successivamente i gas incontrano in sequenza la sezione di vaporizzazione di alta pressione e il surriscaldatore della linea di media pressione. A valle di queste sezioni i gas incontrano in parallelo l'economizzatore di alta temperatura della linea di alta pressione e il surriscaldatore della linea di bassa pressione, prima di entrare nella sezione di vaporizzazione di media pressione. A valle di quest'ultima sezione i gas incontrano dapprima in parallelo i preriscaldatori di alta e di media pressione, poi il vaporizzatore di bassa pressione e, infine, il preriscaldatore di bassa pressione che alimenta il degasatore.

Nella tabella 2.15 sono mostrate le prestazioni del ciclo combinato in esame basato sulla turbina a gas GE PG9351(FA) e sul ciclo a vapore descritto sopra, sia nel caso di alimentazione con gas naturale che nel caso di alimentazione con syngas da gassificazione, limitatamente, in questo caso, alla sola sezione di potenza. Ai fini del confronto, pertanto, nel secondo caso si considera il solo ciclo combinato prescindendo dalle spese energetiche necessarie per la produzione del syngas.

Tabella 2.15 Prestazioni dell'impianto combinato basato sulla turbina a gas GE PG9351 alimentata a gas naturale e a syngas da gassificatore Texaco

		Gas naturale	Syngas
Potenza termica in ingresso	MW	662.5	730.2
Potere calorifico combustibile	MJ/kg	47.45	9.88
Portata combustibile in ingresso	kg/s	13.96	73.89
Potenza effettiva turbina a gas	MW	237.7	270.1
Rendimento turbina a gas	%	35.87	36.99
Potenza effettiva sezione a vapore	MW	137.5	149.1
Potenza turbina HP	MW	29.7	32.1
Potenza turbina IP	MW	50.1	54.3
Potenza turbina LP	MW	63.3	68.2
Potenza effettiva impianto combinato	MW	375.2	418.8
Rendimento globale impianto combinato	%	56.63	57.35
Portata di gas all'uscita della turbina	kg/s	604.7	664.6
Temperatura dei gas all'uscita della turbina	°C	621.1	622.4
Emissioni di CO ₂	kg/s	38.91	96.28
Emissioni specifiche di CO ₂	g/kWh	373.3	827.7

L'impianto combinato basato sulla turbina a gas GE PG9351, se alimentato a gas naturale, mostra una potenza di 375.2 MW e un rendimento globale pari al 56.6%. La turbina a gas ha una potenza di 237.7 MW mentre la sezione a vapore produce una potenza di 137.5 MW. I gas fuoriescono dalla turbina con una temperatura di 621.1 °C. Le emissioni specifiche di CO₂ sono pari a circa 375 g/kWh. L'impianto combinato, se alimentato con syngas, mostra, grazie alla maggiore portata di gas evolvente in turbina, un notevole incremento di potenza, pari a quasi 45 MW (32 MW dovuti alla turbina a gas e 12 MW alla sezione a vapore) e un incremento di rendimento più contenuto (0.7 punti percentuali) per la maggiore potenza termica in ingresso. La portata di gas all'uscita della turbina aumenta notevolmente (da 605 kg/s a 665 kg/s) mentre si ha un incremento della temperatura dei gas molto contenuto (1.3 °C), nonostante il maggiore rapporto di compressione, a causa della diversa composizione dei gas di scarico. Le emissioni di CO₂ aumentano notevolmente per la maggiore frazione molare di CO₂ nei gas di scarico. La riduzione delle prestazioni della turbina a gas (rendimento, potenza, ..) e l'incremento della portata di combustibile in ingresso, rispetto a quelle calcolate per la turbina a gas in ciclo semplice, sono dovute, oltre alle maggiori perdite di carico allo scarico per la presenza del GVR, anche alle differenti condizioni di calcolo. Infatti le prestazioni della turbina a gas in ciclo semplice, riportate in tabella 2.13, sono calcolate in condizioni ISO ($T_{rif}=15$ °C), mentre le prestazioni riportate in tabella 2.15 per la turbina a gas integrata con il ciclo combinato sono calcolate considerando una temperatura di ammissione dell'aria nel compressore pari alla temperatura ambiente (25 °C).

Nelle figure 2.17 e 2.18 vengono presentate le curve di scambio termico gas-vapore nel generatore di vapore a recupero (GVR), per le due soluzioni con alimentazione con gas naturale e con syngas, con riferimento all'impianto combinato basato sulla turbina a gas GE PG9351.

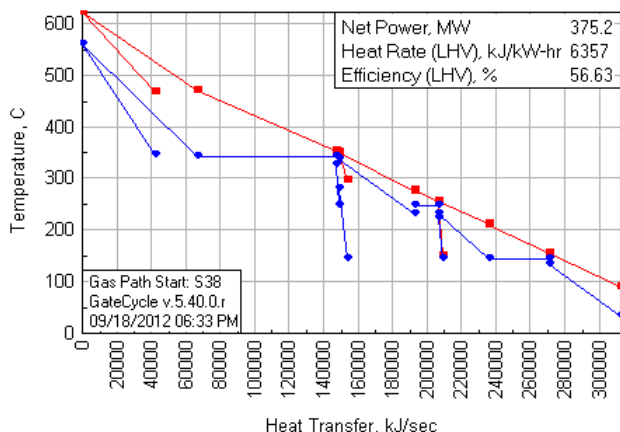


Figura 2.17 Curva di scambio termico gas-vapore per ciclo combinato alimentato a gas naturale.

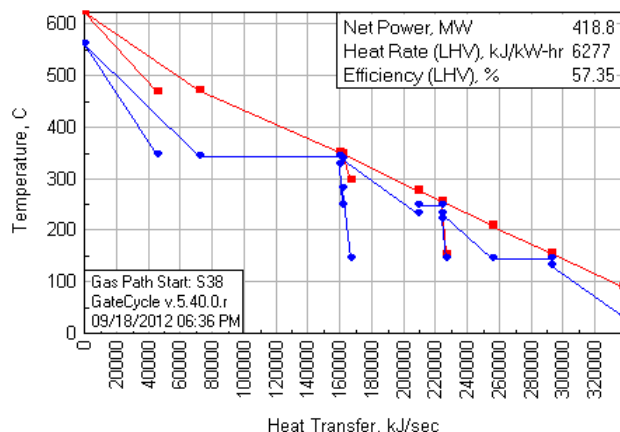


Figura 2.18 Curva di scambio termico gas-vapore per ciclo combinato alimentato a syngas.

Dall’analisi delle figure 2.17 e 2.18 emerge come l’andamento delle curve sia pressoché analogo, a causa delle minime differenze di temperatura dei gas in uscita dalla turbina a gas nei due casi. Tuttavia grazie alla maggior portata dei gas di scarico all’uscita della turbina a gas, l’alimentazione con syngas permette un maggior recupero di potenza termica e pertanto una maggiore produzione di vapore. Dalle figure emerge anche come metà circa dell’energia termica ceduta dai gas venga utilizzata dalle sezioni di vaporizzazione e surriscaldamento della linea di alta pressione e dal surriscaldatore.

Tabella 2.16 Prestazioni dell’impianto combinato basato sulla turbina a gas Mitsubishi M701G alimentata a gas naturale e a syngas da gassificatore Shell

		Gas naturale	Syngas
Potenza termica in ingresso	MW	797.9	889.9
Potere calorifico combustibile	MJ/kg	47.45	9.29
Portata combustibile in ingresso	kg/s	16.82	95.79
Potenza effettiva turbina a gas	MW	305.3	354.6
Rendimento turbina a gas	%	38.26	39.85
Potenza effettiva sezione a vapore	MW	153.4	166.4
Potenza turbina HP	MW	32.1	34.9
Potenza turbina IP	MW	55.9	60.6
Potenza turbina LP	MW	70.5	77.4
Potenza effettiva impianto combinato	MW	458.7	521.0
Rendimento globale impianto combinato	%	57.48	58.54
Portata di gas all’uscita della turbina	kg/s	701.1	780.1
Temperatura dei gas all’uscita della turbina	°C	605.0	604.6
Emissioni di CO ₂	kg/s	46.85	115.22
Emissioni specifiche di CO ₂	g/kWh	367.7	796.1

Nella tabella 2.16 sono mostrate le prestazioni del ciclo combinato in esame basato sulla turbina a gas Mitsubishi e sul ciclo a vapore descritto precedentemente, sia nel caso di alimentazione con gas naturale che nel caso di alimentazione con syngas da gassificazione. Come già per il gassificatore Texaco, ai fini del confronto, nel secondo caso, si considera il solo ciclo combinato prescindendo dalle spese energetiche necessarie per avere disponibile il syngas.

L'impianto combinato basato sulla turbina a gas M701G, se alimentato a gas naturale, mostra una potenza di 458.7 MW e un rendimento globale pari al 57.5%, superiore di quasi un punto percentuale al rendimento dell'impianto combinato basato sulla turbina GE. La turbina a gas ha una potenza di 305.3 MW mentre la sezione a vapore produce una potenza di 153.4 MW. I gas fuoriescono dalla turbina con una temperatura di 605 °C, di 15°C inferiore rispetto alla temperatura dei gas all'uscita della turbina a gas PG9351. Le emissioni specifiche di CO₂ sono pari a 367.7 g/kWh. Le considerazioni sulle prestazioni del ciclo combinato con l'introduzione di vapore sono analoghe a quanto riportato precedentemente con riferimento alla tabella 2.15. L'impianto combinato mostra, con l'introduzione del syngas, un incremento di potenza ancora più marcato (circa 62 MW) e un incremento di rendimento di 1.1 punti percentuali. Le emissioni di CO₂ (796.1 g/kWh) aumentano notevolmente per la maggiore frazione molare di CO₂ nei gas di scarico.

Nelle figure 2.19 e 2.20 vengono presentate le curve di scambio termico gas-vapore nel generatore di vapore a recupero (GVR), per le due soluzioni con alimentazione con gas naturale e con syngas, con riferimento all'impianto combinato basato sulla turbina a gas M701G.

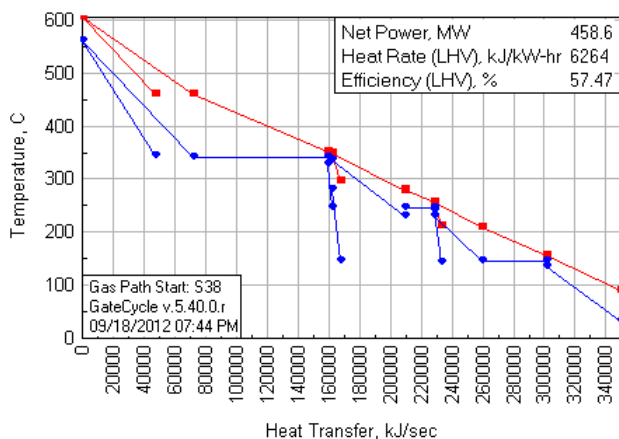


Figura 2.19 Curva di scambio termico gas-vapore per ciclo combinato alimentato a gas naturale.

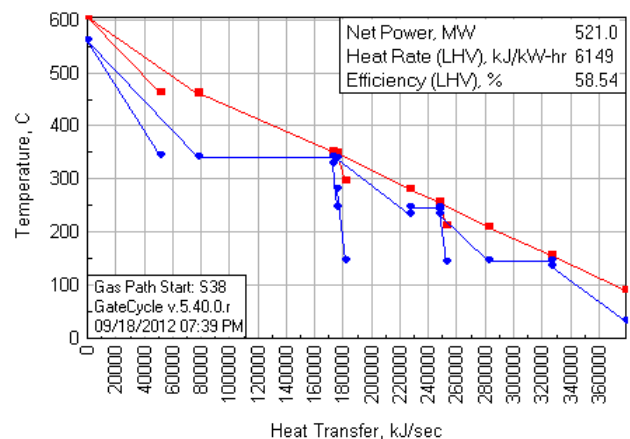


Figura 2.20 Curva di scambio termico gas-vapore per ciclo combinato alimentato a syngas.

In quanto segue le prestazioni del ciclo combinato sono state valutate con riferimento al funzionamento in un impianto IGCC e quindi si sono valutate le integrazioni con le sezioni di gassificazione, di condizionamento e di purificazione del syngas.

Come detto sono state valutate due possibili modalità di integrazione dell'impianto combinato con la sezione di gassificazione. Nella prima (IGCC-LST) l'acqua viene estratta direttamente a valle dell'economizzatore di alta temperatura della linea di alta pressione e si trova in condizioni molto prossime alla saturazione. Nella seconda soluzione (IGCC-LSR) si estrae dal ciclo combinato acqua in condizioni di liquido sotto-raffreddato dal penultimo economizzatore della linea di alta pressione.

La configurazione del ciclo combinato secondo il codice GateCycle è presentata nelle figure 2.21 e 2.22 rispettivamente per le due modalità di integrazione presentate sopra. Come si vede le due configurazioni proposte sono molto simili e differiscono solamente per la presenza di un secondo vaporizzatore nella linea di alta pressione della configurazione IGCC-LST e per la presenza di un economizzatore e di un vaporizzatore nella linea di alta pressione nella configurazione IGCC-LSR.

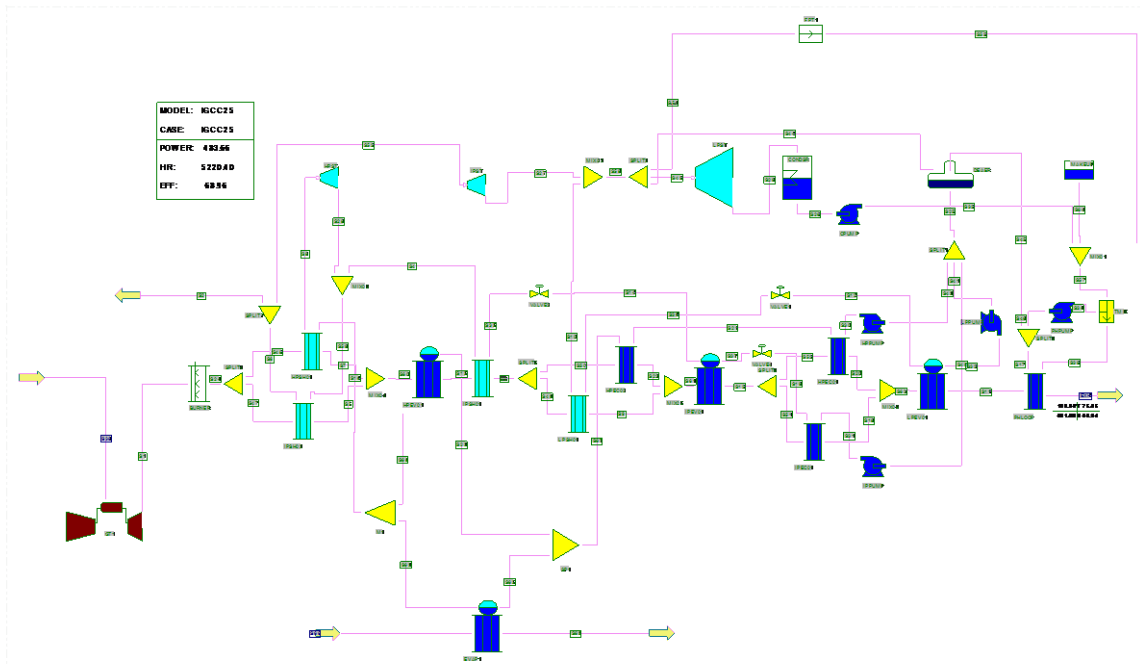


Figura 2.21 Schema Gate-Cycle dell'impianto combinato per la configurazione IGCC-LST

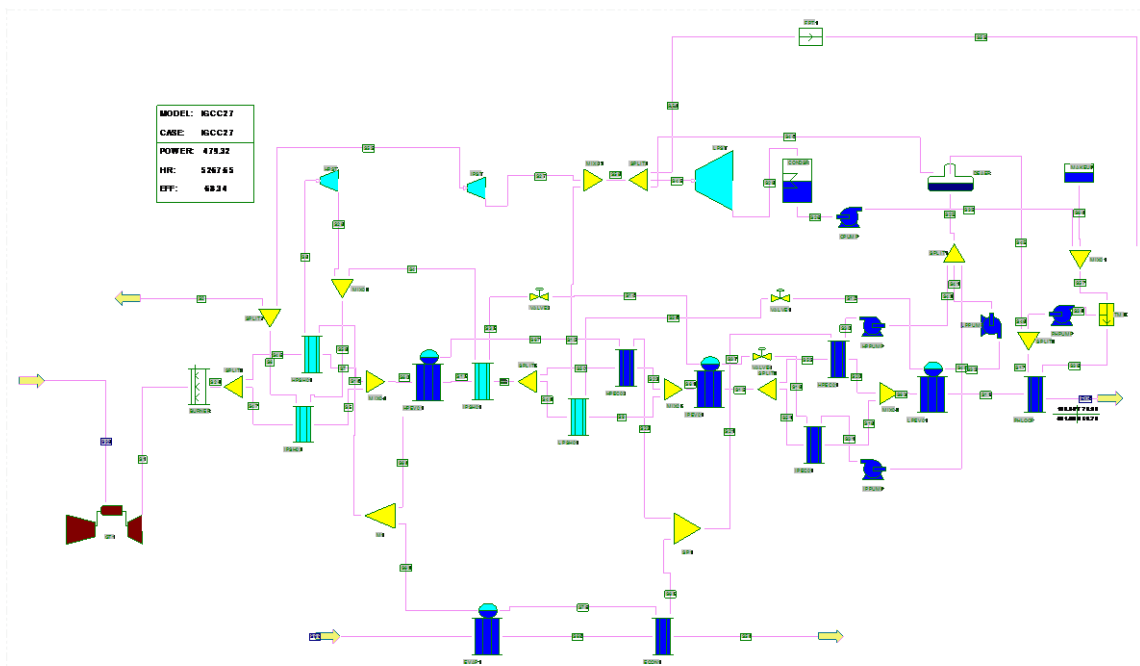


Figura 2.22 Schema Gate-Cycle dell'impianto combinato per la configurazione IGCC-LSR

La portata di vapore prodotta attraverso l'integrazione con la sezione di gassificazione dipende oltre che dalla modalità di integrazione (IGCC-LST o IGCC-LSR) anche dalla modalità di raffreddamento del syngas. Essa è massima se viene effettuato un raffreddamento del syngas in uscita dal gassificatore mediante Syngas coolers, intermedia se si effettua un quench parziale oppure nulla se viene effettuato un quench totale. Le potenze termiche recuperabili sono riportate nella precedente tabella 2.8.

Nello studio in oggetto, per ragioni di confronto tra le due diverse tecnologie di utilizzo "pulito" del carbone, le prestazioni degli impianti IGCC e USC sono state analizzate avendo fissato la potenza termica in ingresso (nella fattispecie 1000 MW). Pertanto la portata di syngas prodotta dal gassificatore (72.0 kg/s per il gassificatore Texaco e 78.1 kg/s per il gassificatore Shell) non coincide con quella richiesta dalle turbine a gas considerate (GE PG9351(FA) della General Electric e M701G della Mitsubishi), anche se nel caso della prima lo scarto è molto ridotto (72 kg/s contro 70.8 kg/s), mentre la M701G richiede 91.7 kg/s di syngas. Nel caso si alimentassero le turbine con il syngas prodotto ne risulterebbe, soprattutto per la turbina M701G, una sostanziale modifica delle condizioni operative rispetto a quelle di riferimento, con sensibili effetti sulle prestazioni dell'intero impianto.

Per esigenze di confronto con l'impianto USC e, nel contempo per non incorrere in una penalizzazione delle prestazioni dell'intero impianto, si è pertanto ritenuto opportuno che l'impianto IGCC si basi su due turbine simili alla GE PG9351(FA) e alla M701G, ma con un rapporto di scala della taglia della turbina pari al rapporto tra la portata di syngas in uscita dalla sezione di desolfurazione e quella richiesta dalla turbina in condizioni di riferimento (rapporto pari a 1.0167 per la turbina GE PG9351(FA) e a 0.8524 per la turbina M701G).

Nelle tabelle 2.17–2.19 seguenti vengono riportate le prestazioni dell'impianto IGCC alimentato a syngas da gassificatore Texaco nelle due configurazioni IGCC-LST e IGCC-LSR per le tre differenti tecnologie di raffreddamento del syngas considerate: Total Quench, Partial Quench e Syngas Coolers.

Non essendo possibile con la tecnologia di raffreddamento Total Quench alcuna produzione di vapore saturo nella sezione di gassificatore le prestazioni dei due impianti IGCC-LST e IGCC-LSR coincidono. L'impianto combinato produce una potenza pari a circa 420 MW, mentre la potenza effettiva in uscita dall'impianto IGCC, a causa degli assorbimenti energetici della sezione ASU (41.2 MW) e nel gassificatore (6.6 MW), si riduce a soli 372.5 MW, con un rendimento globale dell'impianto IGCC pari al 37.25%. Le emissioni di CO₂ sono pari a 95.25 kg/s, con un contributo di 1.42 kg/s dovuto alla CO₂ assorbita nella sezione di desolfurazione e successivamente rilasciata in atmosfera. Le emissioni specifiche di CO₂ sono pari a 920.5 g/kWh.

Tabella 2.17 Prestazioni IGCC-LST e IGCC-LSR alimentati a syngas da gassificatore Texaco raffreddato con tecnologia Total Quench

		IGCC-LST	IGCC-LSR
Potenza termica in ingresso	MW	1000.0	1000.0
Potenza effettiva della turbina a gas	MW	272.0	272.0
Potenza effettiva della sezione a vapore	MW	148.3	148.3
Potenza prodotta dall'impianto combinato	MW	420.3	420.3
Potenza richiesta dall'impianto ASU	MW	41.2	41.2
Potenza richiesta dal gassificatore	MW	6.6	6.6
Potenza effettiva dell'impianto IGCC	MW	372.5	372.5
Rendimento dell'impianto IGCC	%	37.25	37.25
Emissioni di CO ₂	kg/s	95.25	95.25
Emissioni specifiche di CO ₂	g/kWh	920.5	920.5

Tabella 2.18 Prestazioni IGCC-LST e IGCC-LSR alimentati a syngas da gassificatore Texaco raffreddato con tecnologia Partial Quench

		IGCC-LST	IGCC-LSR
Potenza termica in ingresso	MW	1000.0	1000.0
Potenza effettiva della turbina a gas	MW	272.0	272.0
Potenza effettiva della sezione a vapore	MW	195.8	192.1
Potenza prodotta dall'impianto combinato	MW	467.8	464.1
Potenza richiesta dall'impianto ASU	MW	41.2	41.2
Potenza ausiliari del gassificatore	MW	6.6	6.6
Potenza effettiva dell'impianto IGCC	MW	420.0	416.3
Rendimento dell'impianto IGCC	%	42.00	41.63
Emissioni di CO ₂	kg/s	95.25	95.25
Emissioni specifiche di CO ₂	g/kWh	816.4	825.8

Non vengono riportate le curve di scambio termico gas-vapore perché analoghe a quella di figura 2.18. In caso di integrazione del ciclo combinato con il gassificatore attraverso un sistema di raffreddamento partial quench, le prestazioni della turbina a gas non variano, mentre si ha un incremento della potenza prodotta dal ciclo a vapore di circa 45 MW, e un conseguente incremento del rendimento di circa 4.5 punti percentuali, rispetto ai valori riportati in tabella 2.17. La configurazione IGCC-LST garantisce migliori prestazioni rispetto alla configurazione IGCC-LSR, con una potenza prodotta maggiore di 3.7 MW e un rendimento superiore di 0.37 punti percentuali. Il rendimento raggiunge valori pari al 41.6-42.0%. Nelle figure 2.23 e 2.24 vengono presentate le curve di scambio termico gas-vapore nel GVR rispettivamente per la configurazione IGCC-LST di figura 2.21 e per la configurazione IGCC-LSR di figura 2.22, con riferimento sempre all'impianto basato sulla turbina a gas GE e alla tecnologia di raffreddamento con partial quench.

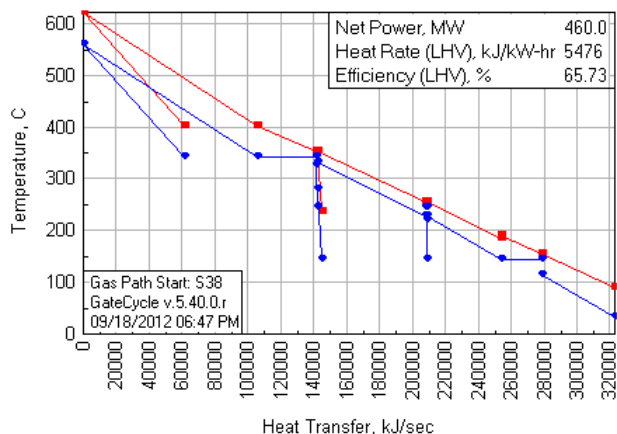


Figura 2.23 Curva di scambio termico gas-vapore per la configurazione IGCC-LST.

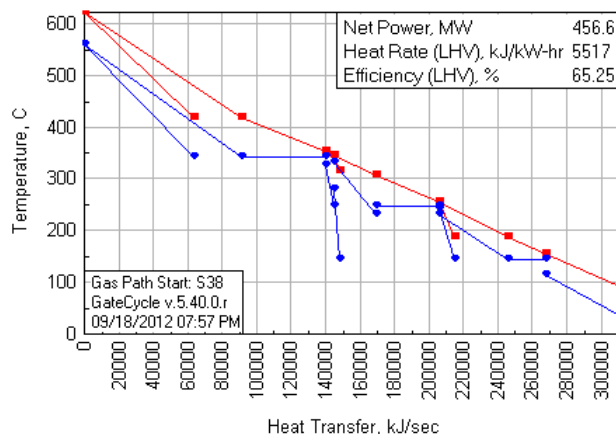


Figura 2.24 Curva di scambio termico gas-vapore per la configurazione IGCC-LSR.

Dall'analisi delle figure 2.23 e 2.24 emerge come la configurazione IGCC-LST pur garantendo migliori prestazioni risulti però caratterizzata da un accoppiamento più critico tra le curve di scambio termico del gas e del vapore. Infatti per la configurazione LSR l'introduzione di acqua sotto-raffreddata nei syngas coolers permette di ridurre il calore scambiato nell'economizzatore di alta temperatura della linea di alta pressione e pertanto consente la vaporizzazione nel GVR di una portata di media pressione superiore anche a quella dell'impianto combinato non integrato con il gassificatore (figure 2.17 e 2.18). Con la configurazione IGCC-LST l'impianto IGCC potrebbe trovare maggiori difficoltà a operare in condizioni di off-design.

Infine in tabella 2.19 vengono riportate le prestazioni dell'impianto IGCC alimentato a syngas da gassificatore Texaco nelle due configurazioni IGCC-LST e IGCC-LSR per raffreddamento a Syngas Coolers.

Tabella 2.19 Prestazioni IGCC-LST e IGCC-LSR alimentati a syngas da gassificatore Texaco raffreddato con tecnologia Syngas Coolers

		IGCC-LST	IGCC-LSR
Potenza termica in ingresso	MW	1000.0	1000.0
Potenza effettiva della turbina a gas	MW	272.0	272.0
Potenza effettiva della sezione a vapore	MW	202.7	214.3
Potenza prodotta dall'impianto combinato	MW	474.7	486.3
Potenza richiesta dall'impianto ASU	MW	41.2	41.2
Potenza ausiliari del gassificatore	MW	6.6	6.6
Potenza effettiva dell'impianto IGCC	MW	426.9	438.5
Rendimento dell'impianto IGCC	%	42.69	43.85
Emissioni di CO ₂	kg/s	95.25	95.25
Emissioni specifiche di CO ₂	g/kWh	803.2	781.2

Come appare dalla figura 2.23 e ancora più dalla successiva figura 2.25 l'accoppiamento tra le curve di scambio termico del gas e del vapore in configurazione LST è sempre più critico all'aumentare del recupero termico effettuato nel gassificatore. Pertanto con questa configurazione non sarebbe possibile recuperare completamente la potenza termica potenzialmente messa a disposizione dai syngas coolers e si è costretti a innalzare la temperatura di uscita del syngas dal syngas cooler convettivo, con riduzione del recupero termico. Con la configurazione LSR invece il recupero termico può essere quasi completo. In ragione di ciò la configurazione LSR consente di ottenere una potenza effettiva dell'impianto IGCC maggiore rispetto alla configurazione LST (438.5 MW contro 426.9 MW) e il rendimento massimo raggiungibile per l'impianto IGCC tramite integrazione con syngas coolers è pari al 43.85%.

In figura 2.25 e 2.26 vengono presentate le curve di scambio termico gas-vapore nel GVR rispettivamente per la configurazione IGCC-LST di figura 2.21 e per la configurazione IGCC-LSR di figura 2.22, con riferimento sempre all'impianto basato sulla turbina a gas GE e alla tecnologia di raffreddamento con syngas coolers.

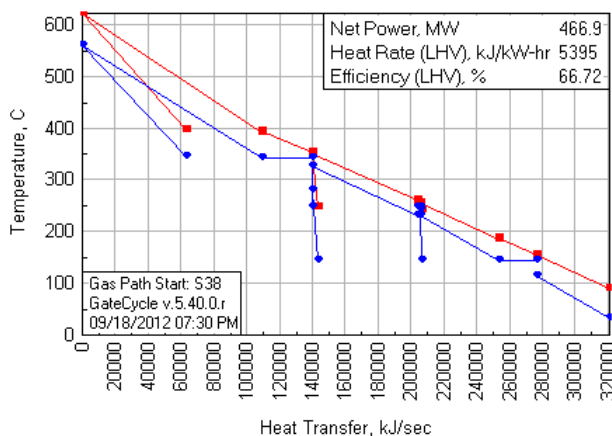


Figura 2.25 Curva di scambio termico gas-vapore per la configurazione IGCC-LST.

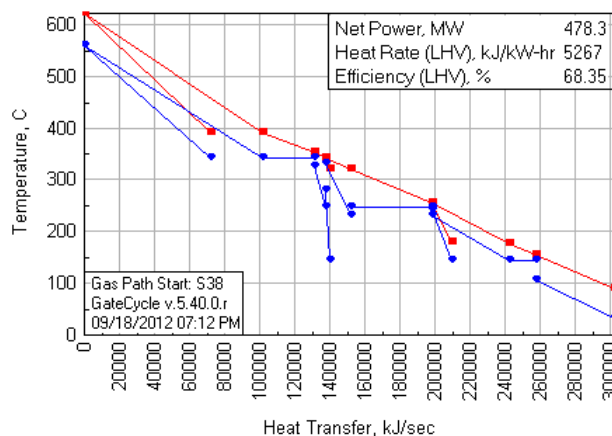


Figura 2.26 Curva di scambio termico gas-vapore per la configurazione IGCC-LSR.

Dalle considerazioni precedenti emerge come la configurazione LSR sia la configurazione più adatta per gli impianto IGCC in esame e pertanto per l'impianto IGCC basato sulla turbina a gas M701G nella tabella 2.20 vengono riportati i risultati relativi a questa sola configurazione.

Tabella 2.20 Prestazioni IGCC- LSR alimentati a syngas da gassificatore Shell

		Total Quench	Partial Quench	Syngas Coolers
Potenza termica in ingresso	MW	1000.0	1000.0	1000.0
Potenza effettiva della turbina a gas	MW	299.0	299.0	299.0
Potenza effettiva della sezione a vapore	MW	139.5	185.4	196.6
Potenza prodotta dall'impianto combinato	MW	438.5	484.4	495.6
Potenza richiesta dall'impianto ASU	MW	47.8	47.8	47.8
Potenza ausiliari del gassificatore	MW	6.4	6.4	6.4
Potenza effettiva dell'impianto IGCC	MW	384.3	430.2	441.4
Rendimento dell'impianto IGCC	%	38.43	43.02	44.14
Emissioni di CO ₂	kg/s	95.06	95.06	95.06
Emissioni specifiche di CO ₂	g/kWh	890.4	795.5	775.2

In figura 2.27 e 2.28 vengono presentate le curve di scambio termico gas-vapore nel GVR per la configurazione IGCC-LSR di figura 2.22, con riferimento sempre all'impianto basato sulla turbina a gas M701G rispettivamente per la tecnologia di raffreddamento a quench parziale e con syngas coolers.

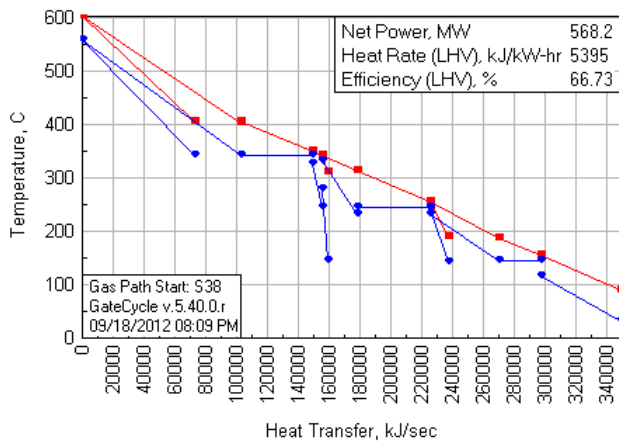


Figura 2.27 Curva di scambio termico gas-vapore per la configurazione IGCC-LSR, con quench parziale.

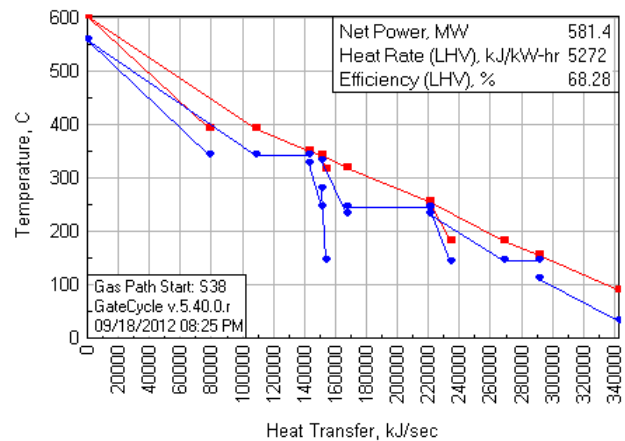


Figura 2.28 Curva di scambio termico gas-vapore per la configurazione IGCC-LSR, con syngas coolers.

Il passaggio dal total al partial quench produce un notevole beneficio sulle prestazioni dell'impianto con un incremento di potenza di circa 55 MW e con il rendimento che passa da 38.4% al 43.0%, mentre l'adozione del raffreddamento a syngas coolers comporta un incremento di rendimento di soli 1.1 punti percentuali fino ad un rendimento del 44.1% in quanto vengono recuperati solamente 128.5 MW dei possibili 169.1 MW.

Le prestazioni dell'impianto combinato basato su tecnologia Shell-Mitsubishi sono superiori rispetto all'impianto combinato GE-Texaco, tuttavia le differenze tra i due si riducono all'aumentare dell'integrazione con la sezione di gassificazione. Infatti si ha una differenza di rendimento di circa 1.2 punti percentuali nel caso di total quench, di 1 punto percentuale nel caso di partial quench e di soli 0.3 punti percentuali nel caso di integrazione con syngas coolers.

In ragione delle considerazioni espresse in questo paragrafo è stata scelta la configurazione IGCC-LSR; nel paragrafo successivo sono riportate, con riferimento ad essa, le prestazioni dell'impianto IGCC integrato con la sezione di cattura e compressione della CO₂.

2.7 Sezione di rimozione e compressione della CO₂

Come già anticipato nel paragrafo 1.6 esistono diversi processi di rimozione dei composti acidi, e in particolare della CO₂, da un gas. Fra tutti l'assorbimento è indubbiamente il più importante e diffuso, ed è usato per un'ampia gamma di processi di purificazione di un gas. L'assorbimento è il passaggio di un componente presente nel gas da purificare in fase gassosa, in una fase liquida, in cui il componente gassoso stesso è solubile. Il processo di desorbimento successivo prevede invece il passaggio del componente dalla fase liquida in cui è disciolto, ad una fase gassosa, e può avvenire tramite la somministrazione di energia termica, nel caso di assorbimento con solventi chimici e tramite la riduzione di pressione nel caso di rimozione con solventi fisici.

Nel processo di rimozione della CO₂ da un gas di sintesi prodotto da un gassificatore a letto trascinato, fra tutte le tecnologie la preferibile è certamente l'assorbimento fisico. Infatti sia i processi di assorbimento fisico, sia quelli di assorbimento chimico (con soluzioni alcaline) sono adatti al trattamento di elevati volumi di correnti gassose contenenti anidride carbonica, ma i processi di assorbimento fisico sono economicamente più competitivi quando la pressione parziale dell'impurità nella corrente gassosa è alta. Il funzionamento di un sistema che opera per mezzo di lavaggi di tipo fisico si basa principalmente sulla legge di Henry, con un legame di proporzionalità della capacità di assorbimento dei solventi con la pressione parziale del componente da rimuovere. Pertanto la quantità di soluzione necessaria, per una data pressione parziale, sarà proporzionale al volume di gas grezzo da trattare (Figura 2.29).

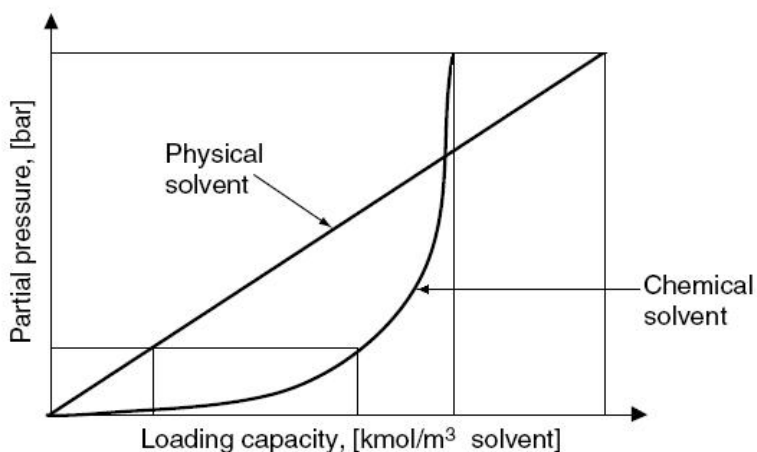
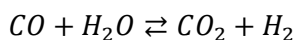


Figura 2.29 Equilibrio nei processi di assorbimento fisici e chimici.

A monte del processo di rimozione fisica della CO₂ è necessaria la presenza di una sezione di shift-conversion del CO. Infatti il gas di sintesi prodotto da un gassificatore a letto trascinato alimentato con ossigeno quasi puro, è molto ricco in CO, che ai fini della decarbonizzazione deve essere trasformato prima della sezione di cattura della CO₂.

Il processo di shift-conversion dell'ossido di carbonio (CO) è un processo chimico attraverso il quale il CO in miscela con vapore d'acqua (H₂O) reagisce con formazione di biossido di carbonio (CO₂) e idrogeno (H₂), secondo la reazione:



La reazione di shift-conversion del CO (o water-gas shift reaction, WGS), è una reazione esotermica ed è pertanto favorita dalla riduzione della temperatura, mentre non essendoci variazione del numero di moli tra reagenti e prodotti, non è influenzata dalla pressione [46-48].

La sezione di shift-conversion è costituita da due reattori, uno di alta e uno di bassa temperatura, operanti in serie. Il reattore di alta temperatura è caratterizzato da una più elevata velocità di reazione, ma non consente di ottenere un elevato grado di conversione del CO per via degli effetti della temperatura sulle condizioni di equilibrio; esso permette pertanto una più rapida conversione in CO₂ di gran parte del CO. Il secondo reattore, operante a temperatura inferiore, pur penalizzato da una minore velocità di reazione, permette di completare il processo di conversione, garantendo efficienze di conversione molto alte che possono raggiungere valori prossimi all'unità (in funzione della temperatura operativa e del rapporto molare H₂O/CO in ingresso). In entrambi i casi le reazioni di conversione del CO avvengono in presenza di opportuni catalizzatori da cui sostanzialmente dipende la possibilità di conseguire le condizioni di equilibrio pur operando a temperature relativamente basse.

La sezione di shift-conversion deve essere alimentata con vapore d'acqua per garantire un adeguato rapporto molare H₂O/CO. La quantità di vapore da introdurre dipende dalla composizione del syngas, riportata nelle successive tabelle 2.21 e 2.22, che è funzione della tecnologia di raffreddamento del syngas all'uscita del gassificatore: Total Quench, Partial Quench o Syngas Coolers. Il vapore necessario al processo è in parte prodotto sfruttando il calore sviluppato dalla reazione di shift-conversion, in parte introdotto dall'esterno tramite uno spillamento dalla linea di media pressione del ciclo a vapore dell'IGCC oppure dalla linea di vapore saturo ad alta pressione prodotto nei Syngas Coolers. Infatti come visto nel precedente paragrafo 2.6 non è possibile introdurre nel ciclo combinato tutto il vapore che è potenzialmente producibile nei syngas coolers e pertanto si rende disponibile anche del vapore per la reazione di shift-conversion del CO.

Lo studio della sezione di shift-conversion del CO (e della successiva sezione di rimozione della CO₂) si basa, come detto, su complessi modelli di simulazione appositamente sviluppati, basati sulla piattaforma Aspen-Plus.

In figura 2.30 è riportato lo schema della sezione di shift-conversion del CO secondo la codifica Aspen.

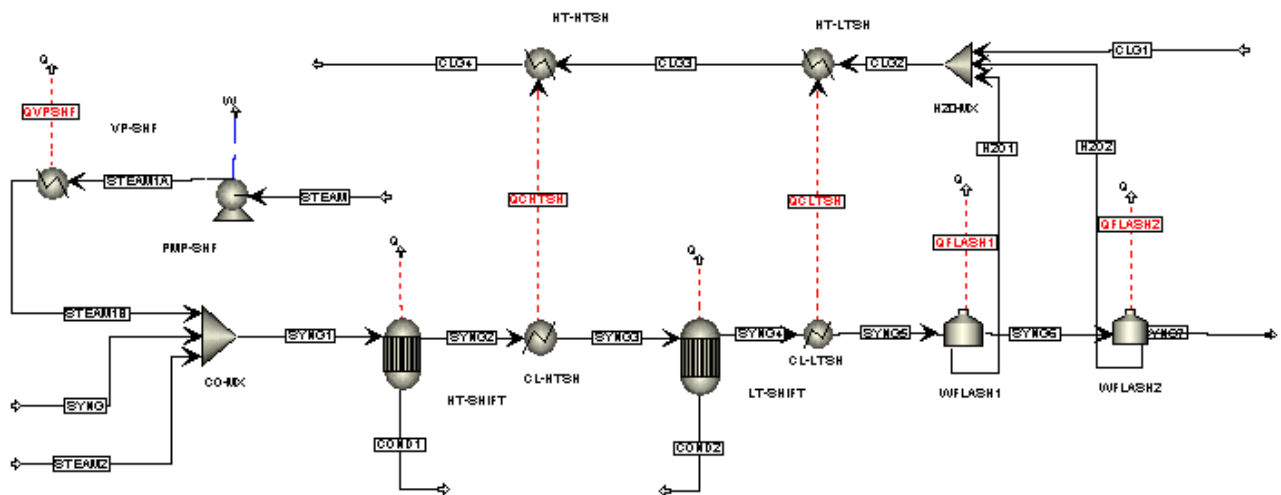


Figura 2.30 Schema ASPEN della sezione di shift-conversion del CO

Le tabelle 2.21 e 2.22 riportano le principali caratteristiche del syngas raffreddato, all'ingresso della sezione di shift-conversion del CO, per i due differenti gassificatori Texaco e Shell.

Tabella 2.21 Caratteristiche del syngas da gassificatore Texaco all'ingresso della sezione di shift-conversion del CO

Modalità di raffreddamento		Total quench	Partial quench	Syngas coolers
Portata	kg/s	153.40	119.42	98.06
Temperatura	°C	300	300	300
Pressione	bar	27.1	27.1	27.1
Composizione molare				
CO		0.2174	0.2883	0.3627
CO ₂		0.0673	0.0892	0.1122
H ₂		0.1322	0.1754	0.2206
N ₂		0.0060	0.0080	0.0101
CH ₄		7 ppm	9 ppm	11 ppm
H ₂ S		1281 ppm	1699 ppm	2137 ppm
COS		86 ppm	124 ppm	156 ppm
Ar		0.0046	0.0061	0.0076
H ₂ O		0.5711	0.4311	0.2843

Tabella 2.22 Caratteristiche del syngas da gassificatore Shell all'ingresso della sezione di shift-conversion del CO

Modalità di raffreddamento		Total quench	Partial quench	Syngas coolers
Portata	kg/s	155.41	122.10	96.54
Temperatura	°C	300	300	300
Pressione	bar	39.7	39.7	39.7
Composizione molare				
CO		0.2404	0.3171	0.4199
CO ₂		0.0452	0.0596	0.0790
H ₂		0.1160	0.1531	0.2027
N ₂		0.0469	0.0618	0.0819
CH ₄		5 ppm	7 ppm	9 ppm
H ₂ S		1262 ppm	1665 ppm	2204 ppm
COS		117 ppm	154 ppm	204 ppm
Ar		0.0047	0.0061	0.0081
H ₂ O		0.5454	0.4004	0.2060

Il syngas all'ingresso della sezione di shift-conversion del CO presenta una composizione che è funzione della tecnologia di raffreddamento, infatti nel caso di Total Quench la frazione molare del vapore raggiunge valori del 54.5% (Shell) e addirittura del 57% (Texaco), mentre per il raffreddamento tramite Syngas Coolers è pari al 20.6% (Shell) o al 28.4% (Texaco). Anche la portata massica di syngas è funzione della quantità di acqua introdotta nel processo di raffreddamento, in un range compreso tra 96 e 155 kg/s. La temperatura del syngas in ingresso alla sezione di CO shift è pari a 300 °C, per tutti i casi analizzati, mentre la pressione è pari a 27.1 bar per il syngas da gassificatore Texaco e a 39.7 bar per il syngas da gassificatore Shell. Oltre al vapore il syngas è composto quasi completamente da monossido di carbonio, idrogeno e biossido di carbonio, e da azoto nel caso di syngas da gassificatore Shell; sono inoltre presenti piccole quantità di azoto (gassificatore Texaco) e argon (0.9%), mentre metano, H₂S e COS sono presenti in tracce.

Attraverso la modellistica sviluppata è stata effettuata un'analisi al fine di valutare le prestazioni della sezione di shift-conversion integrata con un impianto IGCC.

Nelle figure 2.31 e 2.32 vengono rappresentati il rendimento di conversione del CO e la frazione molare del CO nel syngas in uscita al variare del rapporto molare "n" H₂O/CO nel syngas in ingresso per i due syngas da gassificatore Texaco e Shell.

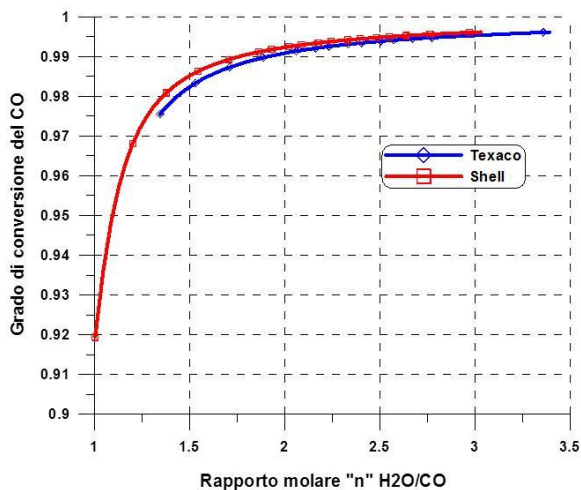


Figura 2.31 Grado di conversione del CO in funzione del rapporto molare H₂O/CO.

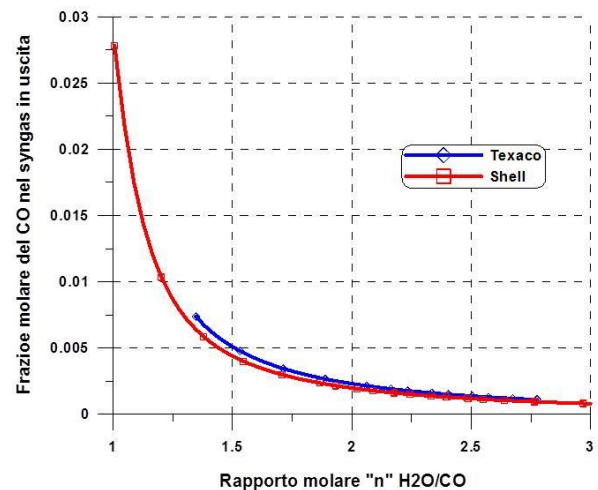


Figura 2.32 Frazione molare del CO nel syngas in uscita in funzione del rapporto molare H₂O/CO.

I due syngas mostrano un andamento simile al variare del rapporto molare n. Il grado di conversione del CO presenta valori leggermente inferiori con syngas da gassificatore Texaco. Per garantire un grado di conversione pari almeno a 0.99 è stato scelto di operare, in entrambi i casi, con un rapporto molare "n" H₂O/CO nel syngas in ingresso pari almeno a 2.

Nel caso di syngas prodotto da gassificatore Texaco un rapporto n in ingresso pari a 2 garantisce una conversione del CO del 99.1%, una frazione molare del CO nel syngas in uscita pari allo 0.23% e un rapporto molare CO/CO₂ pari a circa 0.007. Nel caso di syngas prodotto da gassificatore Shell un rapporto n pari a 2 garantisce una conversione del CO leggermente superiore (99.2%), una frazione molare del CO nel syngas in uscita pari allo 0.2% e infine un rapporto molare CO/CO₂ pari a circa 0.006.

Di seguito nelle tabelle 2.23 e 2.24 viene indicata, per i due casi considerati Texaco e Shell, la quantità di vapore necessaria per ottenere un rapporto nel syngas n pari a 2, la portata di vapore contenuta nel syngas in ingresso, la portata di vapore prodotta sfruttando il calore sviluppato dalla reazione di shift-conversion e la quantità di vapore eventualmente introdotta dall'esterno.

Tabella 2.23 Portate di vapore nel processo di shift-conversion del CO con syngas da gassificatore Texaco

Modalità di raffreddamento		Total Quench	Partial Quench	Syngas Coolers
Portata di vapore necessaria per ottenere n = 2	kg/s	60.2	60.2	60.2
Portata di vapore contenuta nel syngas	kg/s	78.9	44.9	23.6
Portata di vapore prodotta attraverso recupero interno	kg/s	18.0	18.0	18.3
Portata di vapore introdotta dall'esterno	kg/s	0.0	0.0	18.3
Rapporto n nel syngas in ingresso	kg/s	3.2	2.1	2.0

Tabella 2.24 Portate di vapore nel processo di shift-conversion del CO con syngas da gassificatore Shell

Modalità di raffreddamento		Total Quench	Partial Quench	Syngas Coolers
Portata di vapore necessaria per ottenere n = 2	kg/s	66.2	66.2	66.2
Portata di vapore contenuta nel syngas	kg/s	75.1	41.8	16.2
Portata di vapore prodotta attraverso recupero interno	kg/s	20.1	20.2	20.7
Portata di vapore introdotta dall'esterno	kg/s	0.0	4.2	29.3
Rapporto n nel syngas in ingresso	kg/s	2.9	2.0	2.0

Nel caso di raffreddamento del syngas attraverso la tecnologia Total Quench, il vapore contenuto nel syngas e quello prodotto attraverso il calore della reazione di shift assicurano un rapporto molare H₂O/CO pari a 3.2 (Texaco) e a 2.9 (Shell). Per il syngas da gassificatore Texaco nell'ipotesi di raffreddamento tramite Partial Quench non è necessario introdurre del vapore dall'esterno, mentre per il syngas da gassificatore Shell il raggiungimento di un rapporto molare H₂O/CO pari a 2 richiede una portata di vapore spillato dal ciclo combinato pari a 4.2 kg/s e la presenza dello spillamento riduce la potenza effettiva del ciclo combinato di circa 3.8 MW. Infine per ottenere un rapporto molare n nel syngas in ingresso pari a 2 nel caso di raffreddamento con Syngas Coolers è sempre necessario utilizzare parte del vapore saturo prodotto negli scambiatori perché il vapore contenuto nel syngas e quello prodotto sfruttando il calore sviluppato dalla reazione di shift-conversion non sono sufficienti a garantire il rapporto molare H₂O/CO richiesto.

Le seguenti tabelle 2.25 e 2.26 riportano le principali caratteristiche del syngas all'uscita della sezione di shift-conversion del CO rispettivamente per il syngas da gassificatore Texaco e il syngas da gassificatore Shell.

Tabella 2.25 Caratteristiche del syngas da gassificatore Texaco in uscita dalla sezione di shift-conversion del CO

Modalità di raffreddamento		Total quench	Partial quench	Syngas coolers
Portata	kg/s	171.4	137.4	134.7
Temperatura	°C	200	200	200
Pressione	bar	26.0	26.0	26.0
Composizione molare				
CO		0.0008	0.0021	0.0023
CO ₂		0.2511	0.3186	0.3270
H ₂		0.3086	0.3933	0.4022
N ₂		0.0054	0.0068	0.0070
CH ₄		6 ppm	8 ppm	8 ppm
H ₂ S		1153 ppm	1449 ppm	1481 ppm
COS		76 ppm	106 ppm	108 ppm
Ar		0.0041	0.0052	0.0053
H ₂ O		0.4289	0.2712	0.2546

Tabella 2.26 Caratteristiche del syngas da gassificatore Shell in uscita dalla sezione di shift-conversion del CO

Modalità di raffreddamento		Total quench	Partial quench	Syngas coolers
Portata	kg/s	175.6	146.5	146.5
Temperatura	°C	200	200	200
Pressione	bar	38.1	38.1	38.1
Composizione molare				
CO		0.0009	0.0020	0.0020
CO ₂		0.2482	0.3034	0.3034
H ₂		0.3101	0.3791	0.3791
N ₂		0.0409	0.0501	0.0501
CH ₄		4 ppm	6 ppm	6 ppm
H ₂ S		1101 ppm	1359 ppm	1359 ppm
COS		102 ppm	125 ppm	125 ppm
Ar		0.0041	0.0050	0.0050
H ₂ O		0.3946	0.2590	0.2590

Il syngas in uscita dalla sezione di shift-conversion si trova alla temperatura di 200 °C, e deve essere raffreddato fino a temperature prossime a 0 °C, prima di essere introdotto nella colonna di assorbimento. Durante questo processo di raffreddamento, nel quale il calore ceduto viene utilizzato per preriscaldare il syngas depurato, il syngas perde per condensazione la quasi totalità del vapore acqueo presente, pertanto

il syngas presenta in ingresso alla colonna di assorbimento una composizione che non è dipendente dalla tecnologia di raffreddamento, ma solo dalla tipologia di gassificatore.

Il processo di assorbimento fisico della CO₂ adottato in questo studio si basa su un processo Rectisol, di cui sono licenziatari la Linde AG e la Lurgi AG, e nel quale il solvente è costituito da metanolo. Sebbene il costo del metanolo sia superiore a quello di solventi proprietari, quali Selexol o Purisol, il metanolo permette di operare una rimozione più spinta dei gas acidi, assicurando un syngas in uscita maggiormente purificato [49-50].

Una delle maggiori modifiche di impianto associate all'introduzione della sezione di rimozione della CO₂ riguarda il processo di rimozione dello zolfo. Infatti i solventi fisici assorbono sia la CO₂ che l'H₂S con diverse possibili opzioni per la rimozione dell'H₂S. Una prima opzione prevede il posizionamento della sezione di rimozione dell'H₂S a monte del processo di shift, mantenendo pertanto i processi di assorbimento separati. Una seconda opzione prevede la presenza di due sistemi di assorbimento fisico ancora separati, ma adiacenti a valle della sezione di shift-conversion del CO, con l'assorbimento selettivo dell'H₂S e della CO₂. Tuttavia studi recenti hanno dimostrato che la co-cattura di CO₂ e H₂S in un unico processo di assorbimento aumenta l'efficienza dell'impianto e riduce i costi globali, anche se i ridotti costi di cattura sono associati ad un incremento dei costi di trasporto e stoccaggio della CO₂, a causa dell'aumento di volume del gas da trattare. Inoltre il gas potrebbe rischiare di essere classificato come pericoloso e richiedere differenti requisiti per il trasporto e per l'iniezione e il confinamento nel sottosuolo rispetto alla CO₂ pura. In ragione di queste considerazioni nella presente ricerca si è scelto di effettuare una rimozione contestuale di H₂S e CO₂ in un unico processo di assorbimento fisico.

Il metanolo raffreddato fino a temperature molto basse, inferiori a 0 °C (in particolare nello studio in esame la temperatura del solvente è stata fatta variare in un campo compreso tra -10 °C e -40 °C), viene introdotto nella colonna di assorbimento dove assorbe parte della CO₂ e la quasi totalità dell'H₂S contenute nel syngas da purificare. È opportuno ricordare che nel gas da decarbonizzare la massa di CO₂ è circa 500 volte maggiore della massa di H₂S. Il solvente ricco di CO₂ all'uscita dalla colonna di assorbimento è poi inviato alla sezione di rigenerazione.

A differenza degli impianti di rimozione della CO₂ attraverso solventi chimici, nei quali la rigenerazione avviene sfruttando la potenza termica ceduta dal vapore, gli impianti di rimozione fisica della CO₂ effettuano la rigenerazione del solvente attraverso una riduzione di pressione. Al diminuire della pressione della soluzione solvente-CO₂ si riduce infatti la solubilità della CO₂ e dell'H₂S nel metanolo e pertanto viene rilasciata una frazione dei gas acidi precedentemente assorbiti, che viene poi inviata alla sezione di compressione. Nella sezione di rigenerazione la CO₂ e l'H₂S vengono rilasciate dal solvente a diverse pressioni per ridurre il successivo lavoro di compressione. Nella sezione di rimozione e compressione della CO₂ i principali consumi energetici sono dovuti all'energia frigorifera richiesta per il raffreddamento del metanolo sino alla temperatura operativa all'ingresso della colonna di assorbimento e al lavoro di compressione della CO₂ separata dalla soluzione fino alla pressione richiesta per il trasporto.

La sezione di compressione e condizionamento della CO₂ è analoga a quella degli impianti per la rimozione della CO₂ con solventi chimici. In essa la miscela ricca in CO₂ in uscita dalla sezione di assorbimento viene portata alla pressione necessaria per il trasporto (nel caso in esame 110 bar). La compressione avviene dapprima tramite un sistema di tre compressori in serie fino ad una pressione leggermente superiore alla pressione critica della CO₂ e poi tramite una pompa. Il numero dei compressori viene scelto in fase di progetto attraverso una ottimizzazione della potenza richiesta e dei costi delle macchine e di norma si attesta su 3-4. Il gas in uscita da ogni compressore viene refrigerato con conseguente condensazione e separazione dell'H₂O liquida contenuta nella miscela. La condensazione dell'acqua permette di ottenere in uscita dalla sezione di compressione CO₂ quasi pura (frazione massica superiore al 99.5%), come richiesto per il trasporto e lo stoccaggio.

Il syngas decarbonizzato, principalmente composto da idrogeno, viene riscaldato fino alla temperatura di 270 °C prima di alimentare la camera di combustione della turbina a gas. Il riscaldamento avviene dapprima tramite uno scambio termico in controcorrente con il syngas ricco di CO₂, proveniente dalla sezione di shift-conversion del CO, poi attraverso uno scambio termico in controcorrente con il syngas in uscita dal reattore di shift di alta temperatura.

In figura 2.33 è riportato lo schema della sezione di rimozione e compressione della CO₂ secondo la codifica Aspen.

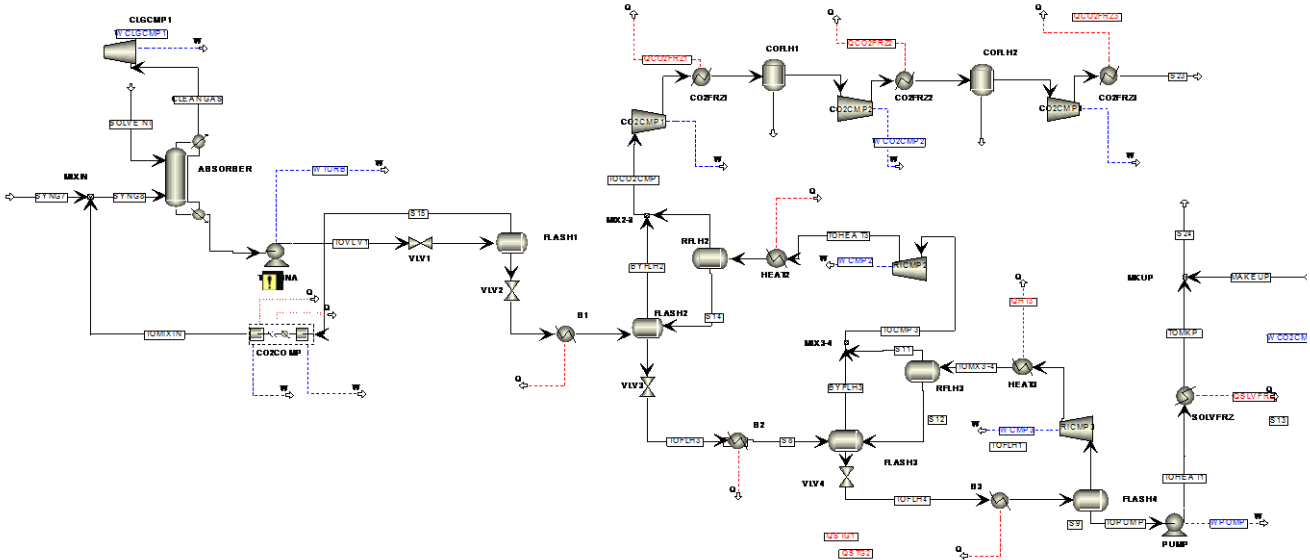


Figura 2.33 Schema ASPEN della sezione di rimozione e compressione della CO₂

Attraverso la modellistica sviluppata sono state valutate le prestazioni della sezione di rimozione e compressione della CO₂ al variare dei principali parametri operativi, e, in particolare, della temperatura del solvente. Una riduzione della temperatura del solvente garantisce un miglior assorbimento della CO₂, e quindi una minore portata di solvente con conseguente minore potenza elettrica richiesta per il pompaggio della soluzione. Tuttavia al diminuire della temperatura del solvente aumenta notevolmente la spesa energetica per il raffreddamento dello stesso.

Un'analisi dettagliata delle prestazioni della sezione di rimozione della CO₂ è riportata nel precedente rapporto RSE283.

L'efficienza di rimozione della CO₂ dipende da portata, temperatura e pressione del solvente e in un processo Rectisol può raggiungere anche valori prossimi all'unità. In un impianto di rimozione è opportuno distinguere l'efficienza di assorbimento della CO₂, calcolata con riferimento alla sola colonna di assorbimento, dall'efficienza globale di rimozione della CO₂ nell'intero impianto. La prima è definita come il rapporto tra la CO₂ assorbita dal solvente nella colonna di assorbimento e la CO₂ contenuta nel syngas all'ingresso della stessa, ed è sempre superiore alla seconda che computa anche le emissioni di CO₂ che hanno luogo in altre sezioni di impianto. Infatti una ulteriore quantità, seppur modesta, di CO₂ è presente nei gas di scarico della turbina a causa della combustione di CO e metanolo residui nel syngas decarbonizzato.

Nelle figure 2.34 e 2.35 vengono rappresentate l'efficienza di assorbimento della CO₂ nella colonna di assorbimento in funzione del rapporto massico solvente/syngas e la potenza elettrica specifica richiesta dalla sezione di rimozione e compressione della CO₂ in funzione dell'efficienza di rimozione della CO₂ per differenti valori della temperatura del solvente all'ingresso della colonna di assorbimento.

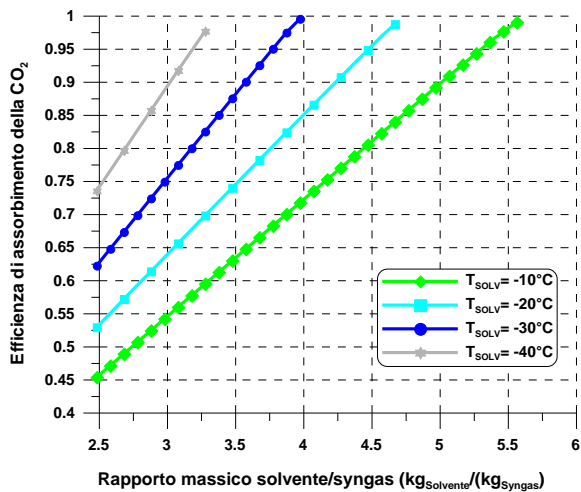


Figura 2.34 Efficienza di assorbimento della CO₂ in funzione della portata specifica di solvente per differenti valori della temperatura del solvente.

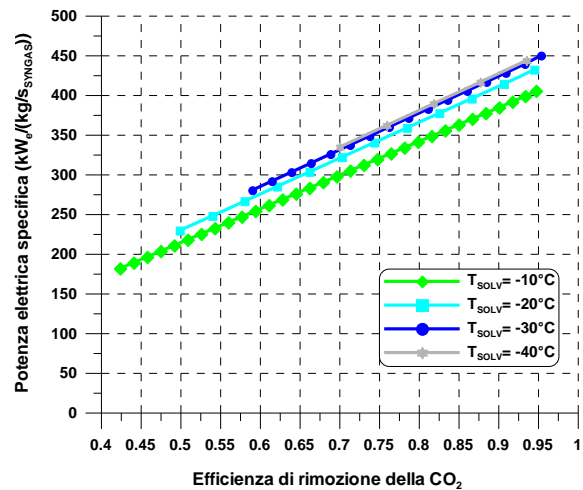


Figura 2.35 Efficienza di rimozione della CO₂ in funzione della portata specifica di solvente per differenti valori della temperatura del solvente.

L'efficienza di assorbimento della CO₂ cresce linearmente con il rapporto massico solvente/syngas fino a raggiungere valori del 97-98% oltre i quali la crescita si riduce. La capacità del metanolo di assorbire la CO₂ aumenta al diminuire della temperatura, tanto che alla temperatura di -40 °C per garantire la medesima efficienza di assorbimento è richiesta una portata di solvente di circa il 40% in meno rispetto alla portata di solvente necessaria alla temperatura di -10 °C. Analoghi andamenti si riscontrano per l'efficienza di rimozione dell'intero impianto che cresce linearmente con la portata di solvente fino a valori del 93-94% e raggiunge comunque valori inferiori per il contributo alle emissioni dovuto alla CO₂ che si forma, come detto, per la combustione del CO e del metanolo nella camera di combustione della turbina a gas.

La potenza elettrica specifica richiesta dalla sezione di rimozione e compressione della CO₂ cresce con la portata di solvente. A parità di portata specifica di solvente circolante nel circuito la potenza aumenta al diminuire della temperatura, per la maggior spesa energetica necessaria per il raffreddamento del solvente, ma anche l'efficienza di rimozione si riduce notevolmente. Dalle analisi effettuate emerge come, con la riduzione della temperatura del solvente, la minore portata di solvente necessaria a garantire l'efficienza di rimozione della CO₂ richiesta non compensi la spesa energetica per il raffreddamento dello stesso fino ad una temperatura inferiore. Pertanto al ridursi della temperatura del solvente all'ingresso della colonna di assorbimento si riscontra un aumento della potenza elettrica specifica richiesta dalla sezione di rimozione e compressione della CO₂. Benché le prestazioni della sezione di assorbimento siano penalizzate da una riduzione della temperatura del solvente, un aumento di questa al di sopra di determinati valori rischia di non garantire, in condizioni reali, una rimozione della CO₂ altrettanto efficace rispetto alle condizioni di equilibrio. In ragione di ciò nel prosieguo la temperatura del solvente all'ingresso della colonna di assorbimento è stata imposta pari a -20 °C.

Le seguenti tabelle 2.27 e 2.28 riportano le principali caratteristiche del syngas (portata, temperatura, pressione, potere calorifico e composizione molare) all'uscita della sezione di decarbonizzazione rispettivamente per il syngas da gassificatore Texaco e il syngas da gassificatore Shell. Le caratteristiche del syngas sono riportate per una efficienza di rimozione della CO₂ pari al 90%, un rapporto molare H₂O/CO nel syngas all'ingresso pari a 2 e una temperatura del solvente pari a -20 °C.

Tabella 2.27 Caratteristiche del syngas decarbonizzato da gassificatore Texaco

Modalità di raffreddamento		Total quench	Partial quench	Syngas coolers
Portata	kg/s	59.43	42.98	40.57
Temperatura	°C	270	270	270
Pressione	bar	23.2	23.2	23.2
Potere calorifico Inferiore	MJ/kg	10.930	15.124	16.020
Composizione molare				
CO		0.0014	0.0032	0.0036
CO ₂		0.0392	0.0457	0.0469
H ₂		0.5042	0.6076	0.6266
N ₂		0.0086	0.0104	0.0108
CH ₄		6 ppm	8 ppm	12 ppm
H ₂ S		Trace	tracce	tracce
CH ₃ OH		322 ppm	386 ppm	398 ppm
Ar		0.0065	0.0079	0.0083
H ₂ O		0.4398	0.3247	0.3034

Tabella 2.28 Caratteristiche del syngas decarbonizzato da gassificatore Shell

Modalità di raffreddamento		Total quench	Partial quench	Syngas coolers
Portata	kg/s	63.17	53.13	53.13
Temperatura	°C	270	270	270
Pressione	bar	34.0	34.0	34.0
Potere calorifico Inferiore	MJ/kg	10.453	12.450	12.450
Composizione molare				
CO		0.0015	0.0031	0.0031
CO ₂		0.0383	0.0414	0.0414
H ₂		0.5052	0.5622	0.5622
N ₂		0.0660	0.0736	0.0736
CH ₄		6 ppm	8 ppm	8 ppm
H ₂ S		Trace	tracce	tracce
CH ₃ OH		356 ppm	394 ppm	394 ppm
Ar		0.0066	0.0072	0.0072
H ₂ O		0.3821	0.3122	0.3122

2.8 Effetti della decarbonizzazione sulle prestazioni dell'impianto IGCC

Il processo di decarbonizzazione influenza notevolmente le prestazioni dell'impianto IGCC; tuttavia, le penalizzazioni dovute all'integrazione con la sezione di rimozione e compressione della CO₂ sono sensibilmente inferiori rispetto a quelle di altri impianti di potenza convenzionali a combustione integrati con sistemi di rimozione chimica, come ad esempio gli impianti USC analizzati nel precedente capitolo.

Le principali penalizzazioni della sezione di rimozione e compressione della CO₂ sono dovute all'energia spesa per il pompaggio e il raffreddamento del solvente e al lavoro di compressione della CO₂ separata dal gas di sintesi. Oltre ad esse assume una notevole importanza anche la perdita di energia chimica associata al syngas durante il processo di shift-conversion del CO. Ad esempio nel gassificatore Texaco il syngas in uscita dalla sezione di desolfurazione, che in impianti IGCC privi della sezione di rimozione della CO₂ alimenta la camera di combustione della turbina a gas, è caratterizzato da una potenza termica pari a circa 710 MW (essendo la portata di syngas pari a circa 72 kg/s e il potere calorifico di poco inferiore a 10 MJ/kg). Invece all'uscita della sezione di rimozione della CO₂, il syngas è caratterizzato da una potenza termica attorno ai 650 MW, con una riduzione di quasi il 10% rispetto al caso precedente. La minore potenza termica associata al gas di sintesi all'ingresso della camera di combustione causa un peggioramento delle prestazioni sia della turbina a gas che del ciclo a vapore sottoposto.

Nel presente studio, per ragioni di confronto tra le due diverse tecnologie in oggetto, le prestazioni degli impianti IGCC e USC sono state analizzate avendo fissato la potenza termica in ingresso (nella fattispecie 1000 MW). Pertanto, come già precisato nel precedente paragrafo 2.6, la portata di syngas in uscita dalla sezione di decarbonizzazione (funzione della tecnologia di raffreddamento del syngas) non coincide con quella richiesta dalle turbine a gas considerate (GE PG9351(FA) della General Electric e M701G della Mitsubishi). Per esigenze di confronto con l'impianto USC e, nel contempo per non incorrere in una penalizzazione delle prestazioni dell'intero impianto, si è pertanto ritenuto opportuno che l'impianto IGCC si basi ancora su due turbine simili alla GE PG9351(FA) e alla M701G, ma con un rapporto di scala della taglia della turbina pari al rapporto tra la portata di syngas in uscita dalla sezione di decarbonizzazione e quella richiesta dalla turbina.

La valutazione delle prestazioni dell'impianto IGCC è stata condotta, sia per il gassificatore Texaco che per lo Shell, considerando una efficienza di rimozione della CO₂ pari al 90%, per le tre diverse tecnologie di raffreddamento del syngas.

Le tabelle 2.29 e 2.30 seguenti riportano una sintesi delle prestazioni dell'impianto IGCC sia nella configurazione base più convenzionale, senza sistema di rimozione della CO₂, sia nella configurazione più complessa con l'integrazione dei sistemi di rimozione e compressione della CO₂.

L'introduzione della sezione di rimozione e compressione della CO₂ genera una penalizzazione delle prestazioni dell'impianto IGCC, funzione della tecnologia di raffreddamento del syngas; in particolare dalle tabelle 2.29 e 2.30 emergono le penalizzazioni relative alla potenza effettiva e al rendimento globale.

Le prestazioni dell'impianto IGCC integrato con sistema di raffreddamento del syngas Total Quench, con e senza sistema di decarbonizzazione, sono nettamente inferiori alle altre e pertanto nel proseguo verranno analizzate solamente le prestazioni degli impianti IGCC basati su sistemi di raffreddamento Partial Quench e Syngas Coolers.

Globalmente la riduzione di potenza effettiva dell'impianto IGCC dovuta all'integrazione con la sezione di shift-conversion del CO e di cattura e compressione della CO₂ è pari al 15-17%. La potenza effettiva si riduce infatti di 62.5 MW nel caso di Partial Quench e di 75 MW nel caso di Syngas Coolers, corrispondenti ad una riduzione di rendimento rispettivamente pari a 6.2 e 7.5 punti percentuali. La riduzione della potenza effettiva è dovuta principalmente alla potenza richiesta dalla sezione di rimozione e compressione della CO₂ per il pompaggio e il raffreddamento del solvente e per la compressione della CO₂ (41.5 MW). La restante penalizzazione sulla potenza effettiva è dovuta agli effetti della sezione di shift-conversion del CO, che comportano una riduzione di circa 21 MW della potenza effettiva dell'impianto IGCC nel caso di Partial Quench (circa 4 MW computabili alla turbina a gas e gli altri all'impianto a vapore sottoposto) e di 33.5 MW nel caso di Syngas Coolers (circa 8 MW computabili alla turbina a gas e gli altri all'impianto a vapore). La

perdita di potenza dovuta alla sezione di shift-conversion è causata dalla riduzione della potenza termica associata al syngas in ingresso alla camera di combustione.

Tabella 2.29 Prestazioni impianto IGCC basato sul gassificatore Texaco con e senza rimozione della CO₂

		IGCC			IGCC + DeC. 90%		
		Total Quench	Partial Quench	Syngas Coolers	Total Quench	Partial Quench	Syngas Coolers
Potenza termica in ingresso	MW	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
Potenza effettiva turbina a gas	MW	272.0	272.0	272.0	280.3	267.8	263.7
Potenza effettiva sezione a vapore	MW	148.3	192.1	214.3	130.2	175.3	189.1
Potenza in uscita dal CC	MW	420.3	464.1	486.3	410.5	443.1	452.8
Potenza richiesta impianto ASU	MW	41.2	41.2	41.2	41.2	41.2	41.2
Potenza ausiliari del gassificatore	MW	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
Potenza compressione CO ₂	MW	-	-	-	17.8	17.8	17.8
Potenza rigenerazione solvente	MW	-	-	-	23.7	23.7	23.7
Potenza effettiva impianto IGCC	MW	372.5	416.3	438.5	321.2	353.8	363.5
Rendimento dell'impianto	%	37.25	41.63	43.85	32.12	35.38	36.35
Emissioni di CO ₂	kg/s	95.25	95.25	95.25	9.52	9.52	9.52
Emissioni specifiche di CO ₂	g/kWh	920.5	825.8	781.2	106.7	96.9	94.3

Tabella 2.30 Prestazioni impianto IGCC basato sul gassificatore Shell con e senza rimozione della CO₂

		IGCC			IGCC + DeC. 90%		
		Total Quench	Partial Quench	Syngas Coolers	Total Quench	Partial Quench	Syngas Coolers
Potenza termica in ingresso	MW	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
Potenza effettiva turbina a gas	MW	299.0	299.0	299.0	306.7	298.7	298.7
Potenza effettiva sezione a vapore	MW	139.5	185.4	196.6	120.9	160.7	170.8
Potenza in uscita dal CC	MW	438.5	484.4	495.6	427.6	459.4	469.5
Potenza richiesta impianto ASU	MW	47.8	47.8	47.8	47.8	47.8	47.8
Potenza ausiliari del gassificatore	MW	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
Potenza compressione CO ₂	MW	-	-	-	17.7	17.7	17.7
Potenza rigenerazione solvente	MW	-	-	-	25.5	25.5	25.5
Potenza effettiva impianto IGCC	MW	384.3	430.2	441.4	330.2	362.0	372.1
Rendimento dell'impianto	%	38.43	43.02	44.14	33.02	36.20	37.21
Emissioni di CO ₂	kg/s	95.06	95.06	95.06	9.51	9.51	9.51
Emissioni specifiche di CO ₂	g/kWh	890.4	795.5	775.2	103.7	94.6	92.0

Il rendimento dell'impianto IGCC basato su tecnologia GE-Texaco e privo di sistema di rimozione della CO₂ nel caso di Partial Quench è pari al 41.63% (circa 2.2 punti percentuali inferiore rispetto al rendimento dell'impianto con raffreddamento a Syngas Coolers), e si riduce al 35.38% nel caso di introduzione di detto sistema (solamente 1 punto percentuale inferiore rispetto al rendimento dell'impianto con raffreddamento a Syngas Coolers). Le emissioni specifiche di CO₂, che per l'impianto IGCC di riferimento erano pari a 780-820 g/kWh, si riducono notevolmente con l'introduzione della sezione di rimozione della CO₂, con un valore minimo pari a 94.3 g/kWh nell'ipotesi di efficienza di rimozione del 90%.

Anche nel caso di impianti IGCC basati su gassificatori Shell l'introduzione della sezione di rimozione e compressione della CO₂ genera una significativa penalizzazione delle prestazioni dell'impianto IGCC. Globalmente la riduzione di potenza effettiva dell'impianto IGCC dovuta all'integrazione con la sezione di shift-conversion del CO e di cattura e compressione della CO₂ è pari a circa il 15.8%. La potenza effettiva si riduce infatti di 68.2 MW nel caso di Partial Quench e di 69.3 MW nel caso di Syngas Coolers, corrispondenti ad una riduzione di rendimento rispettivamente di 6.8 e 6.9 punti percentuali. La riduzione della potenza effettiva è dovuta principalmente alla potenza richiesta dalla sezione di rimozione e compressione della CO₂ per il pompaggio e il raffreddamento del solvente e per la compressione della CO₂ (43.2 MW) (leggermente superiore rispetto all'impianto GE-Texaco per la minore frazione molare della CO₂ nei gas da decarbonizzare). La restante penalizzazione sulla potenza effettiva è dovuta agli effetti della sezione di shift-conversion del CO, che comportano una riduzione di 25 MW della potenza effettiva dell'impianto IGCC nel caso di Partial Quench e di circa 26 MW nel caso di Syngas Coolers (quasi tutti computabili all'impianto a vapore). La perdita di potenza dovuta alla sezione di shift-conversion è causata dalla riduzione della potenza termica associata al syngas in ingresso alla camera di combustione e nel caso di impianto IGCC con raffreddamento Partial Quench in parte anche allo spillamento del vapore richiesto per lo svolgimento della reazione di conversione del CO. Il rendimento dell'impianto IGCC nel caso di Partial Quench è pari al 43.02% (circa 1.1 punti percentuali inferiore rispetto al rendimento dell'impianto con raffreddamento a Syngas Coolers) per un impianto privo di sistema di rimozione della CO₂, e si riduce al 36.20% con la rimozione della CO₂ (1 punto percentuale inferiore rispetto al rendimento dell'impianto con raffreddamento a Syngas Coolers). Le emissioni specifiche di CO₂, che per l'impianto IGCC di riferimento erano pari a 775-795 g/kWh, si riducono notevolmente con l'introduzione della sezione di rimozione della CO₂, con un valore minimo pari a 92.0 g/kWh nell'ipotesi di efficienza di rimozione del 90%.

Conclusioni

Nel corso della ricerca in oggetto è stato condotto un ampio e approfondito studio sulle prestazioni di impianti di produzione di energia elettrica da carbone basati sulle più moderne tecnologie di conversione dell'energia e di protezione ambientale, con riferimento, in particolare, ad impianti a vapore ultrasupercritici (USC) e ad impianti integrati di gassificazione e ciclo combinato (IGCC). Gli impianti sono stati analizzati sia nella configurazione base più convenzionale, senza sistema di rimozione della CO₂, sia nella configurazione complessa con l'integrazione dei sistemi di rimozione e compressione della CO₂. Lo studio è stato realizzato attraverso una complessa modellistica sviluppata con l'ausilio dei codici commerciali Aspen-Plus e Gate-Cycle, che ha permesso di quantificare gli effetti dei principali parametri operativi e delle differenti configurazioni adottate sulle prestazioni degli impianti.

In particolare per l'impianto USC è stato valutato nel dettaglio l'effetto dovuto all'introduzione del carbone Sulcis ad alto tenore di zolfo sulle prestazioni sia della sezione di potenza che della successiva sezione di purificazione dei gas di scarico basata sulla tecnologia SNOX. L'integrazione dell'impianto USC con il sistema di rimozione della CO₂ si è invece basata su un processo di assorbimento chimico con una soluzione acquosa di MEA. È stato inoltre sviluppato un modello semplificato per la valutazione dell'assorbimento della CO₂ presente in una corrente gassosa, da parte di un solvente a base di "chilled ammonia", solvente caratterizzato da minori richieste energetiche per la rigenerazione rispetto alla MEA e che quindi potrebbe consentire, in prospettiva, una notevole riduzione delle penalizzazioni sulle prestazioni dell'impianto dovute al sistema di rimozione e compressione della CO₂.

Per quanto riguarda invece per l'impianto IGCC, sono state valutate nel dettaglio due differenti configurazioni, una basata su un gassificatore a letto trascinato Texaco e su una turbina a gas GE e una basata su un gassificatore a letto trascinato Shell e su una turbina a gas Mitsubishi. Per entrambi gli impianti sono stati valutati gli effetti sulle prestazioni dell'impianto dei principali parametri operativi delle sezioni di gassificazione, di produzione dell'ossidante, di purificazione del syngas e di potenza. In particolare per entrambi gli impianti sono stati valutati gli effetti delle differenti tecnologie di raffreddamento del syngas (Syngas coolers e quench parziale o totale) sulle prestazioni globali dell'impianto IGCC, con e senza integrazione con i sistemi di rimozione e compressione della CO₂.

Sia l'impianto USC che quello IGCC garantiscono nella configurazione base prestazioni elevate in termini di potenza e rendimento. L'impianto USC, con un rendimento molto vicino al 45% fornisce prestazioni leggermente superiori, infatti l'impianto IGCC Shell-Mitsubishi presenta un rendimento pari al 44.1%, mentre il Texaco-GE pari al 43.8%. Tuttavia nella configurazione dei integrata con i sistemi di rimozione e compressione della CO₂, l'impianto IGCC è caratterizzato da penalizzazioni notevolmente inferiori. In questo caso, infatti, mentre il rendimento dell'impianto USC si riduce a circa il 34.5%, il rendimento degli impianti IGCC può anche superare il 37%.

L'introduzione di una percentuale di carbone Sulcis, ricco di zolfo, nel carbone in ingresso all'impianto USC penalizza le prestazioni della sezione di potenza, ma ha un effetto benefico sul rendimento globale dell'impianto, in quanto le prestazioni dell'impianto di purificazione SNOX migliorano con l'aumentare della concentrazione di zolfo nel gas da trattare. L'integrazione della sezione di SNOX con gli impianti USC potrebbe pertanto spiraglio rappresentare una reale opportunità per l'utilizzo di un carbone ricco di zolfo come quello del Sulcis, che negli impianti a vapore tradizionali utilizzato presenta notevoli problematiche.

La tecnologia di raffreddamento a quench totale, se pure molto semplice, comporta rendimenti globali dell'impianto molto bassi (circa 37-38%) e pertanto in un impianto IGCC la scelta deve ricadere su un raffreddamento a quench parziale o tramite syngas coolers. La prima soluzione assicura rendimenti leggermente superiori (44.1% contro 43.0% per l'IGCC Shell-Mitsubishi e 43.8% contro 41.6% per l'IGCC Texaco-GE), ma richiede l'utilizzo di una tecnologia molto più avanzata e costosa e pertanto per valutare l'opzione migliore sarebbe necessaria una approfondita analisi economica. Inoltre nel caso di integrazione con i sistemi di rimozione e compressione della CO₂ le prestazioni sono ancora più vicine (37.2% contro 36.2% per l'IGCC Shell-Mitsubishi e 36.3% contro 35.4% per l'IGCC Texaco-GE).

Le emissioni specifiche di CO₂ per entrambi gli impianti integrati con i sistemi di rimozione e compressione della CO₂ (90-100 g/kWh), infine, sono molto inferiori rispetto alle emissioni di impianti USC e IGCC tradizionali (pari a 750-800 g/kWh) e anche rispetto ai più moderni impianti combinati (circa 350 g/kWh).

Riferimenti bibliografici

- [1] IEA, 2011. World Energy Outlook 2011. Available from: <http://www.worldenergyoutlook.org/>
- [2] Bugge, J., Kjaer, S., Blum, R., 2006. High-efficiency coal-fired power plants development and perspectives. *Energy*, 31, 1437-1445.
- [3] Beer, J.M., 2007. High efficiency electric power generation: The environmental role. *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 33, Issue 2, 107-134.
- [4] Susta, M., 2006. Ultra-supercritical pulverized coal fired power plants. In: *Int. Conference Coalgen 2006*, Cincinnati, USA.
- [5] Report Sargent & Lundy SL-009808, 2009. New Coal-Fired power plant performance and cost estimates.
- [6] Blum, R., Bugge, J., 2011. The European perspective and advancements for advanced USC steam power plants. *Proceedings of 6th Int. Conference Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants*, 1-10.
- [7] Fukuda, M., 2011. Advanced USC technology development in Japan. *Proceedings of 6th Int. Conference Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants*, 325-341.
- [8] Phillips, J.N., Wheeldon, J.M., 2011. Economic analysis of advanced ultra-supercritical pulverized coal power plants: A cost-effective CO₂ emission reduction option?. *Proceedings of 6th Int. Conference Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants*, 53-64.
- [9] Ploumen, P., Stienstra, G., Kamphuis H., 2011. Reduction of CO₂ emissions of coal fired power plants by optimizing steam water cycle. *Energy Procedia*, Vol. 4, 2074-2081.
- [10] Natesan, K., Park, J.H., 2007. Fireside and steamside corrosion of alloys for USC plants. *Int. Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, Issue 16, 3689-3697.
- [11] Noguchi, Y., Hirokazu Okada, H., Semba, H., Yoshizawa, M., 2011. Isothermal, Thermo-Mechanical and Bithermal Fatigue Life of Ni Base Alloy HR6W for Piping in 700 °C USC Power Plants. *Procedia Engineering*, Vol. 10, 1127-1132.
- [12] Seshan, K., 1989. SNOX: The green, no-waste, DeNO_xDES₂ process. *Applied catalysis*, Vol. 54, Issue 33, 36-37.
- [13] Report Asea Brown Boveri Environmental Systems, July 1996. SNOX Demonstration Project.
- [14] Report DOE/NETL, 2000. Flue Gas Cleaning Demonstration Project: A DOE Assessment, 2000/1125.
- [15] Graus, W., H., J., Worrell, E., 2007. Effects of SO₂ and NO_x control on energy-efficiency power generation. *Energy Policy*, 35, 3898-3908.
- [16] Zhang, Q., Fan, Y., Li, W., 2010. Numerical simulation and experimental verification of chemical reactions for SCR DeNO_x. *Front.Chem.Eng. China*, 4, 523-528.
- [17] Kohl, A.L. e Nielsen, R.B. 1997. *Gas Purification* 5th Edition. Houston, Texas : Gulf publishing Company, 1997.
- [18] Geuzebroek F.H., Schneiders L.H.J.M., Kraaijveld G.J.C., Feron P.H.M., 2004. Exergy analysis of alkanolamine-based CO₂ removal unit with AspenPlus. *Energy*, 29, 1241-1248.
- [19] Alie C., Backham L., Croiset E., Douglas P.L., 2005. Simulation of CO₂ capture using MEA scrubbing: a flowsheet decomposition method. *Energy Conversion and Management* 46, 475-487.
- [20] Abu-Zahra M.R.M., Schneiders L.H.J., Niederer J.P.M., Feron P.H.M., Versteeg G., F., 2007. CO₂ capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine. *Int. Journal of Greenhouse Gas Control*, 1, 135-142..
- [21] Abu-Zahra M.R.M., Schneiders L.H.J., Niederer J.P.M., Feron P.H.M., Versteeg G., F., 2007. CO₂ capture from power plants. Part II. A parametric study of the economical performance based on monoethanolamine. *Int. Journal of Greenhouse Gas Control*, 1, 135-142.

- [22] De Koeijer, G., Enge, Y.O., Thebault, C., Berg, S., Lindland, J., Overa, S.J., 2009. European CO₂ Test Centre Mongstad – Testing, Verification and Demonstration of Post-Combustion Technologies. *Energy Procedia* 1, 1321-1326.
- [23] Valenti, G., Bonalumi, D., Macchi, E., 2009. Energy and exergy analyses for the carbon capture with the Chilled Ammonia Process (CAP). *Energy Procedia* 1, 1059-1066.
- [24] Valenti, G., Bonalumi, D., Macchi, E., 2011. Modeling of Ultra Super Critical power plants integrated with the Chilled Ammonia Process. *Energy Procedia* 4, 1721-1728.
- [25] Versteeg, P., Rubin, E.S., 2011. Technical and economic assessment of ammonia-based post-combustion CO₂ capture. *Energy Procedia* 4, 1957-1964.
- [26] Telikapalli, V., Kozak, F., Leandri, J. F., Sherrick, B., Black, J., Muraskin, D., Cage, M., Hammond, M., Spitznogle, G., 2011. CCS with the Alstom Chilled Ammonia Process Development Program- Field Pilot Results. *Energy Procedia* 4, 273-281.
- [27] Report NETL, June 2000. Shell Gasifier IGCC Base Cases PED-IGCC-98-002.
- [28] Kreutz, T., Williams, R., Sokolow, R.H., Chiesa, P., Lozza G., 2003. Production of hydrogen and electricity from coal with CO₂ Capture. *Proceedings of Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference*, 141-147.
- [29] Chiesa, P., Consonni, S., Kreutz, T., Williams, R., 2005. Co-production of hydrogen, electricity and CO₂ from coal with commercially ready technology. Part A: Performance and emissions. *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 30, 747-767.
- [30] Chiesa, P., Consonni, S., Kreutz, T., Williams, R., 2005. Co-production of hydrogen, electricity and CO₂ from coal with commercially ready technology. Part B: Economic analysis. *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 30, 769-784.
- [31] Ordorica-Garcia, G., Douglas, P., Croiset, E., Zheng, L., 2006. Technoeconomic evaluation of IGCC power plants for CO₂ avoidance, *Energy Conversion and management*, 47, 2250-2259.
- [32] Davison, J., 2007. Performance and costs of power plants with capture and storage of CO₂, *Energy* 32, 1163-1176.
- [33] Rubin, E.S., Chen, C., Rao, A. B., 2007. Cost and performance of fossil fuels power plants with CO₂ capture and storage, *Energy Policy*, 345, 4444-4454.
- [34] Descamps, C., Bouallou, C., Kanniche, M., 2008. Efficiency of an integrated gassification combined cycle (IGCC) power plant including CO₂ removal, *Energy*, 33, 874-881.
- [35] Giuffrida, A., Romano, M.C., Lozza, G., 2010. Thermodynamic assessment of IGCC power plants with hot fuel gas desulfurization. *Applied Energy*, 87, 3374-3383.
- [36] Giuffrida, A., Romano, M.C., Lozza, G., 2011. Thermodynamic analysis of air-blown gasification for IGCC applications. *Applied Energy*, 88, 3949-3958.
- [37] Kunze, C., De, S., Spliethoff, H., 2011. A novel IGCC plant with membrane oxygen separation and carbon capture by carbonation-calcinations loop. *Int. Journal of Greenhouse Gas Control* Vol. 5, Issue 5, 1176-1183.
- [38] Jones, D., Bhattacharyya D., Turton, R., Zitney, S.E., 2011. Optimal design and integration of an air separation unit (ASU) for an integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant with CO₂ capture. *Fuel Processing Technology*, Vol. 92, Issue 9, 1685-1695.
- [39] van der Ham, L.V., 2012. Improving the exergy efficiency of a cryogenic air separation unit as part of an integrated gasification combined cycle. *Energy Conversion and Management*, Vol. 61, 31-42.
- [40] Liszka, M., Tuka, J., 2012. Parametric study of GT and ASU integration in case of IGCC with CO₂ removal. *Energy*, Vol. 45, 151-159.

- [41] Lemoine, B., Yi-Gui Li, Cadours, R., Bouallou, C. e Richon, D., 2000. Partial vapor pressure of CO₂ and H₂S over aqueous methyldiethanolamine solutions. *Fluid Phase Equilibria* 172, 261-277.
- [42] Xu H.J., Zhang C.F., Zheng Z.S., 2002. Selective H₂S removal by nonaqueous methyldiethanolamine solutions in an experimental apparatus, *Ind. Eng. Chem. Res* 41, 2953-2956.
- [43] Bolhàr-Nordenkampf M., Friedl A., Koss U., Tork T., 2004. Modelling selective H₂S absorption and desorption in an aqueous MDEA solution using a rate-based non-equilibrium approach. *Chemical Engineering and Processing* 43, 701-715.
- [44] Huttenhuis, P.J.G., Agrawal, N.J., Hogendoorn, J.A., Versteeg, G.F., 2007. Gas solubility of H₂S and CO₂ in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 55 , 122-134.
- [45] GE Energy, Syngas Turbine Technology, 2010, p. GEA 18028
- [46] Xue, E., O’Keeffe, M., Ross, J.R.H.; 2000. A study of Pt/ZrO₂ Catalyst for Water-Gas Shift Reaction in the presence of H₂S. *Studies in Surface Science and Catalyst*, 130, 3813-3817.
- [47] Cau, G., Mura, G., Murgia, S., 2009. Experimental investigation and numerical simulation of CO to CO₂ conversion and hydrogen production from the water gas shift reaction. *Proceedings of Hypothesis VIII Lisbona*, 1-3 Aprile 2009.
- [48] De la Osa, A.R., De Lucas, A., Valverde, J.L., Romero, A., Monteagudo, I., Sanchez, P., 2011. Performance of a sulfur-resistant commercial WGS catalyst employing industrial coal-derived syngas feed. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 , 44-51.
- [49] Pruschek, R., Oeljeklaus, G.; Haupt, G., Zimmermann, G., Jansen, D., Ribberink, J.S., 1999. The role of IGCC in CO₂ abatement. *Energy Conversion and Management*, Vol.38, 153-158.
- [50] Zhou, W., Zhu, B., Chen, D., Zhao, F., Fei, W., 2011. Technoeconomic assessment of China’s indirect coal liquefaction projects with different CO₂ capture alternatives. *Energy*, Vol.36, 6559-6566.

Appendice

Le prestazioni degli impianti USC e IGCC sono state valutate nell'ipotesi che essi vengano alimentati con un carbone a basso tenore di zolfo (carbone sudafricano importato in Italia), e nel caso degli impianti USC anche con carbone Sulcis ad elevato tenore di zolfo, le cui analisi elementare e immediata sono riportate nelle tabelle A.1-A.4.

Tabella A1 Analisi elementare del carbone estero

Composizione massica	%
C	65.66
H	3.64
O	6.84
N	1.61
S	0.85
Umidità	7.00
Ceneri	14.40

Tabella A.2 Analisi elementare del carbone Sulcis

Composizione massica	%
C	53.16
H	3.89
O	6.75
N	1.39
S	5.98
Umidità	11.51
Ceneri	17.31

Tabella A.3 Analisi immediata del carbone estero

Composizione massica	%
Carbonio fisso	52.70
Materia volatile	25.90
Umidità	7.00
Ceneri	14.40
LHV (MJ/kg)	25.03

Tabella A.4 Analisi immediata del carbone Sulcis

Composizione massica	%
Carbonio fisso	32.60
Materia volatile	38.58
Umidità	11.51
Ceneri	17.31
LHV (MJ/kg)	21.28

Il "carbonio fisso", che rappresenta il residuo organico che rimane dopo aver sottratto l'umidità, la materia volatile e le ceneri determinati con l'analisi immediata, può contenere, oltre al carbonio, piccole quantità (alcune parti per cento) di idrogeno, ossigeno e azoto e zolfo. Convenzionalmente, e per semplicità, nella fattispecie si assume che il carbonio fisso non contenga ossigeno e idrogeno (concentrati quindi nella materia volatile) e includa invece tutto l'azoto e tutto lo zolfo presenti nel carbone.

Si può caratterizzare la materia volatile sia per quanto riguarda i componenti fondamentali (Tar, acqua e gas), sia per quanto riguarda più in dettaglio il gas della materia volatile (CO, CO₂, H₂, CH₄), procedendo come segue.

Indicando con X_T , X_A e X_G le frazioni massiche di Tar, acqua e gas nella materia volatile e con X_{CO} , X_{CO_2} , X_{H_2} e X_{CH_4} le frazioni massiche di CO, CO₂, H₂ e CH₄ nel gas della materia volatile e ancora con X_C , X_H e X_O le frazioni massiche di carbonio, idrogeno e ossigeno nel carbone (come risultano dall'analisi elementare) e con X_{MV} e X_{CF} le frazioni massiche di materia volatile e di carbonio fisso nel carbone (come risulta dall'analisi immediata), si possono formulare i bilanci di materia relativi al carbonio, all'idrogeno e all'ossigeno. Assumendo che il Tar sia costituito solo da carbonio e idrogeno secondo un rapporto massico (C/H)=9, vengono quindi indicate rispettivamente con $X_{C/TAR}$ e con $X_{H/TAR}$ le frazioni massiche di carbonio e di idrogeno nel Tar.

1) Bilancio del carbonio:

$$X_T \cdot (X_{C/TAR}) + X_G \left(X_{CO} \cdot \frac{M_C}{M_{CO}} + X_{CO_2} \cdot \frac{M_C}{M_{CO_2}} + X_{CH_4} \cdot \frac{M_C}{M_{CH_4}} \right) = \quad (A.1)$$

$$= [X_C - (X_{CF} - X_S - X_N)] \cdot \frac{1}{X_{MV}}$$

2) Bilancio dell'idrogeno:

$$X_T \cdot (X_{H/TAR}) + X_A \cdot 2 \cdot \frac{M_H}{M_{H_2O}} + X_G \left(X_{H_2} + X_{CH_4} \cdot 4 \cdot \frac{M_H}{M_{CH_4}} \right) = \frac{X_H}{X_{MV}} \quad (A.2)$$

essendo M_C , M_{CO} , M_{CO_2} , M_{CH_4} , M_H , M_{H_2O} le masse molecolari rispettivamente di carbonio, monossido di carbonio, anidride carbonica, metano, idrogeno atomico e acqua. Il bilancio dell'ossigeno è determinato di conseguenza.

Nelle due relazioni di bilancio del carbonio e dell'idrogeno sono noti tutti i secondi membri essendo noti X_C , X_H e X_O dalla analisi elementare, X_{CF} e X_{MV} dalla analisi immediata. Sono invece incognite X_T , X_A e X_G , frazioni massiche di tar, acqua e gas nella materia volatile, e X_{CO} , X_{CO_2} , X_{H_2} e X_{CH_4} , frazioni massiche di CO, CO₂, H₂ e CH₄ contenute nel gas della materia volatile.

Si hanno ancora le seguenti relazioni:

$$X_T + X_A + X_G = 1 \quad (A.3)$$

$$X_{CO} + X_{CO_2} + X_{H_2} + X_{CH_4} = 1 \quad (A.4)$$

Pertanto devono essere imposti tre vincoli aggiuntivi. Si può ad esempio fissare il rapporto massico $K = X_{CO}/X_{CO_2}$ nel gas della materia volatile e le frazioni X_T e X_G di Tar e di gas nella materia volatile, la cui composizione grezza risulta conseguentemente stabilita.

Con opportune elaborazioni si può pertanto risalire alle frazioni massiche di CO, CO₂, H₂ e CH₄ nel gas volatile:

$$X_{CO_2} = \frac{\left(\frac{X_O}{X_{MV}} - \frac{M_O}{M_{H_2O}} X_A \right)}{\left(\frac{M_O}{M_{CO}} K + 2 \cdot \frac{M_O}{M_{CO_2}} \right)} \cdot X_G \quad (A.5)$$

$$X_{CH_4} = \left[\frac{\left(X_C + X_S + X_N - X_{CF} \right) - X_{C/TAR} X_T}{X_{MV}} - \left(\frac{M_C}{M_{CO}} K + \frac{M_C}{M_{CO_2}} \right) X_{CO_2} \right] \frac{M_{CH_4}}{M_C} \quad (A.6)$$

$$X_{CO} = K \cdot X_{CO_2} \quad (A.7)$$

$$X_{H_2} = 1 - X_{CO_2} - X_{CO} - X_{CH_4} \quad (A.8)$$

Avendo imposto un rapporto massico $K = X_{CO}/X_{CO_2}$ pari a 3 e un valore delle frazioni X_T e X_G rispettivamente pari a 0.45 e a 0.45, con tale procedimento sono state determinate, a partire dalla conoscenza dell'analisi immediata e dell'analisi elementare, le caratteristiche della materia volatile e del carbone riportate nelle Tabelle A.5 e A.6:

Tabella A.5 Composizione materia volatile carbone estero

Composizione volatili (%wt)	%
Acqua	10.00
Tar	45.00
Gas volatili	45.00
Composizione gas volatili (% vol)	
CO	17.14
CO ₂	3.63
H ₂	64.83
CH ₄	14.40

Tabella A.6 Composizione materia volatile carbone estero

Composizione volatili (%wt)	%
Acqua	5.00
Tar	65.00
Gas volatili	30.00
Composizione gas volatili (% vol)	
CO	32.78
CO ₂	6.95
H ₂	33.69
CH ₄	26.58

Breve curriculum scientifico dell'Unità di ricerca

L'attività di ricerca è stata svolta da una Unità di ricerca del Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali dell'Università di Cagliari coordinata dal Prof. Ing. Giorgio Cau e costituita, oltre che dal Prof. Cau, dal Prof. Ing. Daniele Cocco e dal Dott. Ing. Vittorio Tola.

Il Prof. Giorgio Cau è professore ordinario di Sistemi per l'Energia e l'Ambiente presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Cagliari, dove insegna Sistemi Energetici I e Sistemi Energetici II. È stato membro del Consiglio di Amministrazione della Società di ricerca Sotacarbo dal 1996 al 2002 e dal 2008 è responsabile scientifico del Laboratorio "Tecnologie solari a concentrazione e Idrogeno da FER" di Sardegna Ricerche. È autore di oltre 120 pubblicazioni nel settore delle Macchine e dei Sistemi Energetici.

Il Prof. Daniele Cocco Cau è professore associato di Sistemi per l'Energia e l'Ambiente presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Cagliari, dove insegna Macchine e Sistemi Energetici e Impatto ambientale dei Sistemi Energetici. È autore di oltre 80 pubblicazioni nel settore delle Macchine e dei Sistemi Energetici.

Il Dott. Ing. Vittorio Tola è ricercatore di Sistemi per l'Energia e l'Ambiente presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Cagliari. È autore di circa 30 pubblicazioni nel settore delle Macchine e dei Sistemi Energetici.

La più recente attività svolta dall'unità di ricerca concerne prevalentemente i seguenti temi:

- Laboratorio per la produzione di energia termica ad alta temperatura da concentratori solari lineari.
- Ricerca e Sviluppo di tecnologie per l'impiego del carbone ad emissioni quasi nulle nella microgenerazione distribuita.
- Sviluppo di tecnologie per la produzione ed il trattamento del syngas da carbone mirato all'ottenimento e l'utilizzo di vettori energetici ad alta valenza ambientale e dell'idrogeno in particolare.
- Modellazione e sperimentazione di processi di produzione e trattamento del gas proveniente dalla gassificazione e combustione del carbone.
- Analisi, modellazione e sperimentazione di processi produzione e trattamento del syngas proveniente da gassificazione del carbone.
- Tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti granulometrie con cattura/seq. CO₂.
- Sviluppo di modelli numerico-analitici e progettazione di attrezzature sperimentali per prevedere l'evoluzione spazio-temporale di gas naturale e/o CO₂ fuoriuscito da gasdotti accidentalmente danneggiati.