



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Analisi e modellazione di processi di shift-conversion del CO in CO<sub>2</sub>  
integrati con impianti IGCC con rimozione della CO<sub>2</sub>

Giorgio Cau, Vittorio Tola



Report RdS/2011/281

ANALISI E MODELLAZIONE DI PROCESSI DI SHIFT-CONVERSION DEL CO IN CO<sub>2</sub> INTEGRATI  
CON IMPIANTI IGCC CON RIMOZIONE DELLA CO<sub>2</sub>

Giorgio Cau, Vittorio Tola (Università degli Studi di Cagliari, Dipartimento di Ingegneria  
Meccanica)

Settembre 2011

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 e cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA

**ACCORDO DI PROGRAMMA**

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO - ENEA

**ATTIVITÀ DI RICERCA E SVILUPPO DI INTERESSE GENERALE  
PER IL SISTEMA ELETTRICO NAZIONALE**

**PIANO ANNUALE DI REALIZZAZIONE TERZA ANNUALITÀ**

*Progetto 2.2. “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>”*

**RAPPORTO TECNICO**

**Analisi e modellazione di processi di Shift-conversion del CO in CO<sub>2</sub> integrati  
con impianti IGCC con rimozione della CO<sub>2</sub>**

Unità emittente: Dipartimento di Ingegneria Meccanica – Università degli Studi di Cagliari

Classificazione: a cura di ENEA

Distribuzione: USO PUBBLICO

Data: 30 Settembre 2011

Elaborato: Giorgio Cau, Vittorio Tola

## INDICE

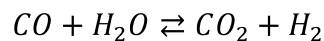
1.	INTRODUZIONE .....	3
2.	ATTIVITÀ SVOLTA E RISULTATI OTTENUTI .....	6
2.1	SIMULAZIONE E ANALISI DEL PROCESSO DI SHIFT-CONVERSION.....	6
2.2	EFFETTI DELLO SHIFT SULLE PRESTAZIONI DELL’IMPIANTO IGCC .....	11
2.3	CONCLUSIONI.....	16
3.	BIBLIOGRAFIA .....	17

## 1. INTRODUZIONE

Nella ricerca in oggetto è stato condotto uno studio sulle prestazioni della sezione di shift-conversion del CO, con particolare attenzione alla sua applicazione in impianti integrati di gassificazione e ciclo combinato (IGCC) e all'integrazione con la successiva sezione di rimozione della CO<sub>2</sub>.

Lo studio della sezione di shift-conversion del CO (e della successiva sezione di rimozione della CO<sub>2</sub>) si basa su complessi modelli di simulazione appositamente sviluppati, basati sul codice industriale Aspen-Plus.

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 (H<sub>2</sub>O) reagisce con formazione di biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) e idrogeno (H<sub>2</sub>), secondo la reazione:



La reazione di shift-conversion del CO 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.

Il processo di shift-conversion risulta di fondamentale importanza negli impianti IGCC, qualora siano integrati con sistemi di rimozione della CO<sub>2</sub>. Generalmente, infatti, un impianto IGCC si basa su un gassificatore a letto trascinato alimentato con ossigeno quasi puro, che produce un gas di sintesi praticamente privo di azoto e molto ricco di CO, che deve essere trasformato prima della sezione di cattura della CO<sub>2</sub>.

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 CO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O/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.

Un aumento del rapporto molare H<sub>2</sub>O/CO in ingresso favorisce inoltre la conversione del CO, ma, nel contempo, comporta una maggiore spesa energetica per la produzione di vapore ad alta temperatura.

I modelli di simulazione sviluppati con Aspen-Plus sono stati applicati allo studio delle sezioni di shift-conversion del CO e di rimozione della CO<sub>2</sub>, integrate con un impianto IGCC alimentato con un carbone commerciale a basso tenore di zolfo e dimensionato con riferimento ad una potenza primaria in ingresso pari a 1000 MW.

Il syngas all'ingresso della sezione di shift-conversion, proveniente dalla sezione di desolforazione, è caratterizzato da una temperatura di 270 °C e da una pressione di 23 bar. Il syngas è molto ricco in CO (50.6%) ed è composto anche da H<sub>2</sub> (31.6%) e CO<sub>2</sub> (15.0%); sono presenti in minore quantità N<sub>2</sub> (1.4%), Ar (0.9%) H<sub>2</sub>O (0.5%), mentre H<sub>2</sub>S (70 ppm), CH<sub>4</sub> (13 ppm) e COS (2 ppm) sono presenti in tracce. Il reattore di shift di alta temperatura opera a 300 °C, mentre per quello di bassa temperatura è stata fissata una temperatura operativa minima pari a 200 °C. Il calore rilasciato dal reattore ad alta temperatura viene utilizzato per la produzione di parte del vapore necessario per il processo di conversione del CO, mentre la restante parte viene spillata dalla linea di media pressione del ciclo combinato dell'impianto IGCC.

Sono state effettuate approfondite analisi tese a valutare l'influenza del rapporto molare "n" H<sub>2</sub>O/CO e della temperatura del secondo reattore sulle prestazioni della sezione di shift-conversion del CO e delle successive sezioni di rimozione e compressione della CO<sub>2</sub>. Le analisi sono state condotte al variare del rapporto molare n in un campo 1-1.6 e della temperatura del secondo reattore in un campo 200-250 °C.

Le prestazioni della sezione di shift-conversion migliorano al ridursi della temperatura del reattore di bassa temperatura, che pertanto nelle analisi successive è stata imposta pari a 200 °C. La conversione del CO aumenta con n, da un valore di circa il 91% per n pari a 1 (valore limite di scarso interesse pratico) fino ad un valore superiore al 98% per n pari a 1.5. All'aumentare di n diminuiscono la frazione molare del CO e il rapporto molare CO/CO<sub>2</sub> nel syngas, che per n=1 sono pari rispettivamente al 3% e a 0.074, mentre per n =1.5 raggiungono i valori dello 0.5% e di 0.013.

Contestualmente ad un miglioramento dell'efficienza di conversione del CO, all'aumentare del rapporto molare H<sub>2</sub>O/CO si assiste però anche ad una maggiore richiesta di vapore spillato dal ciclo combinato. Infatti il vapore prodotto sfruttando il calore rilasciato dalla sezione di shift-conversion è pari a circa il 40-50% (funzione del grado di avanzamento della reazione di shift) del vapore necessario per effettuare lo shift in condizioni stechiometriche (n=1). Pertanto, qualunque sia il rapporto n scelto, è sempre richiesta una integrazione di vapore dal ciclo combinato, in particolare per n=1.5 la portata di spillamento richiesta è quasi doppia rispetto a quanto richiesto in condizioni stechiometriche.

Un aumento del rapporto molare H<sub>2</sub>O/CO in ingresso migliora pertanto la conversione del CO, ma nel contempo penalizza le prestazioni dell'impianto IGCC. Lo spillamento di vapore dalla linea di media pressione del ciclo combinato riduce infatti la potenza effettiva dell'impianto IGCC del 3.7% per n=1 e di circa il 7% per n=1.5. Contestualmente un aumento del rapporto molare n H<sub>2</sub>O/CO favorisce la successiva rimozione della CO<sub>2</sub>, ma poiché anche operando con un valore

stechiometrico di  $n$  la conversione del CO raggiunge valori superiori al 91%, l'effetto di  $n$  sulle prestazioni della sezione di cattura della CO<sub>2</sub> è sostanziale solamente per efficienze di rimozione molto spinte, superiori al 90% limite massimo considerato nel presente studio.

Tuttavia è opportuno ricordare come per valori del rapporto molare H<sub>2</sub>O/CO in ingresso prossimi al valore stechiometrico in condizioni operative reali il processo di shift conversion potrebbe discostarsi dalle condizioni di equilibrio e pertanto potrebbe essere caratterizzato da efficienze di conversione notevolmente inferiori a quanto calcolato con l'equilibrio.

In ragione di queste considerazioni si ritiene che il rapporto molare H<sub>2</sub>O/CO ottimale sia pari ad 1.2. Un rapporto  $n$  pari a 1.2 garantisce una conversione del CO del 96.3%, una frazione molare del syngas in uscita pari all'1.2% e un rapporto molare CO/CO<sub>2</sub> pari a circa 0.03.

## 2. ATTIVITÀ SVOLTA E RISULTATI OTTENUTI

### 2.1. SIMULAZIONE E ANALISI DEL PROCESSO DI SHIFT-CONVERSION

Lo studio della sezione di shift-conversion del CO (e della successiva sezione di rimozione della CO<sub>2</sub>) è stato effettuato con l'ausilio di complessi modelli di simulazione appositamente sviluppati, basati sul codice industriale Aspen-Plus.

In particolare i modelli di simulazione sviluppati con Aspen-Plus sono stati applicati allo studio delle sezioni di shift-conversion del CO e di rimozione della CO<sub>2</sub>, integrate con un impianto IGCC alimentato con un carbone commerciale a basso tenore di zolfo e dimensionato con riferimento ad una potenza primaria in ingresso pari a 1000 MW. Per una descrizione dettagliata dell'impianto IGCC considerato e delle sue prestazioni si rimanda al rapporto tecnico "Studio e modellazione di impianti di produzione elettrica da carbone con sistemi di cattura e confinamento definitivo della CO<sub>2</sub> prodotta".

La tabella 2.1.1 riporta le principali caratteristiche del syngas depurato e condizionato proveniente dalla sezione di desolfurazione a freddo, all'ingresso della sezione di shift-conversion del CO.

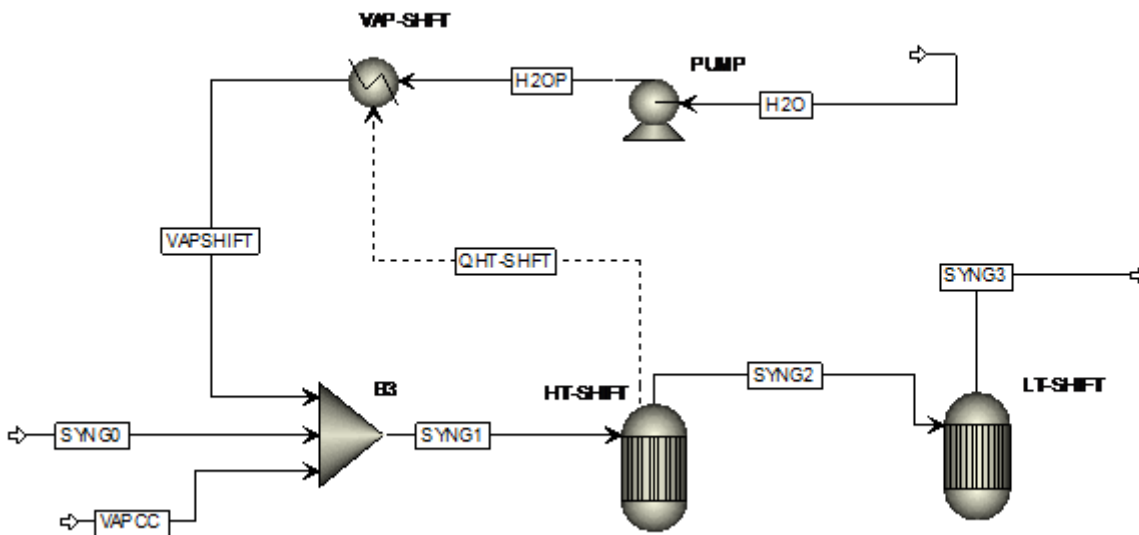
**Tabella 2.1.1** Caratteristiche del syngas all'ingresso della sezione di shift-conversion del CO

Portata	kg/s	71.03
Temperatura	°C	270
Pressione	bar	23.05
Potere calorifico Inferiore	MJ/kg	9.874
<b>Composizione molare</b>		
CO		0.5065
CO <sub>2</sub>		0.1496
H <sub>2</sub>		0.3157
N <sub>2</sub>		0.0143
CH <sub>4</sub>		13 ppm
H <sub>2</sub> S		70 ppm
COS		2 ppm
Ar		0.0087
H <sub>2</sub> O		0.0050



Il syngas all'ingresso della sezione di shift-conversion del CO presenta una portata massica pari a circa 71 kg/s e un potere calorifico inferiore pari a circa 9.9 MJ/kg. La temperatura del syngas è pari a 270 °C, mentre la pressione è superiore a 23 bar. Il syngas è composto quasi completamente da monossido di carbonio (50.6%), idrogeno (31.6%), e biossido di carbonio (15.0%); 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.

In figura 2.1.1 viene rappresentato lo schema della sezione di shift-conversion del CO in ambiente ASPEN



**Figura 2.1.1** Schema ASPEN della sezione di shift conversion

La sezione di shift-conversion è costituita da due reattori, di alta e di bassa temperatura, operanti in serie. Il reattore di alta temperatura (HT-SHIFT) non consente di ottenere una conversione del CO molto spinta per via degli effetti della temperatura sulle condizioni di equilibrio, tuttavia la sua presenza è fondamentale, in quanto essendo caratterizzato da una più elevata velocità di reazione, permette una più rapida conversione in CO<sub>2</sub> di gran parte del CO. Al contrario il secondo reattore (LT-SHIFT), 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 H<sub>2</sub>O/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 rapporto molare H<sub>2</sub>O/CO almeno pari al valore stechiometrico, essendo, come emerge dalla tabella 2.1.1, il rapporto molare H<sub>2</sub>O/CO nel syngas proveniente dalla sezione di desolfurazione molto basso (circa 0.01). Infatti benché il syngas in uscita dalla sezione di gassificazione sia caratterizzato da un rapporto molare H<sub>2</sub>O/CO molto superiore a 0.01, la quasi totalità del vapore è perso per condensazione nella sezione di desolfurazione a bassa temperatura. Il vapore necessario al processo di shift è in parte prodotto sfruttando il calore sviluppato dalla reazione di shift-conversion, in parte spillato dalla linea di media pressione del ciclo a vapore dell’IGCC.

Nella configurazione adottata nel reattore di alta temperatura la reazione di shift-conversion avviene in condizioni isoterme ad una temperatura pari a 300 °C. La temperatura operativa del reattore di alta temperatura può essere anche superiore (fino a 350-400 °C), garantendo una maggiore velocità di reazione. Tuttavia nella configurazione adottata il syngas proviene dalla sezione di desolfurazione con una temperatura pari a 270 °C e quindi la temperatura operativa del reattore è stata limitata a 300 °C. Bisogna infine ricordare che la variazione della temperatura del primo reattore influenza la velocità di reazione, ma non il grado di conversione del CO all’uscita della sezione, che in condizioni di equilibrio dipende solamente dalla temperatura del reattore a bassa temperatura.

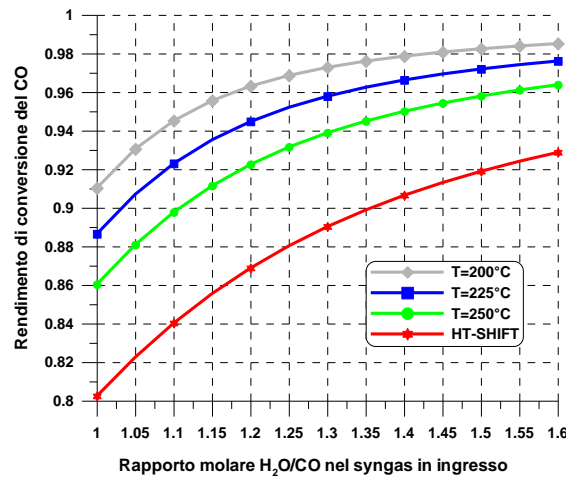
Attraverso i modelli sviluppati sono state effettuate approfondite analisi tese a valutare l’influenza della temperatura del reattore di bassa temperatura (LT-SHIFT) e del rapporto molare n tra H<sub>2</sub>O e CO sulle prestazioni della sezione di shift-conversion del CO e delle successive sezioni di rimozione e compressione della CO<sub>2</sub>. Le analisi sono state condotte al variare della temperatura del secondo reattore in un campo 200-250 °C e del suddetto rapporto molare n in un campo 1-1.6.

Per valutare la bontà del processo di shift conversion del CO è stato introdotto del rendimento di conversione del CO definita dalla relazione:

$$\eta_{CO} = 1 - \frac{n_{CO_{usc}}}{n_{CO_{in}}} \quad (2.1)$$

dove  $n_{CO_{in}}$  e  $n_{CO_{usc}}$  rappresentano il numero di moli di CO in ingresso e in uscita rispettivamente al reattore di alta temperatura per il calcolo del rendimento di conversione del solo reattore di alta temperatura e all’intera sezione per il calcolo del rendimento di conversione globale.

In figura 2.1.2 vengono rappresentati il rendimento di conversione relativo al solo reattore di alta temperatura (HT-SHIFT) e il rendimento di conversione globale in funzione della temperatura del reattore di bassa temperatura (LT-SHIFT) e del rapporto molare n H<sub>2</sub>O/CO.

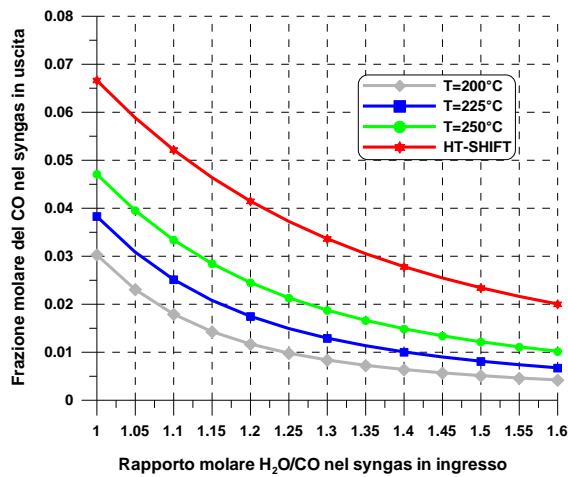


**Figura 2.1.2** Rendimento di conversione del CO in funzione del rapporto molare H<sub>2</sub>O/CO nel syngas in ingresso.

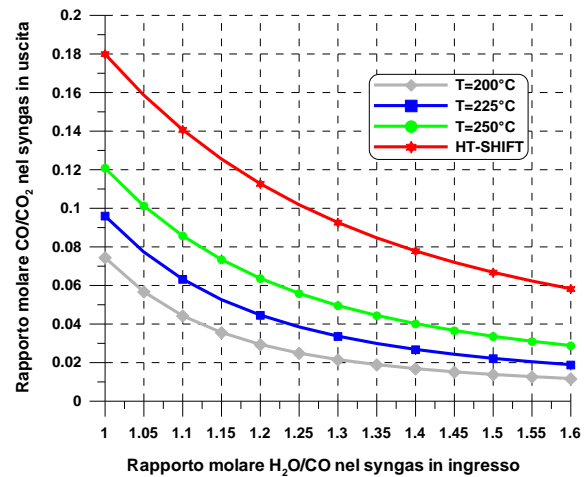
La conversione del CO aumenta con n e al ridursi della temperatura del reattore di bassa temperatura (LT-SHIFT). Per una temperatura del reattore LT-SHIFT pari a 200°C il rendimento di conversione aumenta da un valore di circa 91% per n=1 fino ad un valore superiore a 98.5% per n=1.6. Valori inferiori del rendimento di conversione del CO si ottengono, come detto, all'aumentare della temperatura del reattore LT-SHIFT. Per T=225 °C il rendimento di conversione è pari a 88.7% per n=1 e a 97.6% per n=1.6, mentre per T=250 °C il rendimento di conversione varia dall'86% per n=1 al 96.4% per n=1.6. Per i medesimi valori di n il rendimento di conversione del CO con riferimento al solo reattore di alta temperatura è ovviamente inferiore ai tre casi precedenti e passa dall'80.2% (n=1) al 92.9% (n=1.6).

Una riduzione ulteriore della temperatura del reattore LT-SHIFT avrebbe consentito, in condizioni di equilibrio, migliori efficienze di conversione del CO, tuttavia la temperatura operativa del reattore sarebbe stata inferiore al campo di temperature di funzionamento dei catalizzatori e pertanto si è scelto di considerare una temperatura minima del reattore di bassa temperatura non inferiore a 200 °C.

Nelle successive figure 2.1.3 e 2.1.4 vengono rappresentati la frazione molare del CO e il rapporto molare CO/CO<sub>2</sub> nel syngas in uscita dalla sezione di shift-conversion in funzione della temperatura del reattore di bassa temperatura (LT-SHIFT) e del rapporto molare n H<sub>2</sub>O/CO.



**Figura 2.1.3** Frazione molare del CO nel syngas in uscita dalla sezione di shift-conversion in funzione del rapporto molare  $n$  H<sub>2</sub>O/CO.

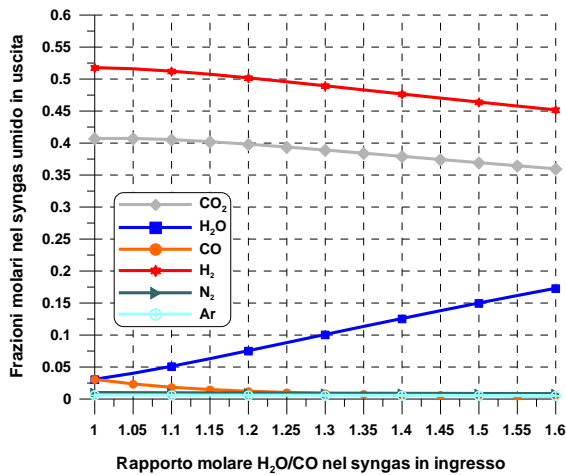


**Figura 2.1.4** Rapporto molare CO/CO<sub>2</sub> nel syngas in uscita dalla sezione di shift-conversion in funzione del rapporto molare  $n$  H<sub>2</sub>O/CO.

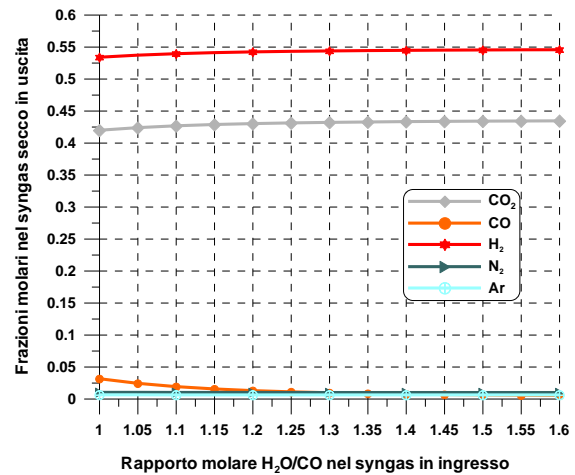
Oltre ad ottenere un maggior rendimento di conversione del CO, all'aumentare di  $n$  e al diminuire della temperatura del reattore LT-SHIFT diminuiscono sia la frazione molare del CO che il rapporto molare CO/CO<sub>2</sub> nel syngas. Per una temperatura del reattore LT-SHIFT pari a 200°C la frazione molare del CO passa dal 3% ( $n=1$ ) allo 0.4% ( $n=1.6$ ), mentre per una temperatura del reattore LT-SHIFT pari a 225°C e a 250 °C il campo di variazione è rispettivamente tra 3.8% ( $n=1$ ) e 0.7% ( $n=1.6$ ) e tra 4.7% ( $n=1$ ) e 1.0% ( $n=1.6$ ). La presenza del solo reattore di alta temperatura avrebbe comportato frazioni molarie del CO in uscita ben più alte, pari al 6.7% per  $n=1$ . Anche l'andamento del rapporto molare CO/CO<sub>2</sub> nel syngas è analogo con valori che scendono sotto 0.02 per  $n>1.3$  e una temperatura del reattore LT-SHIFT pari a 200°C, mantenendosi comunque praticamente sempre al di sotto di 0.1. Valori ben più alti e superiori a 0.1 si riscontrano per il rapporto molare CO/CO<sub>2</sub> nel syngas in uscita dal reattore ad alta temperatura.

Nelle successive figure 2.1.5 e 2.1.6 viene rappresentata la composizione del syngas rispettivamente su base umida e su base secca in funzione del rapporto molare  $n$  H<sub>2</sub>O/CO per una temperatura del reattore di bassa temperatura pari a 200 °C.

È opportuno rappresentare la composizione del syngas sia su base secca che su base umida, in quanto il syngas in uscita dalla sezione di shift-conversion del CO, principalmente composto da H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, è caratterizzato da una discreta presenza di vapore d'acqua che però viene quasi totalmente eliminato per condensazione prima della sezione di cattura della CO<sub>2</sub>.



**Figura 2.1.5** Composizione su base umida del syngas in uscita dalla sezione di shift-conversion in funzione del rapporto molare  $n_{H_2O/CO}$ .



**Figura 2.1.6** Composizione su base secca del syngas in uscita dalla sezione di shift-conversion in funzione del rapporto molare  $n_{H_2O/CO}$ .

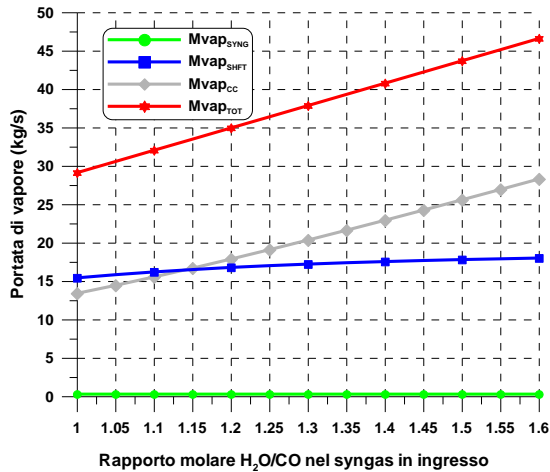
Come emerge dalle figure 2.1.5 e 2.1.6, l'aumento del rapporto molare  $n_{H_2O/CO}$  favorisce la conversione del CO e pertanto la frazione molare del CO diminuisce (cfr. figura 2.1.3). Infatti con l'aumento di  $n$  la reazione di shift-conversion si sposta verso i prodotti con formazione di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Tuttavia per valori di  $n$  maggiori di quello stechiometrico si assiste ad una diluizione del syngas con vapore, che porta ad una riduzione delle frazioni molarì di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> nel syngas umido, mentre su base secca si riscontra un leggero incremento delle frazioni molarì. Nel syngas umido la frazione molare dell'H<sub>2</sub> è compresa tra 0.517 ( $n=1$ ) e 0.451 ( $n=1.6$ ), mentre la frazione molare del CO tra 0.407 ( $n=1$ ) e 0.359 ( $n=1.6$ ). Nel syngas secco invece le frazioni molarì crescono leggermente con  $n$ , rispettivamente da 0.533 ( $n=1$ ) a 0.545 ( $n=1.6$ ) per l'H<sub>2</sub> e da 0.419 ( $n=1$ ) a 0.434 ( $n=1.6$ ) per il CO. Nel syngas umido la frazione molare di vapore che per  $n=1$  è pari a 0.030 cresce fino a 0.172 per  $n=1.6$ . Le frazioni molarì di N<sub>2</sub> e Ar si mantengono molto basse e inferiori rispettivamente a 0.01 e 0.006.

## 2.2. EFFETTI DELLO SHIFT SULLE PRESTAZIONI DELL'IMPIANTO IGCC

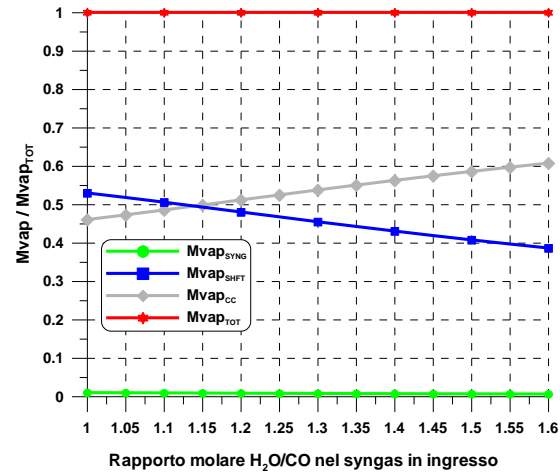
Contestualmente ad un miglioramento dell'efficienza di conversione del CO, all'aumentare del rapporto molare H<sub>2</sub>O/CO si assiste però anche ad una maggiore richiesta di vapore, che porta ad un incremento della richiesta di vapore da prelevare dal ciclo combinato.

In figura 2.1.7 vengono rappresentate le differenti portate di vapore caratteristiche della sezione di shift-conversion in funzione del rapporto molare  $n_{H_2O/CO}$ . In particolare vengono riportate la portata di vapore presente nel syngas proveniente dalla sezione di desolfurazione,  $M_{vap_{SYNG}}$ , la

portata di vapore prodotta sfruttando il calore ceduto nella sezione di shift,  $M_{vap_{SHIFT}}$ , la portata di vapore spillato dalla linea di media pressione del ciclo combinato,  $M_{vap_{CC}}$ , e la portata totale di vapore in ingresso al reattore di alta temperatura,  $M_{vap_{TOT}}$ .



**Figura 2.1.7** Portate di vapore in funzione del rapporto molare n H<sub>2</sub>O/CO.



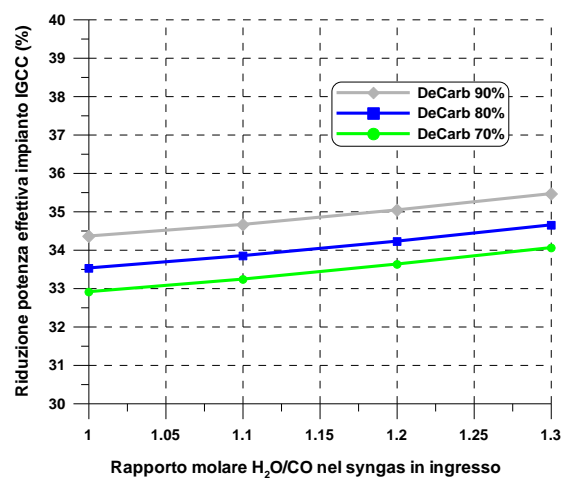
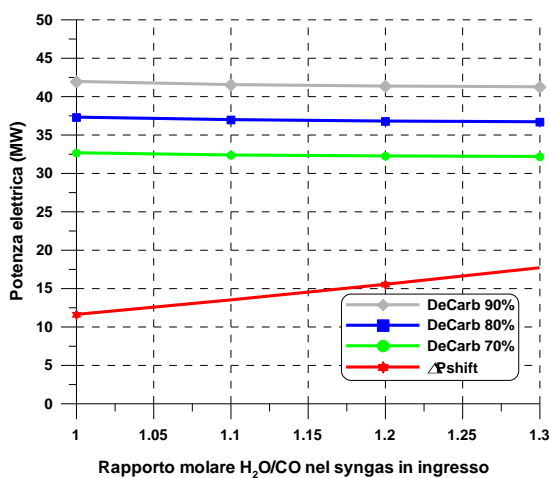
**Figura 2.1.8** Portate relative di vapore in funzione del rapporto molare n H<sub>2</sub>O/CO.

La portata di vapore totale richiesta dalla reazione di shift-conversion ovviamente cresce con il rapporto molare n H<sub>2</sub>O/CO, incrementando del 60% per valori di n che vanno da n=1 (29.12 kg/s) a n=1.6 (46.60 kg/s). La portata di vapore presente nel syngas all'ingresso della sezione si mantiene invece costante (0.29 kg/s) ed è molto piccola a causa della perdita per condensazione nella sezione di desolfurazione a freddo. La portata di vapore prodotta sfruttando la potenza termica generata dalla reazione di shift-conversion cresce leggermente con n, passando da 15.43 kg/s (n=1) a 18.01 kg/s (n=1.6), a causa di due differenti effetti: innanzitutto la produzione di vapore è favorita dal maggior avanzamento della reazione di shift-conversion, dal 91% delle moli di CO convertite per n=1 al 98.5% per n=1.6. Inoltre il vapore viene spillato dal ciclo combinato ad una temperatura di circa 315 °C, superiore alla temperatura del syngas all'ingresso della sezione e alla temperatura del vapore prodotto, pertanto un incremento della portata di vapore spillato genera un aumento della temperatura del syngas all'ingresso del reattore di alta temperatura e una maggiore potenza termica a disposizione per la produzione di vapore. Tuttavia il vapore prodotto sfruttando il calore rilasciato dalla sezione di shift-conversion è pari a circa il 40-50% (funzione del grado di avanzamento della reazione di shift) del vapore necessario per effettuare lo shift in condizioni stechiometriche (n=1). Pertanto, qualunque sia il rapporto n scelto, è sempre richiesta una integrazione di vapore dal ciclo combinato. La portata spillata cresce con n, in particolare per n=1.6 la portata di vapore richiesta (28.30 kg/s) è più che doppia rispetto a quanto richiesto in condizioni stechiometriche (13.41 kg/s).

In figura 2.1.8 le portate di vapore mostrate in figura 2.1.7 vengono riportate in termini relativi rispetto alla portata totale di vapore all'ingresso del reattore di alta temperatura. La portata di vapore già presente nel syngas è sempre inferiore all'1% della portata richiesta per la reazione di shift-conversion. La portata di vapore prodotta nella sezione diminuisce dal 53.0% (n=1) al 38.6% (n=1.6), mentre contestualmente aumenta quella spillata dal ciclo combinato dal 46.0% (n=1) al 60.7% (n=1.6).

Come emerge dalle precedenti considerazioni un aumento del rapporto molare H<sub>2</sub>O/CO in ingresso migliora la conversione del CO, ma nel contempo penalizza le prestazioni dell'impianto IGCC, a causa dello spillamento di vapore dalla linea di media pressione. Contestualmente un aumento del rapporto molare n H<sub>2</sub>O/CO favorisce la successiva rimozione della CO<sub>2</sub>, ma poiché anche operando con un valore stechiometrico di n la conversione del CO raggiunge valori superiori al 90%, l'effetto di n sulle prestazioni della sezione di cattura della CO<sub>2</sub> è sostanziale solamente per efficienze di rimozione molto spinte, superiori al 90%, limite massimo considerato nel presente studio. Per valori ridotti del rapporto molare n H<sub>2</sub>O/CO aumenta la quantità di CO nel syngas residuo e aumenta pertanto la quantità di CO<sub>2</sub> da rimuovere per ottenere le medesime efficienze di rimozione della CO<sub>2</sub>. Di conseguenza aumenta anche la portata di solvente necessaria per la cattura della CO<sub>2</sub>, con conseguente aumento delle potenze necessarie per il pompaggio e la refrigerazione del solvente, ma questo aumento è limitato come emerge dalle figure successive.

In figura 2.1.9 sono riportate le potenze richieste dalla sezione di cattura e compressione della CO<sub>2</sub> per differenti valori del rendimento di rimozione della CO<sub>2</sub> e la riduzione della potenza effettiva dell'impianto combinato dovuta allo spillamento di vapore, entrambe in funzione del rapporto molare n H<sub>2</sub>O/CO



**Figura 2.1.9** Potenza elettrica richiesta dalla sezione di cattura e compressione della CO<sub>2</sub> e riduzione di potenza dell'impianto IGCC dovuta allo spillamento di vapore per lo shift in funzione del rapporto molare n H<sub>2</sub>O/CO.

**Figura 2.1.10** Riduzione percentuale della potenza effettiva in uscita dall'impianto IGCC integrato con le sezioni di shift-conversion e di rimozione e compressione della CO<sub>2</sub> in funzione del rapporto molare n H<sub>2</sub>O/CO.

La potenza elettrica richiesta dalla sezione di rimozione e compressione della CO<sub>2</sub> è crescente all’aumentare dell’efficienza di rimozione per le maggiori portate di CO<sub>2</sub> da trattare, mentre al contrario si riduce leggermente con  $n$ . Tuttavia questa riduzione è molto modesta in confronto alla perdita di potenza nell’impianto combinato dovuta allo spillamento di vapore.

Infine in figura 2.1.10 è riportata la riduzione percentuale della potenza effettiva dell’impianto IGCC integrato con le sezioni di shift-conversion e di rimozione e compressione della CO<sub>2</sub> in funzione del rapporto molare  $n$  H<sub>2</sub>O/CO.

La riduzione della potenza effettiva dell’impianto IGCC varia in un campo compreso tra il 30% e il 35% della potenza dell’impianto IGCC non integrato con la sezione di rimozione, in funzione dell’efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> e del rapporto molare  $n$  H<sub>2</sub>O/CO. Minori riduzioni si hanno per valori di  $n$  vicini al valore stechiometrico.

Tuttavia è opportuno ricordare come per valori del rapporto molare  $n$  H<sub>2</sub>O/CO nel syngas in ingresso prossimi al valore stechiometrico ( $n=1$ ), in condizioni operative reali il processo di shift-conversion potrebbe discostarsi dalle condizioni di equilibrio e pertanto potrebbe essere caratterizzato da efficienze di conversione inferiori a quanto risulta con l’ipotesi dell’equilibrio; in tali condizioni, inoltre, si avrebbe la presenza di prodotti indesiderati che potrebbero compromettere la funzionalità del reattore.

In ragione di queste considerazioni, come già specificato, è stato adottato un rapporto molare H<sub>2</sub>O/CO pari ad 1.2. Un rapporto  $n$  pari a 1.2 consente una conversione del CO del 96.3%, con una frazione molare nel syngas in uscita pari all’1.2%, e un rapporto molare CO/CO<sub>2</sub> pari a circa 0.03. Il vapore prelevato dal ciclo combinato per effettuare la reazione di shift conversion è pari a circa 18 kg/s, con una conseguente riduzione della potenza effettiva dell’impianto IGCC di circa 15.5 MW. 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 CO<sub>2</sub> è molto superiore. In particolare è pari al 35.0% per una efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> pari al 90%, al 34.2% per una efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> pari all’80% e al 33.6% per una efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> pari al 70%.

La tabella 2.1.2 riporta le principali caratteristiche del syngas all’uscita della sezione di shift-conversion del CO, a valle della sezione di desolforazione a freddo.



**Tabella 2.1.2** Caratteristiche del syngas in uscita dalla sezione di shift-conversion del CO

Portata	kg/s	105.69
Temperatura	°C	200
Pressione	bar	21.25
Potere calorifico Inferiore	MJ/kg	6.029
<b>Composizione molare</b>		
CO		0.0116
CO <sub>2</sub>		0.3977
H <sub>2</sub>		0.5013
N <sub>2</sub>		0.0089
CH <sub>4</sub>		8 ppm
H <sub>2</sub> S		43 ppm
COS		2 ppm
Ar		0.0055
H <sub>2</sub> O		0.0748

### 2.3. CONCLUSIONI

Nel corso della ricerca in oggetto è stata sviluppata una modellistica per lo studio delle prestazioni della sezione di shift-conversion del CO contenuto nel gas di sintesi proveniente da gassificazione del carbone. L'attività è stata svolta nell'ambito di un più ampio studio concernente lo sviluppo di strumenti di simulazione e di valutazione degli impianti IGCC integrati con sistemi per la separazione della CO<sub>2</sub>. La modellistica è stata sviluppata con l'ausilio del codice commerciale Aspen-Plus e ha permesso di valutare nel dettaglio le prestazioni della sezione di shift-conversion in integrazione sia con la successiva sezione di cattura e compressione della CO<sub>2</sub>, che con l'intero impianto IGCC.

Il modello sviluppato è stato applicato alla valutazione del processo di shift-conversion del CO variando sistematicamente la temperatura del syngas all'ingresso del reattore di bassa temperatura e il rapporto molare "n" H<sub>2</sub>O/CO nel syngas in ingresso, mentre è stata mantenuta costante la temperatura operativa del reattore di alta temperatura, in relazione alle caratteristiche dei processi di trattamento del syngas a monte (raffreddamento, depolverazione, desolforazione).

La modellistica sviluppata ha permesso di quantificare, in particolare, gli effetti della variazione del rapporto molare H<sub>2</sub>O/CO (e quindi del vapore necessario per lo svolgimento del processo) sul processo di shift-conversion del CO e sulle prestazioni della successiva sezione di cattura della CO<sub>2</sub> e dell'impianto IGCC.

Come noto le prestazioni del processo di shift-conversion del CO migliorano con l'aumentare del rapporto molare H<sub>2</sub>O/CO nel syngas in ingresso; l'aumento del rapporto n, d'altra parte, penalizza le prestazioni dell'impianto IGCC per la maggiore portata di vapore spillato dalla linea di media pressione dell'impianto combinato, molto più di quanto, nel contempo, favorisca il processo di rimozione della CO<sub>2</sub>. Infatti l'effetto di n sulle prestazioni della sezione di cattura della CO<sub>2</sub> è sostanziale solamente ove siano richieste efficienze di rimozione molto spinte, superiori al 90%, che rappresenta invece il limite massimo considerato nel presente studio.

Sulla base di queste analisi emerge come nel caso di impianti IGCC integrati con una sezione di rimozione della CO<sub>2</sub>, le prestazioni della sezione di shift-conversion del CO siano ottimali per l'intero sistema quando si operi con un rapporto molare n H<sub>2</sub>O/CO nel syngas in ingresso il più prossimo possibile al valore stechiometrico (n=1), compatibilmente con la funzionalità del processo reale, specie per quanto attiene al reattore di bassa temperatura dove non è assicurato il raggiungimento delle condizioni di equilibrio. E' opportuno invece adottare un valore superiore del rapporto molare H<sub>2</sub>O/CO (anche fino a 1.4-1.5) qualora siano richieste efficienze di rimozione della CO<sub>2</sub> prossime all'unità.

### 3. BIBLIOGRAFIA

Wei-Hsin Chen et al., An experimental study on carbon monoxide conversion and hydrogen generation from water gas shift reaction, *Energy Conversion and Management*, Volume 49, Issue 10, 2008

W. Ruettinger, O. Ilinich and R.J. Farrauto, A new generation of water gas shift catalysts for fuel cell applications, *J Power Sources* 118 (2003), pp. 61–65, 2003

Paraskevi Panagiotopoulou et al., Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water–gas shift reaction, *Catalysis Today*, Volume 112, Issues 1-4, 15 March 2006, Pages 49-52, 2006.

Choung, S. Y. et al., Pt–Re bimetallic support on CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> mixed oxides as water–gas shift catalysts, *Catalysis Today* 99 (2005), pp. 257–262, 2005.

Keiski, R.L. et al., Stationary and transient kinetics of the high temperature water-gas shift reaction, *Applied Catalysis A: General*, 137 (2), 349-370; Elsevier, 1996.

Salmi, T. et al., Modelling of the High Temperature Water Gas Shift Reaction with Stationary and Transient Experiments, *Chemical Engineering Science*, 41 (4), 929-936; Pergamon Press Ltd, 1986.

Podolski, W.F. et al., Modelling the Water-Gas Shift Reaction, *Ind. Eng. Chem. Process Design and Development*, 13 (4), 415-421; 1974.

Levent, M.; "Water-gas shift reaction over porous catalyst: temperature and reactant concentration distribution", *Int. J. of Hydrogen Energy*, 26 (6), 551-558; Pergamon, Elsevier Science Ltd, 2001.

Oki, S. et al., Identification of Rate-Controlling Steps for the Water-Gas Shift Reaction over an Iron Oxide Catalyst, *J. of Physical Chemistry*, 77 (4), 447-452; ACS Publications, 1973.

Singh, C.P.P. et al., D.N., Simulation of the High-Temperature Water-Gas Shift Reaction, *Ind. Eng. Chem. Process Design and Development*, 16 (3), 313-319; 1977.

Bustamante, F. et al., High-Temperature Kinetics of the Homogeneous Reverse Water-Gas Shift Reaction, *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 50 (5), 1028-1041; AIChE Publication, 2004.

Moe, J.M., Design of Water-Gas Shift Reactors, *Chemical Engineering Progress*, 58 (2), 33-36; AIChE Publication, 1962.

Chinchen, G. C. et al., Water-Gas Shift Reaction over an Iron Oxide/Chromium Oxide Catalyst. I: Mass Transport Effects, *Applied Catalysis*, 12 (1), 69-88; Elsevier, 1984.

Chinchen, G. C. et al., "Water-Gas Shift Reaction over an Iron Oxide/Chromium Oxide Catalyst. II: Stability of Activity", *Applied Catalysis*, 12 (1), 89-96; Elsevier, 1984.

Chinchen, G.C. et al., "Water-Gas Shift Reaction over an Iron Oxide/Chromium Oxide Catalyst. III: Kinetics of Reaction", *Applied Catalysis*, 12 (1), 97-103; Elsevier, 1984.

Phatak, A. A. et al, Kinetics of the water-gas shift reaction on Pt catalysts supported on alumina and ceria, *Catalysis Today*, Volume 123, Issues 1-4, 30 May 2007, Pages 224-234, 2007.

Schmidt, L. D., The Engineering of Chemical Reactions, *Oxford University Press*, 1998.

Matlab User's guide, 2006. <http://www.mathworks.com/>.

CANTERA. Object-Oriented Software for Reacting Flows, 2007. <http://www.cantera.org/>.

Python Programming Language Official Website, 2007. <http://www.python.org/>.

Greeneld, P. et al., Numarray User's Manual, Release 1.5. Space Telescope Science Institute, 3700 San Martin Dr, Baltimore, MD 21218, November 2005. <http://stsdas.stsci.edu/numarray/numarray-1.5.pdf>.

M. Syamlal, MFIX Documentation. Numerical Technique. Technical Report DOE/MC31346-5824, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Fuel Energy, Morgantown, West Virginia, 1998.

S. Murgia, Theoretical and experimental study of coal gasification and CO-shift processes for hydrogen-enhanced syngas production, PhD Thesis, University of Cagliari, 2010.