



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Alimentazione di celle a combustibile a carbonati fusi con
gassificatori di biomasse: analisi dei sistemi di clean up del
gas e accoppiamento di un gassificatore di tecnologia
nazionale con uno stack di celle

A. Molino, G. Fiorenza

ALIMENTAZIONE DI CELLE A COMBUSTIBILE A CARBONATI FUSI CON GASSIFICATORI
DI BIOMASSE: ANALISI DEI SISTEMI DI CLEAN UP DEL GAS E ACCOPPIAMENTO DI UN
GASSIFICATORE DI TECNOLOGIA NAZIONALE CON UNO STACK DI CELLE

A. Molino, G. Fiorenza, ENEA

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle
a combustibile anche con utilizzo di biogas e biomasse

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

INDICE

1. PREMESSA	4
2. ANALISI DELLE DIVERSE TECNOLOGIE PER LA PURIFICAZIONE DEL SYNGAS.....	5
2.1 Confronto dell'efficienza di rimozione dell'H ₂ S mediante diversi sorbenti.....	6
2.1.1 Effetto del rapporto ponderale di Biomassa daf inviata al reattore di devolatilizzazione A e la Biomassa daf totale alimentata - Effetto di Pezzatura.....	9
2.1.2 Effetto del rapporto ponderale di char residuo inviato alla zona di combustione e di char residuo totale prodotto dalla devolatilizzazione - Effetto di Intensità di circolazione.....	10
2.1.3 Effetto dell'approccio nel reattore di equilibrio water-shift nel freeboard	10
2.1.4 Effetto del rapporto ponderale di Ossigeno/Biomassa daf.....	12
2.1.5 Effetto del rapporto ponderale di vapore d'acqua/Biomassa daf.....	13
2.1.6 Effetto della potenza termica persa dal gassificatore.....	14
2.1.7 Effetto del rapporto ponderale di una miscela di ossigeno e vapore d'acqua e la Biomassa daf.....	14
2.3 Metodi ad Assorbimento chimico della anidride carbonica e acido solfidrico ONE-STEP	16
2.3.1 Rimozione di acido solfidrico e anidride carbonica one step: Aspetti Termodinamici e Cinetici.....	19
2.3.2 Risultati sperimentali e conferma modellistica.....	22
2.3.3 Conclusioni	25
3 MODELLO TERMODINAMICO DI FUNZIONAMENTO GASSIFICATORE DI BIOMASSE-CELLE A COMBUSTIBILE A CARBONATI FUSI	27
3.1 Descrizione dell'impianto con celle a combustibile	27
3.2 Modello della cella a carbonati fusi	28
3.3 Risultati del modello	29
3.4 Analisi di sensibilità.....	31
4 IMPLEMENTAZIONI IMPIANTISTICHE PER L'ALIMENTAZIONE DEL SYNGAS PRODOTTO DAL GASSIFICATORE HYDROSIN ALLA MCFC	34
5 ALLEGATI.....	35
Allegato 1: "Hydrosin: modello del reattore di gassificazione a letto fluido internamente ricircolante, per ottimizzare l'accoppiamento con una cella a combustibile	35
Parte A: sviluppo del modello"	35
Jand Nader, La Vista Alessandro, Foscolo Pier Ugo(Univaq)	35
Allegato 2: "Hydrosin: modello del reattore di gassificazione a letto fluido internamente ricircolante, per ottimizzare l'accoppiamento con una cella a combustibile	35
Parte A: sviluppo del modello,.....	35
Parte B: simulazioni in Chemcad"	35
Jand Nader, La Vista Alessandro, Foscolo Pier Ugo(Univaq)	35
Allegato 3: "Sistema di abbattimento gas acidi"	35
Gallucci Katia, Di Felice Luca, Foscolo Pier Ugo(Univaq)	35
Allegato 4: Progettazione esecutiva Impianto integrato Hydrosin/MCFC per la produzione di 125kWe – ENEA	35

Allegato 5: Piping Meccanico Impianto integrato Gassificatore di biomassa Hydrosin- cella a combustibile a carbonati fusi – ENEA.....	35
Allegato 6: Piping Elettro-strumentale Impianto integrato Gassificatore di biomassa Hydrosin- cella a combustibile a carbonati fusi – ENEA	35

1. PREMESSA

Nell'ambito del Piano annuale di realizzazione 2009 dell'Accordo di Programma MSE-ENEA sulla ricerca di sistema elettrico, linea attività 5.2.5.11 sulle celle a combustibili, finalizzate alla possibilità di accoppiamento della MCFC con l'impianto di gassificazione, si è proposto lo sviluppo di una tecnologia basata sull'accoppiamento del gassificatore Hydrosyn con l'impianto cella a combustibile a carbonati fusi.

Il progetto Hydrosyn, tecnologia nata in ENEA, sulla base di prove sperimentali effettuate sull'impianto, ha permesso l'attuazione di interventi migliorativi che hanno portato alla forma attuale del reattore, brevettata nel 2008 dall'ENEA insieme con l'Università dell'Aquila. L'accoppiamento di tale impianto con la cella a combustibile a carbonati fusi da 125kWel in realizzazione nel C. R. ENEA Trisaia permetterebbe di avere una tecnologia tutta italiana per la trasformazione delle biomasse ed il suo utilizzo al fine della produzione di energia elettrica.

Il gassificatore a letto fluido utilizza una miscela di ossigeno-vapore che serve sia per la fluidizzazione del letto sia per la gassificazione. La portata nominale di biomassa (su base umida) è all'incirca pari a 220 kg/h; quella di gas combustibile prodotto è pari a 380 Nm³/h in condizioni di processo (T=850°C e P atmosferica, a meno dei ΔP). La miscela di syngas, grazie alla particolare geometria della sezione di fluidizzazione costituita da un corpo centrale suddiviso in due camere comunicanti, in virtù della diversa fluidizzazione imposta, inizia a circolare insieme al materiale costituente il letto (sabbia o olivina). Ciò favorisce lo scambio termico e quindi l'instaurarsi di una temperatura uniforme nel reattore, aumentando l'efficienza di gassificazione e dei contenuti in TAR. Il syngas così è idoneo all'utilizzo come corrente anodica per la MCFC.

Il presente obiettivo propone la valutazione delle alternative disponibili per la purificazione dei gas e la realizzazione di quanto necessario per il collegamento tra il gassificatore e la cella a combustibile a carbonati fusi.

2. ANALISI DELLE DIVERSE TECNOLOGIE PER LA PURIFICAZIONE DEL SYNGAS

Allo stato attuale la sezione di clean-up ha duplice funzione, da un lato di neutralizzare le sostanze acide formatesi nel processo di gassificazione a causa dell' ambiente riducente e della presenza di cloro e zolfo nella biomassa di partenza, quali l'acido solfidrico e l'acido cloridrico, e di abbattere il particolato presente nella corrente gassosa allo scopo di renderla idonea come corrente anodica da alimentare alla cella a combustibile a carbonati fusi (MCFC), dall'altro, di evitare trascinamenti di tar che si formano durante l'intero processo.

Il syngas che lascia il gassificatore ad 850°C, contiene mediamente acido solfidrico e cloridrico con una concentrazione media di 250 e 100ppm rispettivamente viene, in primo luogo è raffreddato a 600°C ed è alimentato alla sezione di declorazione; per far ciò si utilizza ossido di calce, CaO con una dimensione media delle particelle di 40µm ed una temperatura compresa tra i 525°C e 620°C e pressioni tra i 100-200mbar.

La declorazione è stata effettuata usando della calce (CaO), ottenuta tramite calcinazione di calcare (CaCO₃), con le seguenti caratteristiche:

Lime characteristic	
density(Kg/dm ³)	3,35
proximate chemical composition	
CaO(%w)	90min
CO ₂ (%w)	3,5max
SiO ₂ (%w)	0,05max
S(%w)	0,05max
H ₂ O(%w)	1max
MgO(%w)	1,5max
Size(µm)	50-100

Tabella 1: Caratteristiche chimico-fisiche del materiale utilizzato per la declorosolforazione

La portata alimentata di calce alimentata è stata di 0,63Kg/h (0,57Kg/h di CaO) ed il rapporto molare sorbente/acido(Ca/(Cl+S)) è stato di circa 4,3.

Di seguito si riporta la tabella relativa all' efficienza di rimozione dello zolfo (SR) e all'efficienza di rimozione del cloro (CR) determinate con la variazione delle concentrazioni tra l'ingresso e l'uscita dello stadio:

Tindech.(°C)	508
Toutdech.(°C)	476
CaO(Kg/h)	0,57
H ₂ S(ppmv)	40
HCl(ppmv)	36
SR%	84
CR%	66

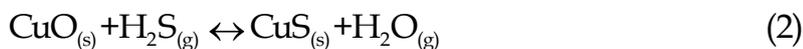
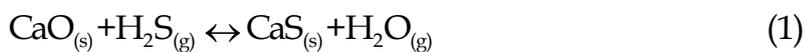
Tabella 2: Efficienza di rimozione delle specie acide presenti nel syngas

A valle della fase di desolforazione e dechlorazione vi è la fase di abbattimento del particolato che avviene mediante un ciclone al fine di raccogliere le particelle aerodisperse sfruttando la loro forza di inerzia. Mediante questo sistema si riesce a raggiungere efficienze di rimozione quasi totali del particolato.

2.1 Confronto dell'efficienza di rimozione dell'H₂S mediante diversi sorbenti

Lo studio termodinamico condotto nella seconda annualità dell'AdP ha preso in considerazione il confronto tra l'utilizzo di sorbenti a maggiore efficienza di rimozione rispetto all'ossido di calcio (Allegato 3) per ciò che concerne l'abbattimento dell'acido solfidrico.

Di seguito si riportano le reazioni prese in esame al fine di effettuare il confronto tra i sorbenti:



I calcoli termodinamici dimostrano che sorbenti a base di Ca non sono adatti ad alte temperature, al contrario si dimostra decisamente più efficace il CuO che sotto ogni condizione considerata sembrerebbe raggiungere contenuti di H₂S dell'ordine di 1 ppm o decimi di ppm.

E' stata considerato nello studio l'effetto della CO₂ del syngas e i connessi fenomeni di carbonatazione, i quali portano ad una diminuzione della capacità del sorbente, mentre la performance di sostanze sorbenti a base di CuO è dovuta ad un diverso meccanismo di assorbimento.

Tuttavia, il CuO è ridotto a Cu metallico dalla elevata presenza di H₂ nel syngas e, al fine di ottimizzare la purezza del gas, andrebbe investigato l'effetto della concentrazione di H₂ e della temperatura di processo.

I risultati dei calcoli di equilibrio mostrano che CuO potrebbe essere un sorbente adatto per la rimozione di H₂S, mentre l'azione di desolforazione del CaO viene limitata a causa dell'alta concentrazione di H₂O e della concentrazione di CO₂ presente nel syngas.

L'altro aspetto sempre legato al cleaning che è stato considerato nell'ambito dell'AdP 2009-2010 è legato alla presenza di tar nel gas di sintesi. Anche in tale ambito sono stati effettuati studi modellistica in ambiente ChemCAD dell'impianto Hydrosyn a letto fluidizzato internamente ricircolante.

Il modello è empirico-teorico, ovvero sono stati impiegati dati sperimentali, teorie termodinamiche e cinetiche per il suo sviluppo (Allegato 2). Il modello è organizzato in più sub-modelli al fine di essere più aderente alla architettura del reattore e ai diversi processi chimici (pirolisi, combustione, gassificazione). la camera a flusso discendente più ricca in vapore, è stata simulata da sub-unità che descrivono i processi di pirolisi della biomassa e di gassificazione del char, invece la camera a

flusso ascendente più ricca in ossigeno è stata simulata da una sub-unità che simula la combustione del char. Altre sub-unità sono state utilizzate per simulare il free-board.

Complessivamente lo schema adottato per suddividere l'impianto Hydrosin in sub-unità è il seguente:

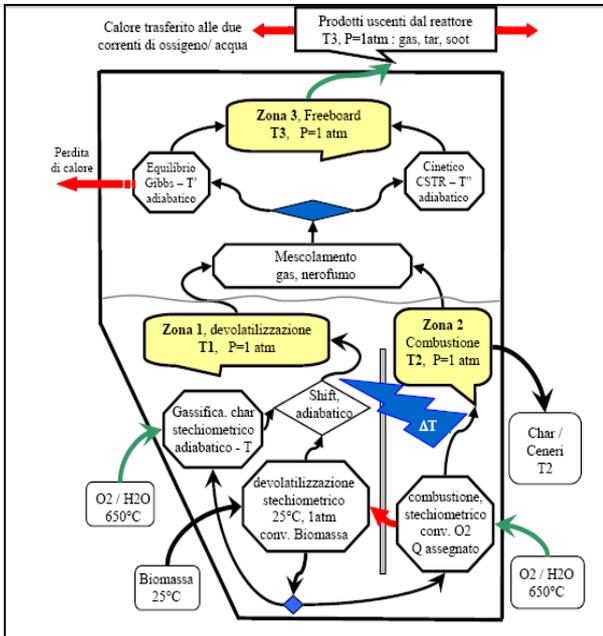


Figura 1: Schematizzazione dell'impianto Hydrosin

Sono state utilizzate, in prima approssimazione, leggi cinetiche tradizionali del primo ordine per le reazioni di formazione dei TAR simulati attraverso appositi reattori di formazione per poter descrivere il noto trend della diminuzione dei tar all'aumentare della temperatura dovranno essere caratterizzati da energie di attivazione virtuali negative, mantenendo la stesura del modello semplice e funzionale. Basteranno quindi almeno due serie di dati sperimentali a temperature diverse per poter determinare i parametri cinetici e rendere il modello predittivo per un particolare processo di gassificazione in questa tipologia del reattore.

Una soluzione apparentemente interessante ma alquanto inconveniente, per evitare di ricorrere ai reattori cinetici di formazione (reazioni di formazione), è quella di sostituirli con reattori cinetici di consumo tar con energie di attivazione positive che ancora conservano la capacità di fare previsioni in termini di temperature e tempi di residenza, ma ciò richiede di includere la formazione dei tar nelle zone di devolatilizzazione e/o di combustione nei reattori stechiometrici di decomposizione biomassa e/o di gassificazione char oppure direttamente nel freeboard. Tale soluzione è sempre realizzabile grazie alla struttura modulare del modello, ma rende il modello rigido e vincolato ad avere un numero limitato di specie rappresentative del tar, con ciascuna loro produzione iniziale a priori fissata.

La modellizzazione di scambio termico effettuata in termini di salto minimo della temperatura può ottenere la sua verifica ed il suo grado di approssimazione, dalla costruzione di un modello fluido dinamico a parametri distribuiti condotto in regime stazionario del letto fluidizzato circolante che tenga in conto dell'inerzia termica della sabbia, della geometria del gassificatore e dell'entità della circolazione.

Il risultato complessivo della modellazione numerica rappresenta la possibilità di poter prevedere la quantità e la tipologia del gas, del residuo solido, dei tar in ciascuna condizione di processo per il doppio letto fluido ricircolante Hydrosyn imponendo alcune implementazioni al codice di simulazione come di seguito descritto:

- Rendere le rese in char, tar e metano dipendenti dalle condizioni operative oltre dalle portate degli agenti gassificanti;
- l'approccio all'equilibrio della composizione di syngas dipendenti dalla temperatura e dai tempi di residenza nel reattore;
- Collegamento diretto con la tipologia del reattore a letto interconnesso circolante;
- l'influenza sul processo di gassificazione della pezzatura della biomassa alimentata;
- considerazione del char come un generico composto di C, H e O, anziché carbonio puro;
- considerazione dei tar, per includere senza limiti le specie desiderate con rese indipendenti ed non più limitati ad una singola specie chiave: naftalene;

Le basi fondamentali del modello sviluppato si appoggiano su un numero ristretto di parametri pari a quattro, cercando di riprendere tutti i processi fondamentali che avvengono all'interno del gassificatore, è stato privilegiato una modellizzazione modulare, suddividendo in un numero minimo di tre zone il gassificatore tale da permettere il loro miglioramento indipendente. Sono stati utilizzati, in linea con la geometria del gassificatore, strumenti termodinamici e cinetici nonché di calcolo numerico implementati tutti nel simulatore di chemcad(Allegato 1).

Di seguito saranno riportati i principali risultati ottenuti dalle simulazioni numeriche predittivi del comportamento del gassificatore in diverse condizioni di processo:

2.1.1 Effetto del rapporto ponderale di Biomassa def inviata al reattore di devolatilizzazione A e la Biomassa def totale alimentata - Effetto di Pezzatura

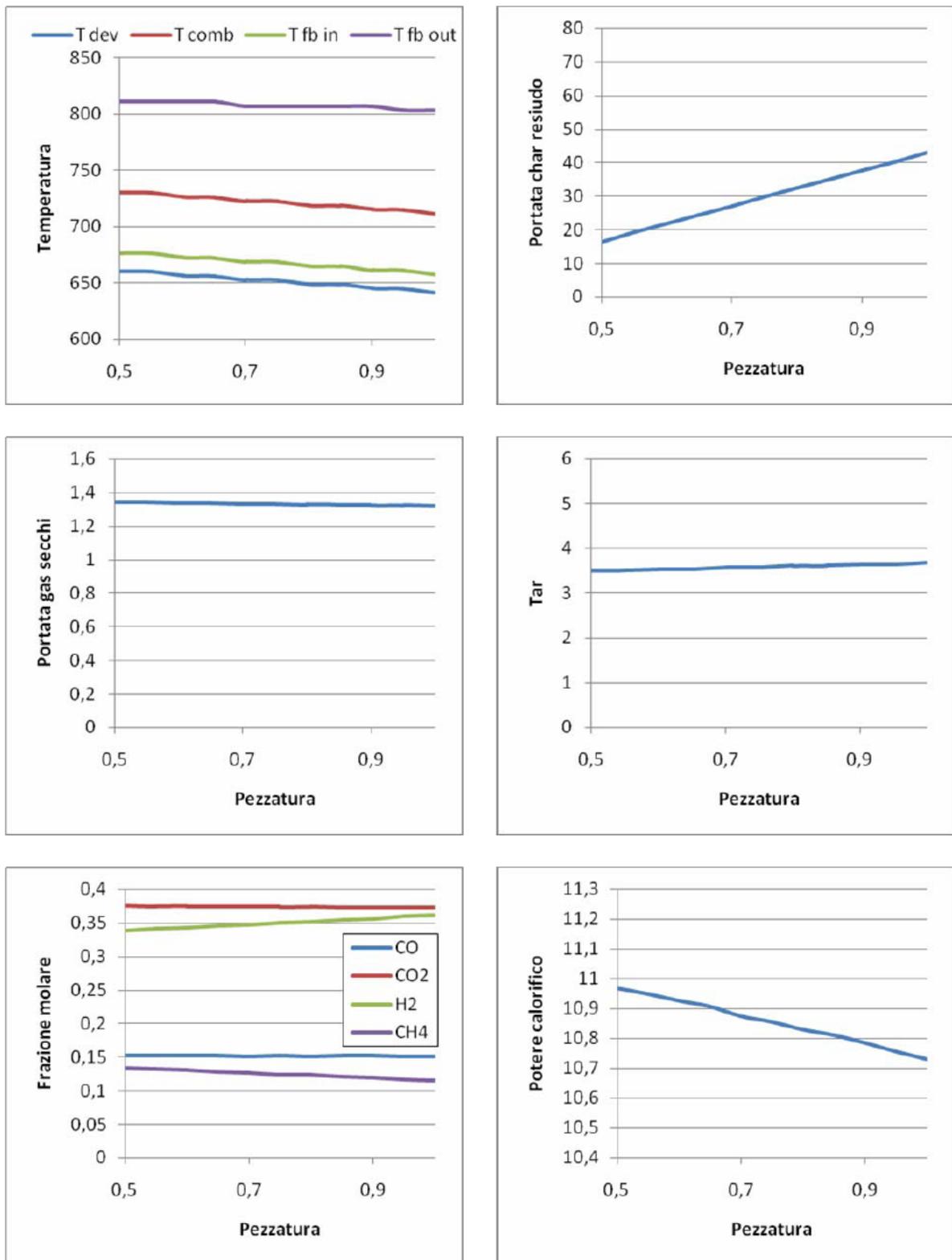


Figura 2: Risultati di simulazioni numeriche in ambiente Chemcad-Effetto della pezzatura

2.1.2 Effetto del rapporto ponderale di char residuo inviato alla zona di combustione e di char residuo totale prodotto dalla devolatilizzazione - Effetto di Intensità di circolazione

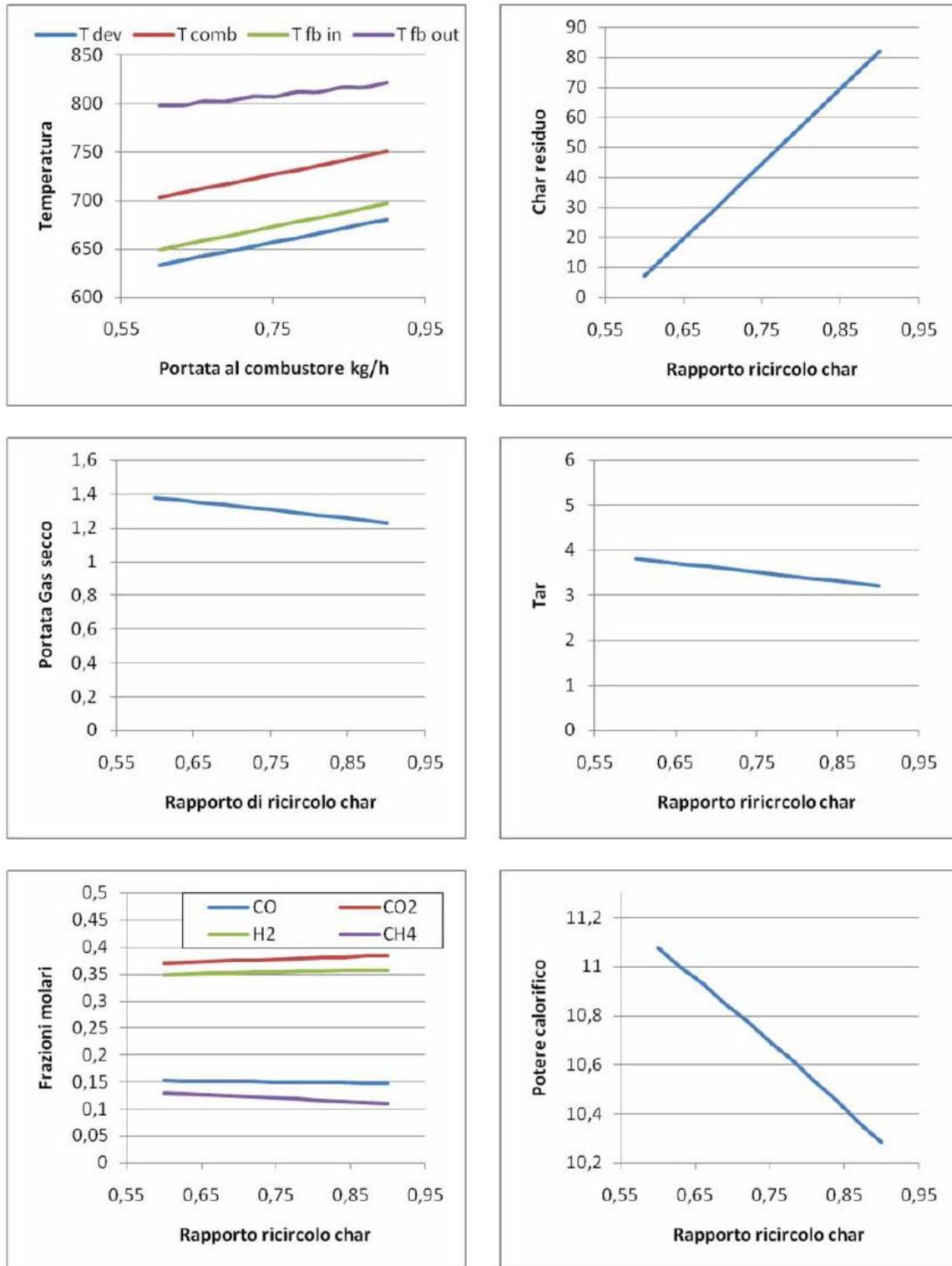


Figura 3: Risultati di simulazioni numeriche in ambiente Chemcad-Effetto dell'intensità di circolazione

2.1.3 Effetto dell'approccio nel reattore di equilibrio water-shift nel freeboard

E' stata effettuata una simulazione per valutare l'effetto del parametro "approach" e cercare di riprendere la composizione del dry gas simili a quelle ottenibili mediante l'impianto di gassificazione Hydrosin(Allegato 2).

Sono stati utilizzati la temperatura riportata nel freebord, la stessa composizione per la biomassa e le stesse portate degli agenti gassificanti vapore d'acqua ed ossigeno espresse relativamente dai rapporti steam/biomass e equivalence ratio.

Non è stato possibile definire chiaramente la quantità di vapore alimentata in quanto il rapporto non specifica se si tratta di biomassa tal quale, dry o daf.

Di fatto utilizzando il rapporto su base daf il bilancio di elementi non può essere soddisfatto, ciò è naturalmente attribuibile alla composizione di gas ottenuta per misura diretta, pertanto soggetta ad inevitabili errori sperimentali. In particolare, riducendo il valore dell'ossigeno del 10% si riesce a chiudere soddisfacentemente il bilancio elementare di tutti i componenti, permettendo è possibile eseguire una simulazione rigorosa in chemcad utilizzando questo nuovo valore di portata.

Dai risultati della simulazione si ottengono in corrispondenza della temperatura di freeboard riportata nel lavoro ed impostata al modello, delle perdite di calore pari al 4,5% del potere calorifico della biomassa daf alimentata.

Variando l'approach nel reattore di equilibrio a parità della temperatura del freeboard si sono calcolati le composizioni di dry gas e riportati per il confronto nelle figure seguenti.

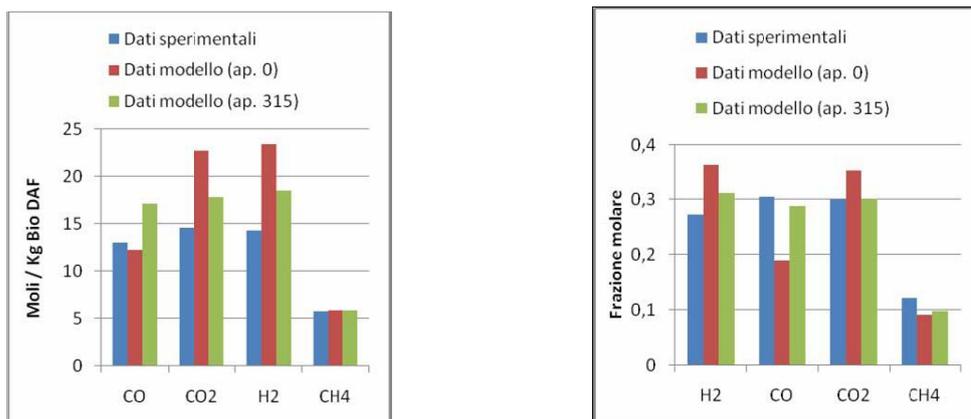


Figura 4: Confronto modello-sperimentale per i singoli costituenti la fase gassosa

2.1.4 Effetto del rapporto ponderale di Ossigeno/Biomassa daf

Il parametro in questione è variato tra un limite inferiore pari a 0,27 KgO₂/KgBiomassa daf , valore minimo per ottenere nelle due camere una temperatura che garantisca il corretto funzionamento del letto, ed un limite superiore pari a 0.4, valore a cui si ottiene il valore minimo accettabile di char residuo.

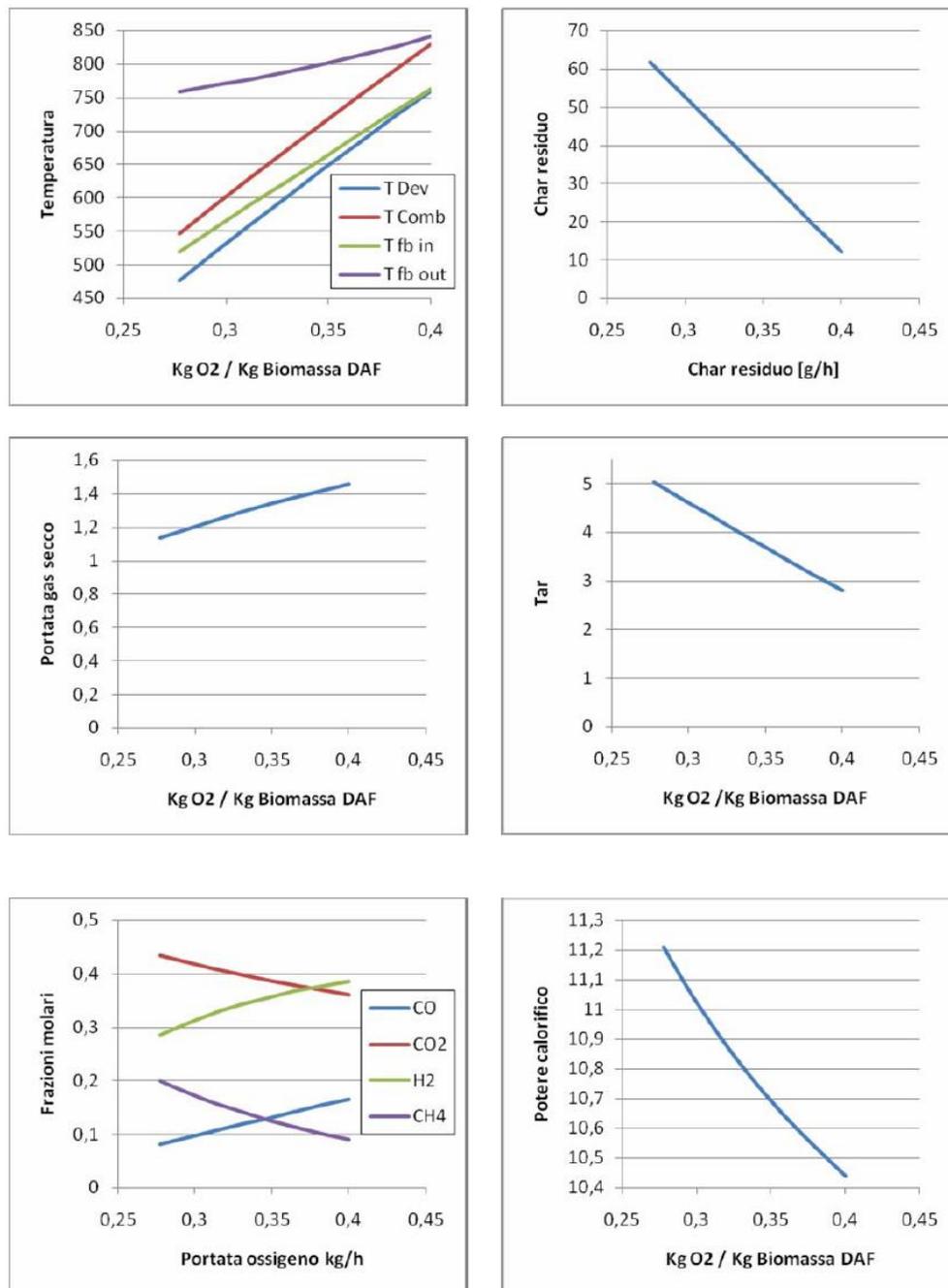


Figura 5: Risultati di simulazioni numeriche in ambiente Chemcad-Effetto del rapporto Ossigeno/Biomassa

2.1.5 Effetto del rapporto ponderale di vapore d'acqua/Biomassa daf

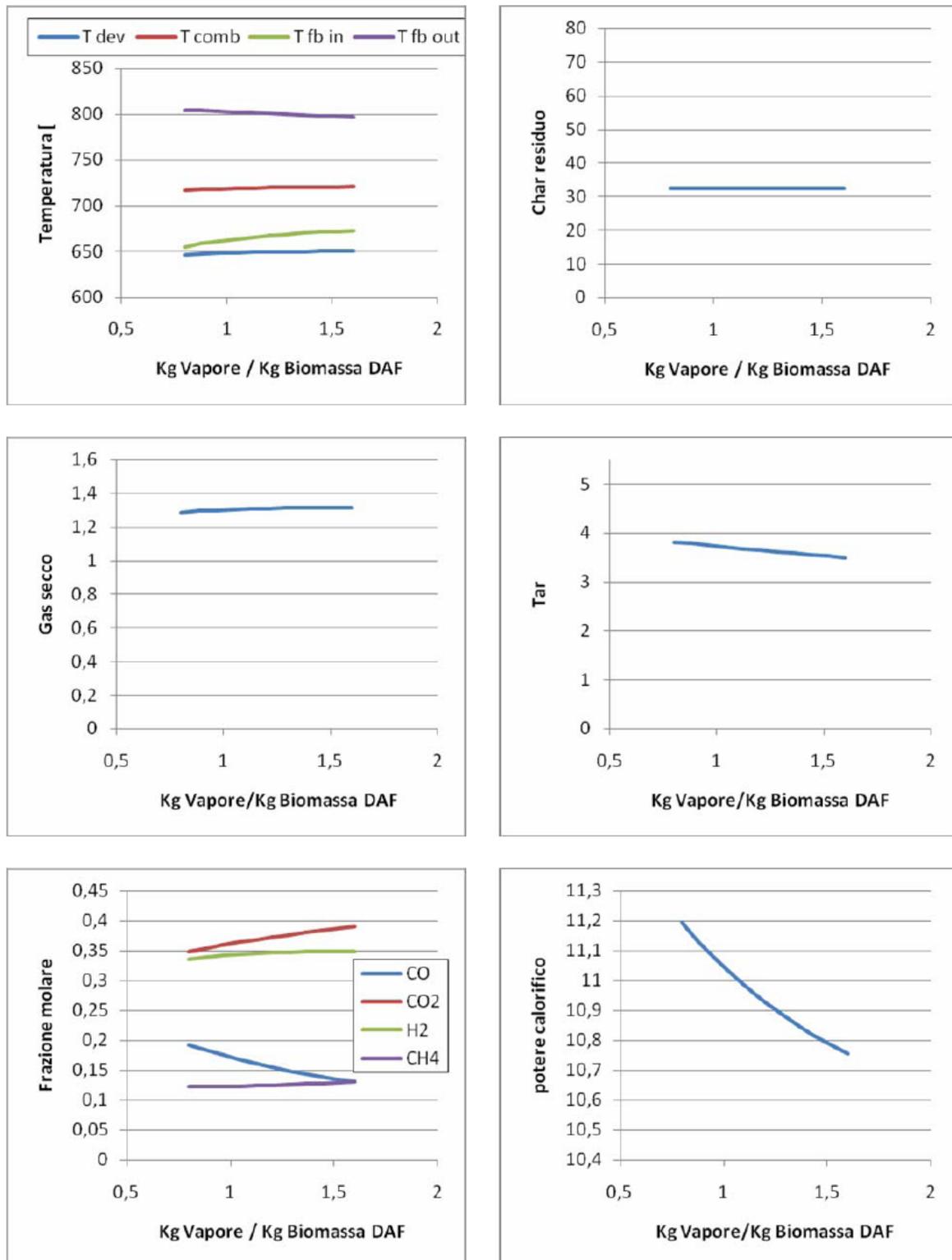


Figura 6: Risultati di simulazioni numeriche in ambiente Chemcad-Effetto del rapporto Vapore/Biomassa

2.1.6 Effetto della potenza termica persa dal gassificatore

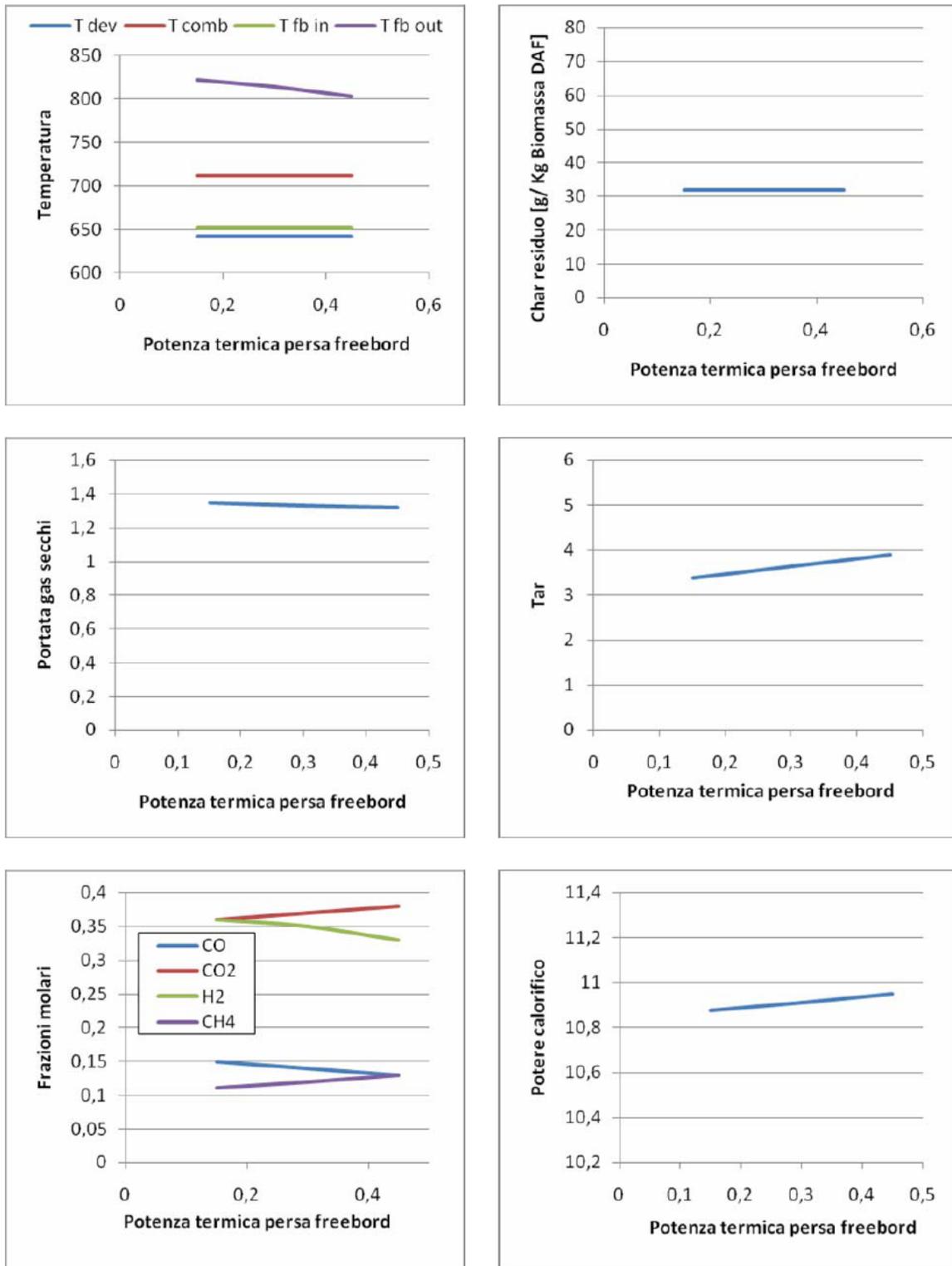


Figura 7: Risultati di simulazioni numeriche in ambiente Chemcad-Effetto delle perdite termiche

2.1.7 Effetto del rapporto ponderale di una miscela di ossigeno e vapore d'acqua e la Biomassa daf

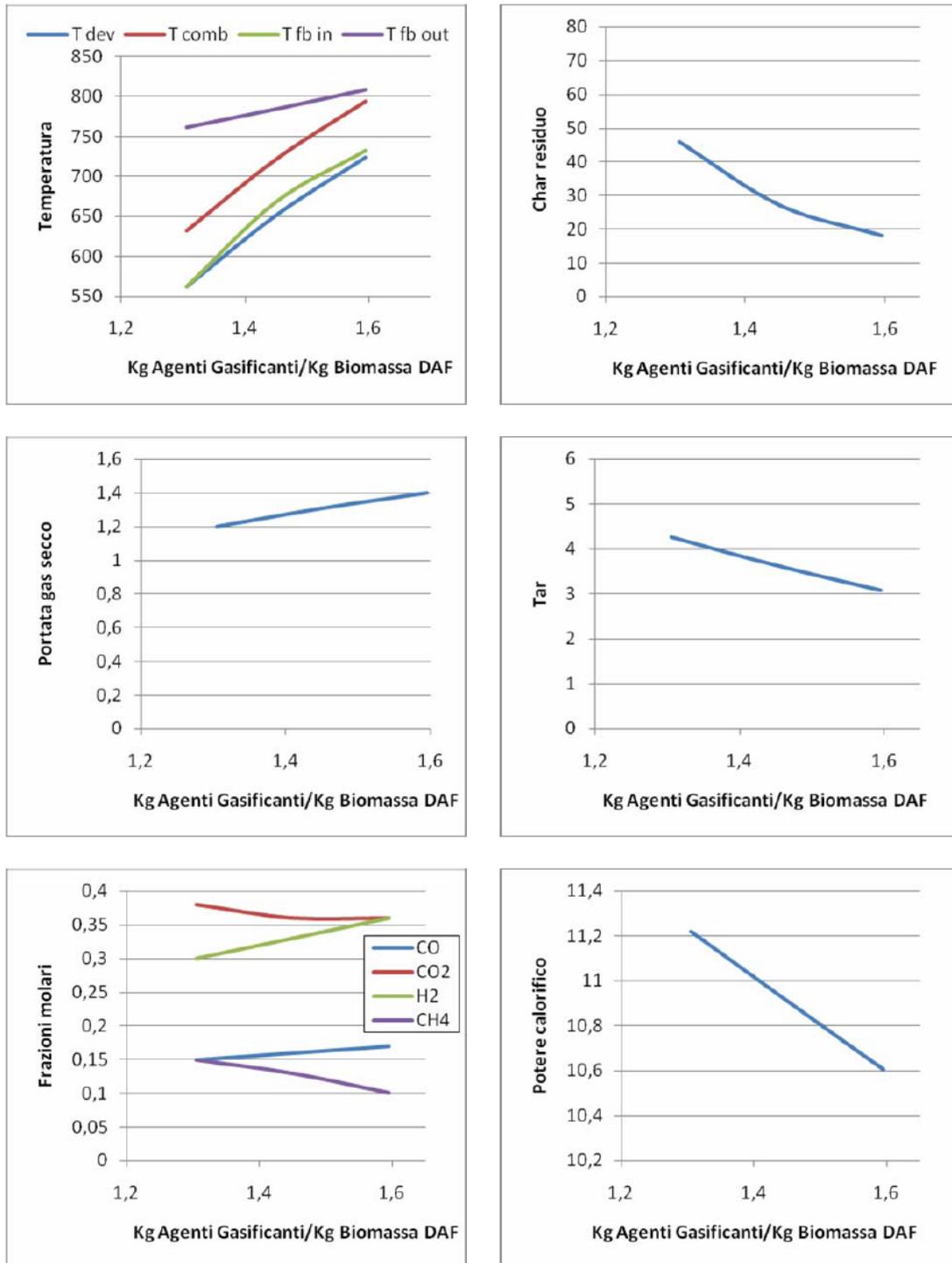


Figura 8: Risultati di simulazioni numeriche in ambiente Chemcad-Effetto del rapporto (Vapore+Ossigeno)/Biomassa

2.3 Metodi ad Assorbimento chimico della anidride carbonica e acido solfidrico ONE-STEP

Il syngas che si produce nel trattamento di gassificazione di biomasse può contenere percentuali variabili di idrogeno solforato e di altri composti volatili, in dipendenza dal tipo di processo adottato, dalla tipologia di ambiente riducente, dalla riserva alcalina presente ed infine dalla composizione chimica della materia prima gassificata. Anche nelle migliori condizioni di esercizio, la quantità di idrogeno solforato, che rappresenta il componente guida per il dimensionamento degli impianti di trattamento, pone problemi di corrosione, di cattivi odori e di danneggiamento di processi catalitici, è presente generalmente al di sopra dei limiti consentiti per una corretta alimentazione dei dispositivi di conversione energetica (motori, celle a combustibile, ecc.).

Nel caso particolare di syngas da gassificazione di biomassa, è noto che la sua composizione può variare frequentemente in funzione dei più svariati fattori.

Per tale motivo occorre operare con impianti di trattamento che possano offrire alte prestazioni, una qualità costante ed una notevole riserva di potenzialità depurativa.

La eliminazione dell'idrogeno solforato dai gas è stato affrontato già da molti anni dall'industria chimica: i metodi adottati sono molti e differiscono tra loro in relazione alla quantità di H₂S presente, alla composizione chimica della miscela di gas da trattare ed al grado di abbattimento che si vuole raggiungere.

I sistemi generalmente adottati sono quelli del lavaggio con soluzione reattive ossidanti o con acqua (processi ad assorbimento liquido) oppure con trattamenti a secco utilizzando masse solide costituite da ossidi di ferro provenienti da scarti minerali più o meno rielaborati (masse LUX e masse LAMING).

L'efficienza delle masse tradizionali, sopra citate, è piuttosto bassa e raramente supera il 15÷20% del peso della massa adsorbente. In questi casi si richiedono velocità spaziali molto basse e quindi grandi volumi di processo. Inoltre la efficienza delle masse tradizionali risulta molto spesso, dopo la rigenerazione, ridotta di circa il 70% dell'attività iniziale e tali masse vanno generalmente eliminate dopo un certo numero di cicli.

I risultati sperimentali dimostrano che i processi a base di alcanolammine (MEA, monoetanolammina; TEA trietanolammina) e/o di carbonato di potassio (K₂CO₃), sono molto efficienti ed economicamente convenienti per grandi portate, anche se presentano problemi relativi alle efficienze delle masse solide. Le cause del crollo di efficienza delle masse solide sono attribuibili, oltre alla formazione di microcristalli di solfuri sulla superficie del solido adsorbente, alla presenza di alcuni particolari composti presenti nel syngas.

Si tenga inoltre presente che l'affermare che nel syngas è presente solo H₂S è una esemplificazione. In effetti lo zolfo può essere presente anche come mercaptani e disolfuri organici. Ed anche come acidi polisolfidrici (polisolfani) la cui chimica e reattività è ancora poco studiata.

Inoltre, la notevole stabilità dell'H₂S ($\Delta G^\circ = -33\text{kJ /mole}$) esclude l'impiego di qualsiasi metodo di eliminazione per decomposizione termica compatibile con la miscela in cui si trova.

Lo stadio di abbattimento congiunto della anidride carbonica e dell'acido solfidrico viene a valle di un lavaggio basico al fine di abbattere completamente l'acido cloridrico e di ridurre le concentrazioni di acido solfidrico in uscita da tale stadio. L'acido cloridrico viene abbattuto totalmente mediante lavaggio con NaOH in quanto essendo acido forte, la sua costante acida di dissociazione è superiore a 10000, pertanto completamente separata in H⁺ e Cl⁻ in soluzione acquosa. Differente è invece il caso dell'acido solfidrico, che è un acido debole le cui costanti di dissociazione acida sono rispettivamente K₁: $9,6 \cdot 10^{-8}$ e K₂: $1,3 \cdot 10^{-14}$ e quindi risulta molto più complicato il processo di rimozione/neutralizzazione dalla corrente gassosa.

La sezione successiva, oggetto del presente documento, ossia la rimozione congiunta di acido solfidrico[1] e anidride carbonica[2] mediante un processo di assorbimento chimico *one step* in un unico stadio di "clean-up" mediante opportune miscele di ammine allo scopo di rimuovere entrambe le sostanze che inficiano la qualità del syngas da gasificazione.

La sezione di clean-up dovrà avere la funzione di neutralizzare l'acido solfidrico che si forma a causa della presenza di zolfo contenuto nelle biomasse e dell'ambiente riducente di reazione, e di ridurre il quantitativo di anidride carbonica allo scopo di renderla idonea come corrente anodica da alimentare alla cella a combustibile a carbonati fusi (MCFC)[3].

Il processo di rimozione che si intende sviluppare è costituito da uno stadio di assorbimento in soluzione acquosa si intende utilizzare miscele di metildietanolammina (MDEA), metanolammina (MEA), trietanolammina (TEA) il tutto additivato con piperazina. Questa miscela reagente dovrà essere in grado di massimizzare l'efficienza di rimozione, infatti alcune di tali ammine risultano efficaci sia nei confronti di CO₂ che di H₂S, mentre altre sono maggiormente selettive verso una delle specie da rimuovere.

L'utilizzo di metildietanolammina presenta una affinità molto più debole nei confronti della CO₂, pertanto sarà necessario utilizzare opportuni additivi come la piperazina o in alternativa utilizzando miscele di etanolammine in aggiunta alla MDEA.

Il principale obiettivo della presente proposta progettuale è quello di valutare le selettività in termini di rimozione dell'acido solfidrico e dell'anidride carbonica al variare delle principali condizioni operative e delle diverse miscele di ammine impiegate.

In tale ambito sarà opportuno effettuare valutazione circa l'applicabilità del processo in merito ai principali problemi tecnologici legati alla presenza di schiume (accumulo nella soluzione assorbente di idrocarburi leggeri) e a fenomeni di corrosione.

[1] Modelling selective H₂S absorption and desorption in an aqueous MDEA-solution using a rate-based non-equilibrium approach - Markus Bolhàr-Nordenkamp¹, Anton Friedl¹, Ulrich Koss², Thomas Tork²

[2] Removal of carbon dioxide by absorption in mixed amines: modelling of absorption in aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA solutions Chemical Engineering Science 56 (2001) 6217–6224

B. P. Mandal³, M. Guha⁴, A. K. Biswas⁴, S. S. Bandyopadhyay³;

[3] Red soil as a regenerable sorbent for high temperature removal of hydrogen sulfide from coal gas
Tzu-Hsing Ko⁵, Hsin Chub⁵, Hsiao-Ping Lin⁶, Ching-Yu Peng⁷ Chemical Engineering Science 56 (2001) 6217–6224

1 Separation Science Laboratory, Cryogenic Engineering Centre, Indian Institute of Technology, Kharagpur 721302, India

2 Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology, Kharagpur 721302, India

3 Separation Science Laboratory, Cryogenic Engineering Centre, Indian Institute of Technology, Kharagpur 721302, India

4 Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology, Kharagpur 721302, India

5 Department of Leisure and Management, Kao Fong College, 38 Hsin Hsing Road, Chang Ji Hsiang, Pingtung 908, Taiwan

6 Department of Environmental Engineering, National Cheng Kung University, 1 University Road, Tainan 701, Taiwan

7 Energy & Resources Laboratories, Industrial Technology Research Institute 195, Section 4, Chung Hsing Road, Hsinchu 310, Taiwan

2.3.1 Rimozione di acido solfidrico e anidride carbonica one step: Aspetti Termodinamici e Cinetici

L'assorbimento con reazione può essere trattato come un processo di trasferimento di massa e di energia tra le fasi a contatto in ogni sezione della colonna.

La presenza di reazioni chimiche, aumenta la complessità del sistema per quanto riguarda l'equilibrio gas-liquido, nonché il trasferimento di massa.

Un diagramma schematico di una fase di non equilibrio è indicata nella fig. 1:

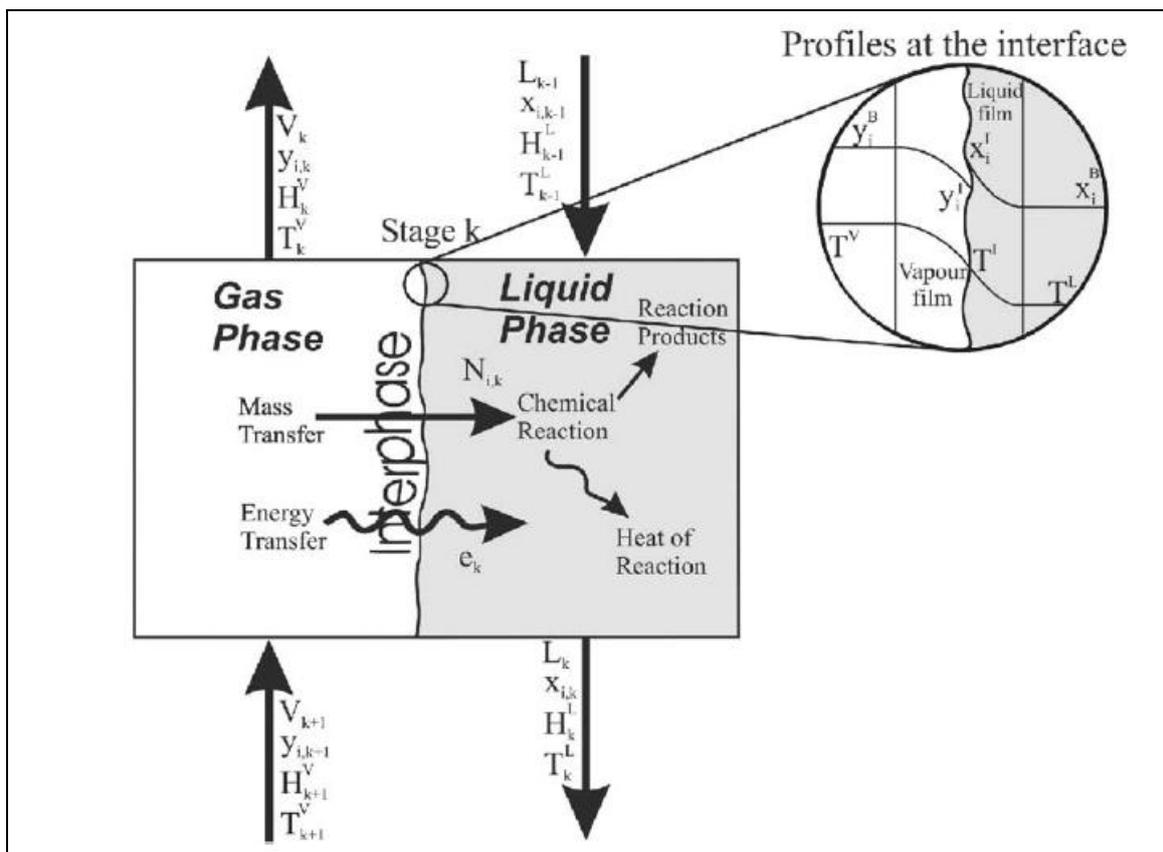


Figura 9: Interfase gas-liquido secondo la teoria dei 2 film

I flussi di gas e liquido sono a contatto attraverso lo strato sottile di film sottile scambio di massa e di energia attraverso la loro interfaccia comune, rappresentata nel grafico dalla linea verticale ondulata. In tale ipotesi, il flusso interfase è calcolato utilizzando la teoria dei due film, supponendo che la resistenza al trasferimento di massa è unicamente da inficiare agli spessori dei film sottili, lato gas e lato liquido, mentre il bulk si trova a concentrazione costante.

Di seguito si riportano equazioni di trasporto per il trasferimento di massa e di energia attraverso il film d'interfaccia tra la fase liquida e quella gassosa:

$$\begin{aligned}\hat{N}_{i,k} &= y_{i,k+1}V_{k+1} - y_{i,k}V_k = a_{\text{int},k}N_{i,k}^V \\ &= a_{\text{int},k} \left(\underbrace{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n-1} k_{ij,k}^V (y_{j,k}^V - y_{j,k}^I)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{y_{i,k}^V N_{t,k}^V}_{\text{Convection}} \right) \\ &= a_{\text{int},k} N_{i,k}^L = a_{\text{int},k} \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n-1} k_{ij,k}^L (x_{j,k}^I - x_{j,k}^L) + x_{i,k}^L N_{t,k}^L \right), \\ &\text{with } i = 1, 2, \dots, n-1; \quad k = 1, 2, \dots, m\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}E_k &= H_{k+1}V_{k+1} - H_kV_k \\ &= a_{\text{int},k} \left(\underbrace{\sum_{i=1}^n N_{i,k}^V \bar{H}_{i,k}^V}_{\text{Convection}} + \underbrace{h_k^V (T_k^V - T_k^I)}_{\text{Conduction}} \right) \\ &= a_{\text{int},k} \left(\sum_{i=1}^n N_{i,k}^L \bar{H}_{i,k}^L + h_k^L (T_k^I - T_k^L) \right), \\ &\text{with } k = 1, 2, \dots, m\end{aligned}$$

In tali equazioni di bilancio, è utilizzata la legge di Henry per calcolare la mole frazioni $x_{i,k}$ e $y_{i,k}$ a liquido-vapore:

$$H_{i,k} = \frac{y_{i,k}^I}{x_{i,k}^I}$$

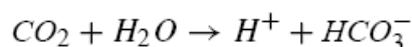
Tra le reazioni possibili l'acido solfidrico, l'anidride carbonica e la miscela di ammine additivate, alcune sono abbastanza veloce da poter assumere che le specie chimiche sono in equilibrio nella fase liquida, mentre altre sono controllate della cinetica di reazione. Per le reazioni in cui la cinetica di reazione è molto più veloce del trasferimento di massa nella fase di trasporto, le reazioni chimiche possono essere modellate utilizzando le costanti di equilibrio. Negli altri casi in cui la cinetica di reazione rappresenta lo stadio lento del processo bisognerà introdurre la cinetica nei calcoli di bilancio in transitorio.

Una panoramica su queste reazioni sono riportati nella tabella 3:

	Reaction
I	$H_2S + MDEA \rightleftharpoons MDEAH^+ + HS^-$
II	$HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons H_2O + CO_3^{2-}$
III	$MDEA + H_2O \rightleftharpoons OH^- + MDEAH^+$
IV	$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
V	$MDEA^+ + H_2O \rightleftharpoons MDEA + H_3O^+$
VI	$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+$

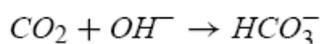
Tabella 3: Reazioni di equilibrio tra la miscela di ammine e l'acido solfidrico-anidride carbonica

La prima reazione da considerare è l'idratazione di CO₂:



Questa reazione è molto lenta e può essere trascurata.

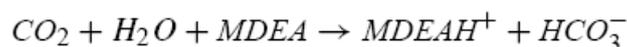
La seconda reazione è quella di formazione dello ione bicarbonato:



Questa reazione è veloce e può aumentare anche il trasferimento di massa quando la concentrazione di ioni idrossile è bassa avendo effetti significativi sulla velocità di reazione.

La cinetica delle reazioni è stata misurata dal Pinsent - Augsten i quali hanno dimostrato nel suo lavoro il ruolo dominante di questa reazione tra la CO₂ con OH⁻ a valori di pH superiori a 8.

La miscela di ammine agiscono come catalizzatori basici per l'idrolisi di bicarbonato di CO₂ come mostrato nella reazione che segue:



Questo meccanismo implica che alcanolamine terziaria, ad esempio come MDEA, non reagiscono direttamente con emissioni di CO₂.

Nel desorbitore vengono fatte le stesse ipotesi solo che le condizioni operative fanni si' che le reazioni sono spostate nella direzione opposta.

2.3.2 Risultati sperimentali e conferma modellistica

In tale paragrafo saranno discussi i risultati modellistico/sperimentali testati su di uno stabilimento industriale in Germania, costruito da Lurgi. Le condizioni operative sono mostrate nelle tabelle 4-5, e tali condizioni sono state utilizzate per le simulazioni numeriche:

Characteristics	Refinery Germany	
	Absorber	Desorber
Column diameter (m)	0.9	1.7
Packing height (m)	3.789/5.486	12
Backwash trays (stages)	–	1–3
Packing	Mellapak 250 X	Pall metal 35 mm, Stage: 4–19
Number of segments/stages	20	20

Tabella 4: Caratteristiche dell'assorbitore e del desorbitore

Parameter	Refinery Germany	
	Absorber	Desorber
Inlet gas flow rate (kmol/h)	110–140	–
Inlet liquid flow rate (kmol/h)	–	1718–2170
Inlet L/G ratio (–)	3.52	–
Inlet gas temperature (°C)	40.6–41.3	–
Inlet liquid temperature (°C)	25	112.9–115.1
Inlet gas loading H ₂ S (vol ppm)	8000–10 000	–
Inlet gas loading CO ₂ (vol.%)	2.8–3.8	–
MDEA concentration (wt.%)	~50	~50
Inlet liquid H ₂ S loading (mol/mol amine)	0.0054	0.0895–0.179
Inlet liquid CO ₂ loading (mol/mol amine)	0.00016	0.0006–0.01522
Pressure (bar)	1.1	2.24–2.26

Tabella 5: Tipiche condizioni operative per l'impianto di raffineria tedesca

Partendo dai parametri operativi su scala industriale, mediante software commerciale è possibile modellare il funzionamento dell'assorbitore/desorbitore.

Il modello di non-equilibrio, anche se sviluppato e testato su una colonna da laboratorio mostra ottimi risultati sotto il profilo industriale di assorbimento.

Nella fig. 10 sono confrontati i valori ottenuti da software commerciali con quelli misurati nella sezione di uscita dell'impianto in diverse sezioni della colonna di assorbimento

La differenza tra l'assorbimento di H₂S e le emissioni di CO₂ può essere visto chiaramente, infatti la CO₂, ha una solubilità in acqua che è circa ¼ di quella dell'acido solfidrico, pertanto nella prima fase, infatti tutti i risultati esposti in questo lavoro mostrano una migliore pulizia del gas in caso di H₂S per tutte le misurazioni.

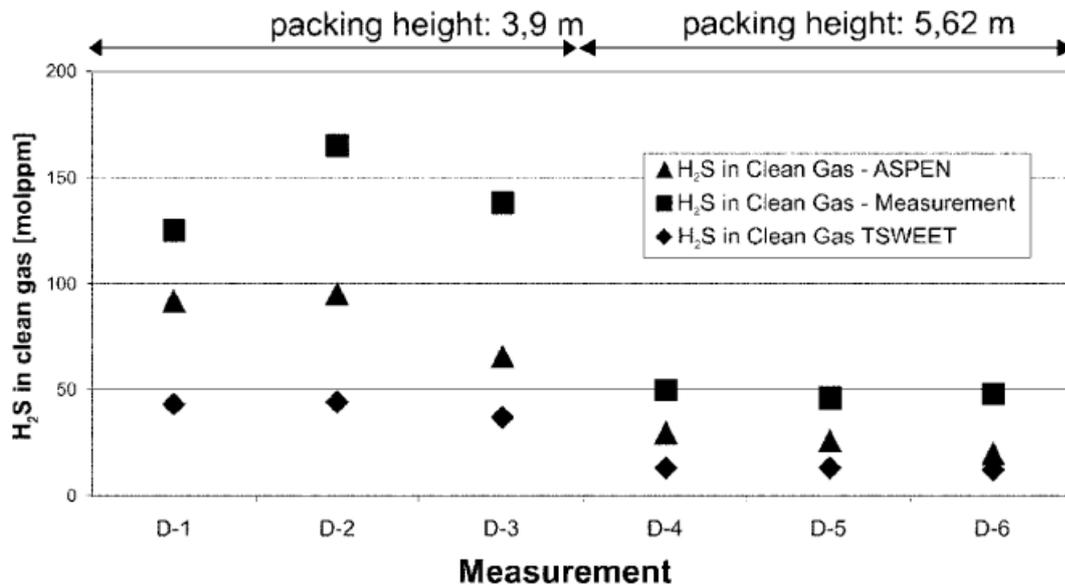


Figura 10: Comparazione tra valori sperimentali post rimozione dell'H₂S e dati ottenuti da simulazioni numeriche nelle diverse sezioni della colonna di assorbimento

In analogia alla figura 10, la fig.11 mostra la comparazione tra i dati sperimentali ed i risultati ottenuti da modellazione numerica.

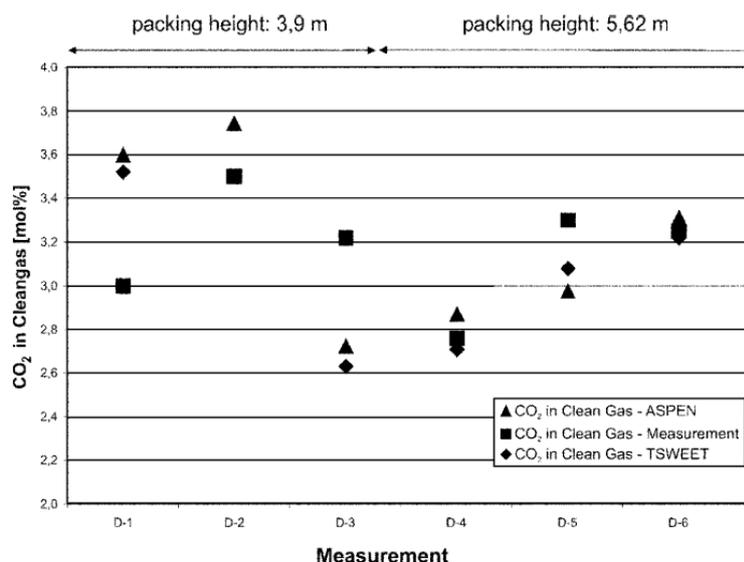


Figura 11: Comparazione tra valori sperimentali post rimozione dell'CO₂ e dati ottenuti da simulazioni numeriche nelle diverse sezioni della colonna di assorbimento

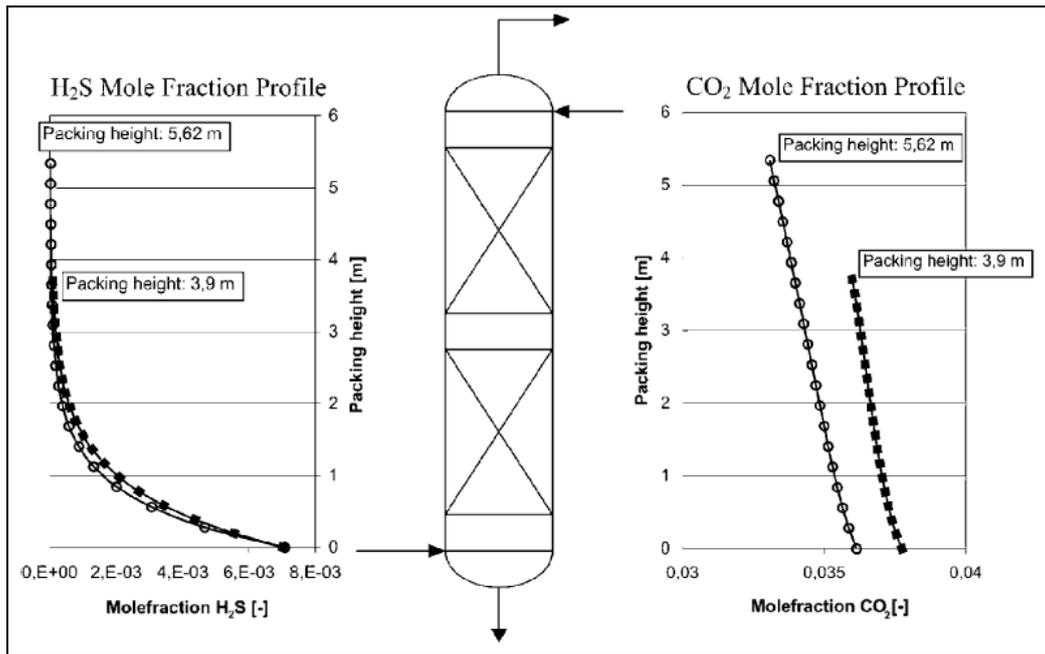


Figura 12: Confronto tra i profili di concentrazione dell'H₂S e della CO₂ in condizioni di adsorbimento

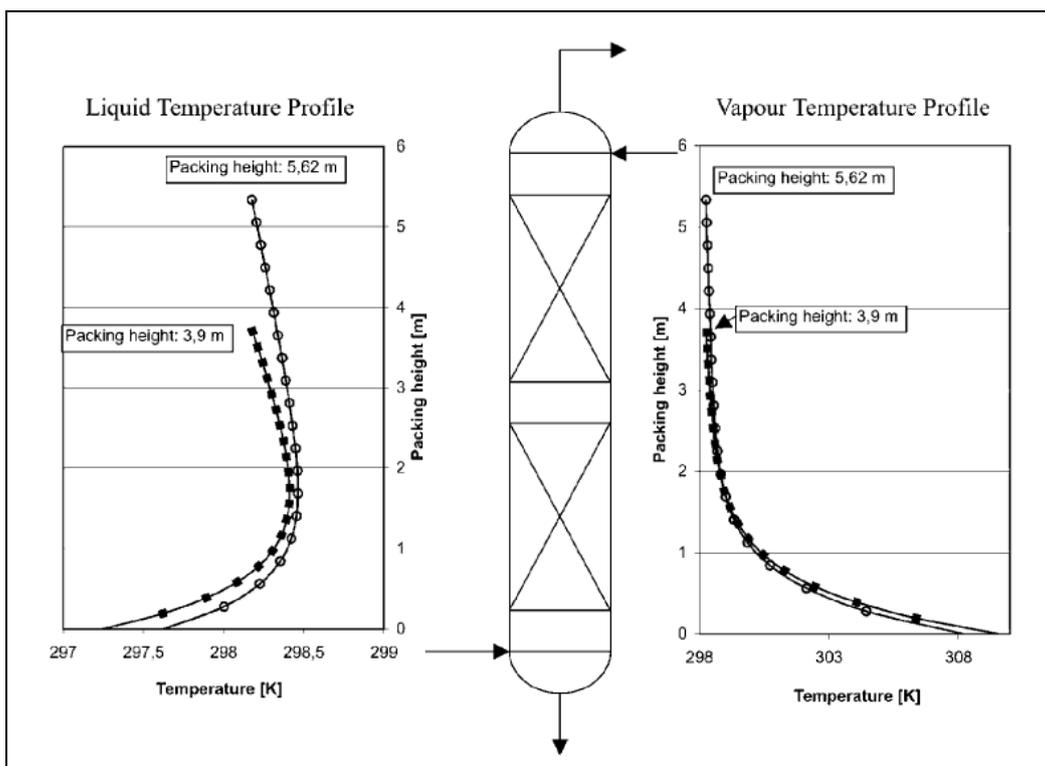


Figura 13: Profili di temperatura lato liquido e lato vapore nell'assorbitore

2.3.3 Conclusioni

Tale applicazione modellistico/sperimentale, mediante approccio numerico di pseudo stazionarietà ha portato senz'altro a risultati che meritano attenzione. Infatti, in tale lavoro partendo da una corrente di circa 200.000Nmc/h costituita essenzialmente da metano, etano e componenti in tracce costituiti da circa 5000Nmc/h di H₂S e 7000Nmc/h di CO₂ si è riuscito ad ottenere in uscita dalla torre di assorbimento valori di H₂S che non superano le 40ppm, mentre per la CO₂ si riscontra un abbattimento del 50% in termini di frazioni volumetriche.

Potrebbe risultare interessante, riprodurre tale lavoro per l'impianto Joule dimensionando opportunamente l'impianto di clean up nelle stesse ipotesi di pseudo-stazionarietà partendo da quelli che sono i risultati ottenuti in questo lavoro: riduzione del 50% della CO₂ e abbattimento quasi totale dell'acido solfidrico.

In definitiva, la figure 14 mostra le concentrazioni acido solfidrico e anidride carbonica rimossi:

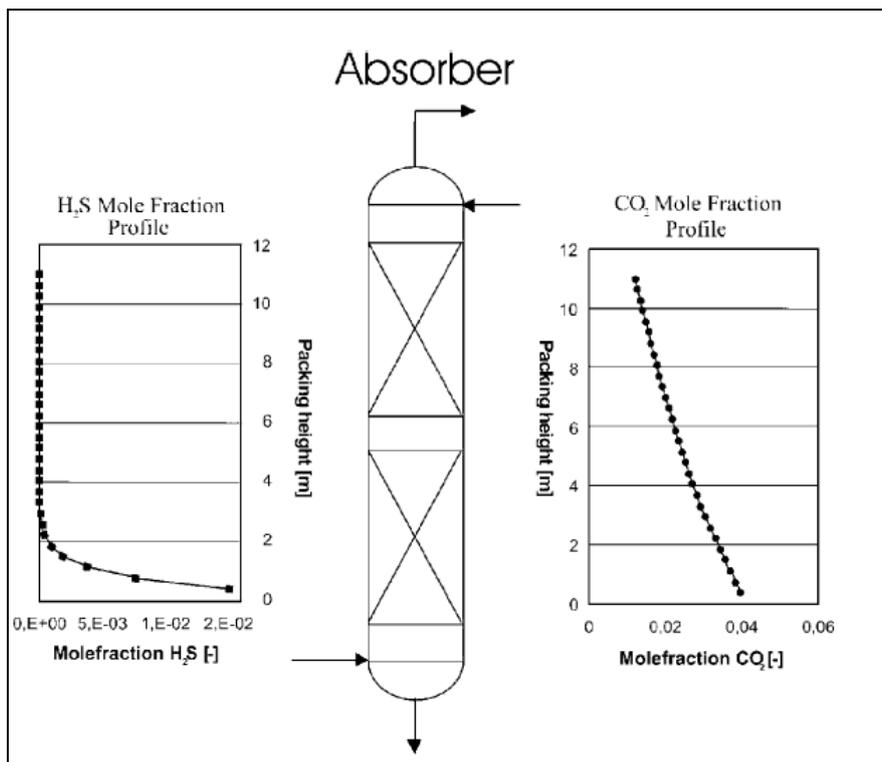


Figura 14: Profili di concentrazione di H₂S e CO₂ all'assorbitore

La figura 15 mostra l'effetto del carico elettrico al reboiler in funzione dell'altezza del letto assorbente:

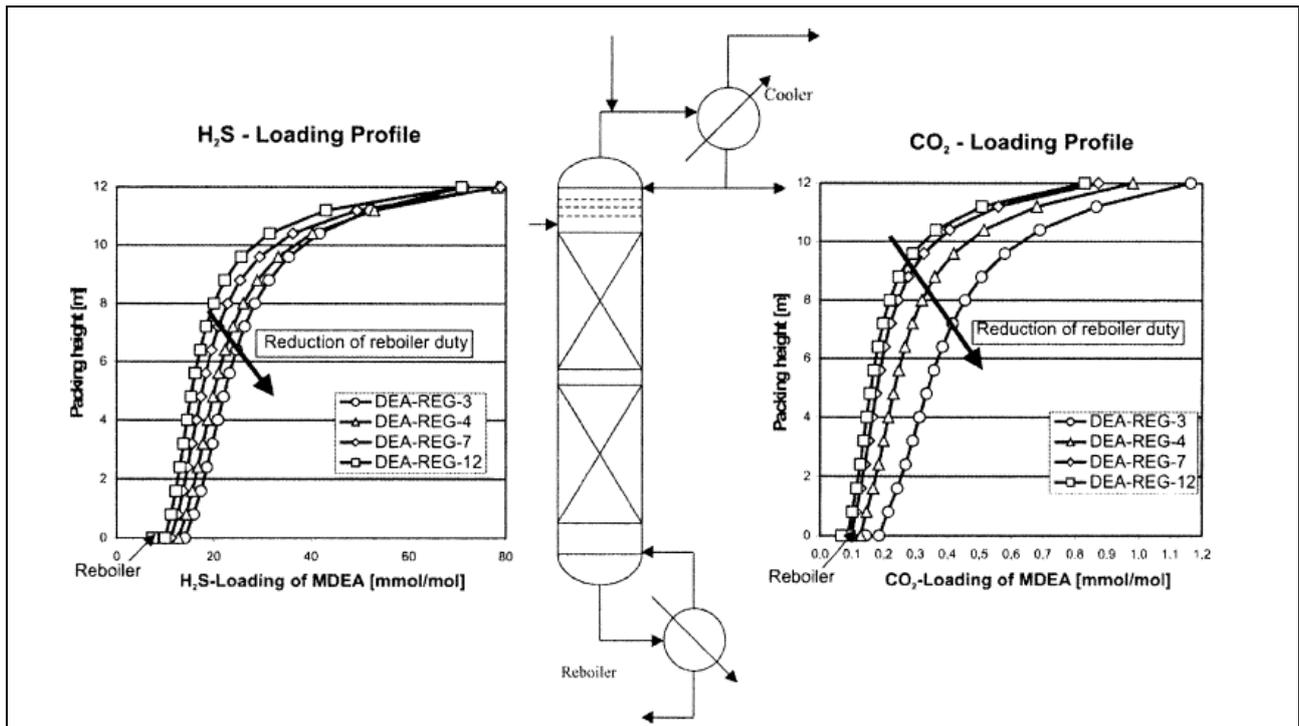


Figura 15: Profili di concentrazione di H₂S e CO₂ al reboiler

Come si può notare in figura 15, in entrambi i casi, fissata l'altezza di misura della colonna di desorbimento, al diminuire del carico al reboiler aumenta la quantità di ammina da utilizzare al processo.

Anche in questo caso si può vedere che il fenomeno del desorbimento della CO₂ risulta molto più veloce di quello per la rimozione dell'acido solfidrico.

3 MODELLO TERMODINAMICO DI FUNZIONAMENTO GASSIFICATORE DI BIOMASSE-CELLE A COMBUSTIBILE A CARBONATI FUSI

In questa sezione viene introdotto un modello di simulazione per la cella a combustibile a carbonati fusi, nell'ipotesi che venga alimentata con un gas di caratteristiche simili a quello prodotto dall'impianto di gassificazione a vapore operante presso il C. R. ENEA Trisaia. Mediante tale strumento è possibile eseguire alcune valutazioni preliminari sul consumo di gas tecnici necessari per la messa in esercizio dell'impianto, nonché sulle prestazioni della cella espresse mediante alcuni parametri caratteristici, quali, in particolare, il coefficiente di utilizzazione del combustibile e l'efficienza elettrica di cella.



Figura 16: Rendering dell'impianto con celle a carbonati fusi

La cella a combustibile oggetto dello studio è stata prodotta dalla Ansaldo Fuel Cell, è del tipo a carbonati fusi con una potenza nominale di 125 kW. In particolare sono previste due distinte aree per i gas tecnici utilizzati nel processo: in una prima area è inserito un impianto di stoccaggio e vaporizzazione di azoto, anidride carbonica ed ossigeno, mentre in una seconda area è realizzato un bunker per lo stoccaggio di idrogeno in bombole con relativa unità di decompressione. Inoltre, sarà prevista la possibilità di alimentare monossido di carbonio attraverso apposite bombole, nel caso si voglia esercire la cella a combustibile con un biogas simulato di composizione uguale a quella tipica del gas prodotto dal processo di gassificazione.

3.1 Descrizione dell'impianto con celle a combustibile

La modellazione numerica parte dalla schematizzazione dei principali macro-componenti contenuti nel vessel, in particolare:

- a) combustore catalitico;
- b) scambiatore di calore a piastre;
- c) scambiatore ausiliario ad acqua;

d) soffiante di ricircolo.

A regime lo stack opera ad una temperatura di circa 650 °C ed una pressione di 3,5 bar. Nel vessel, sono dirette dall'esterno, le linee di alimentazione catodica ed anodica. Al catodo viene inviata aria (con eventuale aggiunta di CO₂) aspirata a temperatura e pressione ambiente e successivamente compressa e riscaldata, fino a raggiungere 4 bar e 400 °C. Il pre-riscaldamento dell'aria è richiesto solo nella fase di heat up dell'impianto, mentre a regime non risulta essere necessario, grazie al ricircolo, che avviene nel vessel, della corrente in uscita dal catodo. All'anodo viene inviato il syngas da massificazione di biomasse e, dopo essere stato adeguatamente trattato dalle varie unità di purificazione, viene compresso, pre-riscaldato ed inviato nel vessel, dove la sua temperatura viene portata a circa 650 °C, grazie allo scambio di calore con i gas in uscita dal bruciatore catalitico che avviene nello scambiatore a piastre. A questo punto tale gas è adatto ad essere alimentato all'anodo.

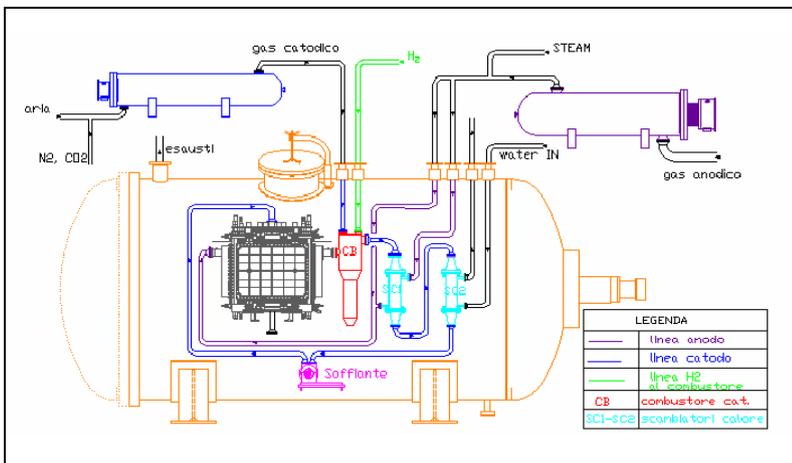


Figura 17: P&ID cella a combustibile a carbonati fusi

3.2 Modello della cella a carbonati fusi

Il modello è stato realizzato mediante il codice commerciale ChemCAD, utilizzando per ciascun componente della cella l'unità più adatta tra quelle disponibili nella libreria del software. Per l'implementazione del modello sono state adottate le ipotesi semplificative di seguito elencate:

- schematizzazione dello stack;
- regime stazionario;
- gas perfetto;
- scambio termico radiativo trascurabile;
- catodo alimentato dagli esausti del combustore catalitico.

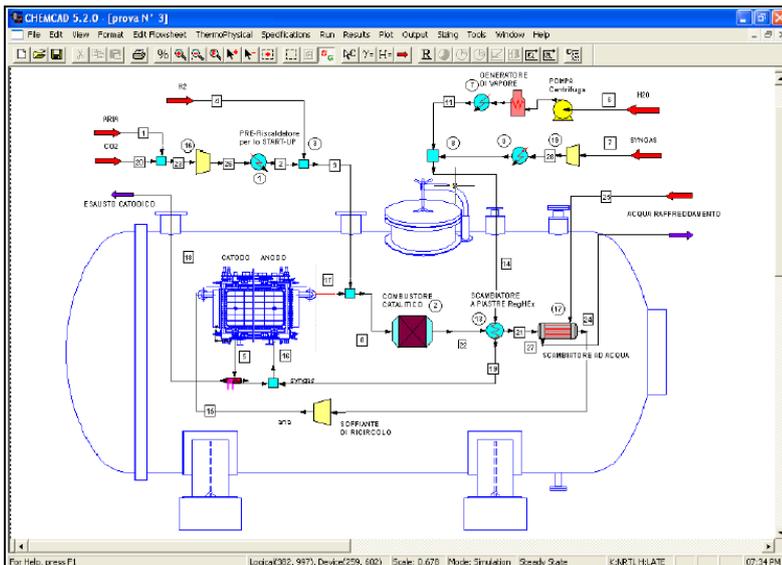


Figura 18: Flowsheet cella a combustibile a carbonati fusi

In figura 4 viene mostrato il flowsheet sviluppato per l'impianto con celle a combustibile carbonati fusi.

Il gas dopo essere stato compresso e preriscaldato, viene miscelato con il vapore tramite un'unità mixer ed il flusso risultante viene fatto passare attraverso uno scambiatore di calore, da cui, raggiunta una opportuna temperatura, può essere inviato all'anodo. In tale elettrodo avviene la reazione di ossidazione dell'idrogeno e la reazione di shift del monossido di carbonio. I gas ancora caldi all'uscita dall'anodo sono inviati al combustore catalitico dove, assieme alla portata d'aria in ingresso, reagiscono per produrre calore utile all'intero processo.

3.3 Risultati del modello

Il modello sviluppato è stato utilizzato per verificare il comportamento del sistema cella a combustibile a carbonati fusi al variare della composizione del gas alimentato.

A tale scopo sono state utilizzate portate e composizioni del biogas ottenute da quattro prove sperimentali condotte sull'impianto di gassificazione operante presso il C. R. ENEA Trisaia. Tali test si caratterizzano per i diversi valori assegnati a vari parametri operativi, tra i quali la portata di biomassa alimentata ed il rapporto vapore/combustibile come mostrato di seguito nella tabella 6:

	TEST			
	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
Portata biogas [kg/h]	170,6	134,5	208,3	198,5
Temperatura processo [°C]	795,1	816,4	839,1	834,8
Portata (secco) [kg/h]	74,1	54,9	122,1	119,4
CO [% vol.]	19,0	20,6	23,6	25,1
CO ₂ [% vol.]	20,6	20,8	21,6	19,3
H ₂ [% vol.]	26,0	33,4	32,7	33,1
CH ₄ [% vol.]	9,2	9,1	9,6	10,4
C ₂ H ₆ [% vol.]	0,2	0,2	0,1	0,2
C ₃ H ₈ [% vol.]	2,2	2,1	2,4	2,3
N ₂ [% vol.]	22,8	13,9	9,9	9,6
PCI [MJ/Nm ³]	10,62	11,44	12,21	12,71

Tabella 6: Caratteristiche del gas prodotto in diverse condizioni

Nella tabella 6 vengono sintetizzati i dati salienti sulle caratteristiche del syngas prodotto nei vari test sperimentali. È possibile osservare che l'idrogeno presente nella miscela gassosa varia dal 26 fino ad oltre il 33 % in volume, mentre il monossido di carbonio assume percentuali comprese tra il 19 e poco più del 25 %. È inoltre importante notare come l'azoto passi da un valore di quasi il 23 % nella prova 1 a meno del 10 % nella prova 4, con un incremento del potere calorifico inferiore di quasi il 20%.

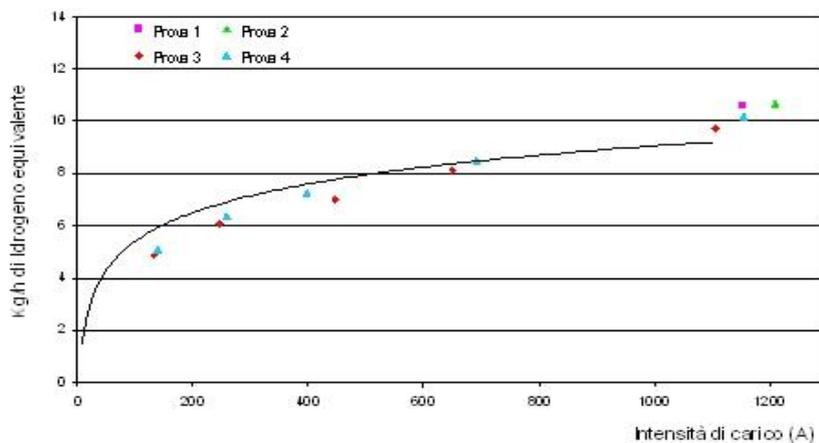


Figura 19: Produzione di idrogeno equivalente nelle varie prove

Nella figura 5 vengono confrontati i consumi complessivi di idrogeno attesi nello stack nel caso di alimentazione mediante il biogas ottenuto dalle quattro prove sperimentali di tabella 3 alla massima intensità di carico. Per le prova 3 e 4 è stato valutato anche il consumo per diverse intensità di carico.

Dalle simulazioni effettuate nei quattro casi presi in esame si ottengono i risultati riportati in tabella 7, mentre in figura 20 vengono mostrati i valori del coefficiente di utilizzazione del combustibile e del rendimento di cella nelle diverse condizioni di prova e, quindi, di biogas alimentato all'anodo, considerate.

	TEST			
	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
Portata biogas [kg/h]	170,6	134,5	208,3	198,5
Temperatura cella [°C]	656,3	652,7	678,4	682,5
Utilizzo combustibile [%]	76,4	79,5	81,3	83,4
Rendimento cella [%]	43,0	46,3	47,4	48,7

Tabella 7: Risultati delle simulazioni per le condizioni di tabella 3

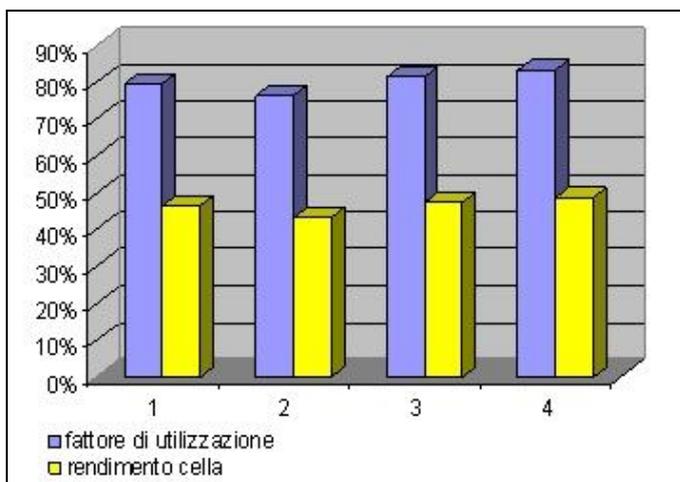


Figura 20: Variazione di fattore di utilizzazione e rendimento di cella

3.4 Analisi di sensibilità

È stata effettuata una indagine circa l'influenza di alcuni parametri operativi del gassificatore sulla resa della cella a combustibile, in particolare sull'effetto della temperatura di gassificazione e del rapporto vapore/biomassa sulla composizione del gas prodotto.

Nel primo caso si è cercato di verificare quale sia il comportamento della cella a combustibile in termini di fattore di utilizzazione del combustibile e rendimento al variare della temperatura alla quale avviene la gassificazione della biomassa. Dalle analisi condotte si è osservato che un aumento della temperatura di processo conduce ad un incremento del tenore di idrogeno nel gas, senza penalizzare il rendimento del sistema di gassificazione. Lo stesso fenomeno si verifica anche per il monossido di carbonio che, come detto precedentemente, contribuisce indirettamente alla conversione energetica in cella attraverso un'intermedia reazione di shift.

In tabella 8 vengono sintetizzati i risultati della simulazione del processo di gassificazione al variare della temperatura tra un valore minimo di 750 °C ad un massimo di 900 °C in condizioni di pieno carico e con un rapporto vapore/biomassa pari a 0,91:

biomassa alimentata [kg/h]	105			
rapporto vapore/biomassa [-]	0,91			
temperatura [°C]	750	800	850	900
H₂	38,3	40,9	43,0	45,0
CH₄	16,9	13,6	11,3	9,5
CO	23,1	26,7	28,6	29,3
CO₂	17,9	15,2	13,6	12,8

Tabella 8: Effetto della temperatura di gassificazione

È opportuno rilevare che aumentando la temperatura si ha anche un abbattimento sensibile dei tars, con un evidente vantaggio sulla successiva fase di purificazione, mentre non vi sono sostanziali effetti sulla produzione di composti acidi.

Utilizzando i dati di tabella 5 nel modello della cella a combustibile si può stimare, in particolare, una crescita del rendimento di cella da poco meno del 44% per una temperatura di gassificazione di 750 °C a quasi il 48% per una temperatura di 900 °C. L'incremento del rendimento raggiunge pertanto quasi il 10%. La sua entità tuttavia non è tale da giustificare il funzionamento piuttosto oneroso che si avrebbe nell'unità di gassificazione per temperature molto elevate (superiori agli 850 °C).

Analogamente in tabella 9 vengono riassunti i risultati forniti dal modello del gassificatore al variare del rapporto vapore/biomassa tra 0,8 e 2, mantenendo la temperatura di processo costantemente al valore di 800 °C.

temperatura [°C]	800				
biomassa alimentata [kg/h]	100	90	80	70	60
rapporto vapore/biomassa [-]	0,80	1,00	1,25	1,57	2,00
H₂	40,9	42,3	43,4	44,5	45,3
CH₄	13,6	12,8	11,9	11,0	10,5
CO	26,5	25,8	24,9	24,0	22,7
CO₂	15,3	15,8	16,1	16,7	17,3

Tabella 9: Effetto del rapporto vapore/biomassa

Al crescere del rapporto vapore/biomassa, si osserva dunque un aumento del tenore di idrogeno, mentre gli altri componenti combustibili, metano e monossido di carbonio, tendono a diminuire. Procedendo come nel caso precedente, mediante il modello della cella a combustibile è stato valutato l'effetto risultante sul rendimento di cella. Anche in questo caso si ha una crescita del rendimento, ma in misura molto più limitata rispetto alla variazione di temperatura. L'incremento del rendimento viene infatti stimato solo intorno al 3% se il rapporto vapore/biomassa aumenta da 0,8 a 2. Questo effetto modesto è dovuto al fatto che i benefici dovuti all'aumento del contenuto di idrogeno nel biogas, quando tale parametro cresce, sono quasi del tutto annullati dalla riduzione che

si ha nella percentuale di monossido di carbonio. Siccome anche quest'ultimo contribuisce all'apporto di idrogeno alla cella attraverso la reazione interna di shift, la quantità di idrogeno equivalente che complessivamente reagisce in cella resta abbastanza costante, determinando una crescita del rendimento poco rilevante. Considerando, quindi, che un aumento del rapporto vapore/biomassa influisce negativamente sul rendimento globale del gassificatore, è conveniente che esso non superi un valore di 1,25, anche alla luce del limitato miglioramento del rendimento della cella ottenuto.

In definitiva tra temperatura di gassificazione e rapporto vapore/biomassa, il primo fattore ha un peso certamente maggiore sull'efficienza di cella e, pertanto, è quello sul quale andrebbero concentrati eventuali interventi atti ad ottimizzare le prestazioni dell'impianto integrato gassificatore/cella a combustibile.

4 IMPLEMENTAZIONI IMPIANTISTICHE PER L'ALIMENTAZIONE DEL SYNGAS PRODOTTO DAL GASSIFICATORE HYDROSIN ALLA MCFC

L'accordo di programma MSE-ENEA 2009-2010 prevedeva l'alimentazione della corrente di syngas alla cella a combustibile a carbonati fusi al fine di testare le performance di cella in un impianto integrato dove, partendo da biomasse si produce energia elettrica ad elevata efficienza con un livello di emissioni di CO₂ praticamente nullo.

A tal fine si sono rese necessarie una serie di implementazioni alle infrastrutture già esistenti

Una prima fase realizzativa è stata la progettazione del piping meccanico di collegamento gassificatore-gruppo di miscelazione e gruppo di miscelazione- riscaldatore anodico.

L'utilizzo del gruppo speciale di miscelazione, la cui descrizione di dettaglio è rimandata all'Allegato 4, consente la regolazione della portata e pressione della corrente anodica alla cella a combustibile ed inoltre permette la regolazione delle composizioni delle singole specie presenti nel syngas(idrogeno, azoto, anidride carbonica, vapore) in maniera da riuscire ad effettuare test di performance della cella in più ampio spettro di indagine.

Il gruppo speciale di miscelazione, è costituito da valvole per la regolazione e controllo della portata, della pressione, nonché da valvole ON/OFF e di sicurezza.

Per la fase di progettazione meccanica del piping, in particolar modo delle linee ad elevata temperatura in uscita dai riscaldatori, è stato necessario effettuare la verifica di stabilità termica delle tubazioni in acciaio, condotta mediante analisi delle sollecitazioni, i cui risultati sono mostrati nell'Allegato 4, secondo quanto previsto dalla 31.3 ASME al fine di evidenziare(ed opportunamente compensare) i tratti che, sottoposti a differenziali termici, possono indurre notevoli dilatazioni rispetto alle massime ammissibile dalla normativa.

L'ultima fase di implementazione infrastrutturale ha riguardato il sistema DCS, esistente per l'impianto di gassificazione, per la movimentazione automatica delle valvole di regolazione, controllo e di sicurezza di nuova realizzazione e la raccolta e gestione dei principali parametri operativi di processo per l'impianto integrato gassificatore/cella a combustibile(Allegato 6).

5 ALLEGATI

Allegato 1: “Hydrosin: modello del reattore di gassificazione a letto fluido internamente ricircolante, per ottimizzare l'accoppiamento con una cella a combustibile

Parte A: sviluppo del modello”

Jand Nader, La Vista Alessandro, Foscolo Pier Ugo(Univaq)

Allegato 2: “Hydrosin: modello del reattore di gassificazione a letto fluido internamente ricircolante, per ottimizzare l'accoppiamento con una cella a combustibile

Parte A: sviluppo del modello,

Parte B: simulazioni in Chemcad”

Jand Nader, La Vista Alessandro, Foscolo Pier Ugo(Univaq)

Allegato 3: “Sistema di abbattimento gas acidi”

Gallucci Katia, Di Felice Luca, Foscolo Pier Ugo(Univaq)

Allegato 4: Progettazione esecutiva Impianto integrato Hydrosin/MCFC per la produzione di 125kWe – ENEA

Allegato 5: Piping Meccanico Impianto integrato Gassificatore di biomassa Hydrosin- cella a combustibile a carbonati fusi – ENEA

Allegato 6: Piping Elettro-strumentale Impianto integrato Gassificatore di biomassa Hydrosin-cella a combustibile a carbonati fusi – ENEA
