



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio della valorizzazione dell'impianto di gassificazione di biomasse a letto fluidizzato internamente ricircolante per la produzione di metano. Parte A: Studio di configurazioni impiantistiche e variabili processuali per massimizzare la resa di metano

*P.U. Foscolo, K. Gallucci, F. Micheli*



Report RdS/2011/137

STUDIO DELLA VALORIZZAZIONE DELL'IMPIANTO DI GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE A LETTO  
FLUIDIZZATO INTERNAMENTE RICIRCOLANTE PER LA PRODUZIONE DI METANO  
PARTE A: STUDIO DI CONFIGURAZIONI IMPIANTISTICHE E VARIABILI PROCESSUALI PER  
MASSIMIZZARE LA RESA DI METANO

P.U. Foscolo, K. Gallucci, F. Micheli (Università dell'Aquila)

*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 sulla produzione elettrica locale da biomasse a scarti

Responsabile Progetto: Angelo Moreno, ENEA

## INDICE

|   |    |
|---|----|
| <b>Introduzione</b> .....   | 2  |
| <b>Descrizione dell'attività</b> .....                            | 2  |
| <b>Sezione di gassificazione</b> .....                            | 5  |
| <b>Sezione di purificazione del gas</b> .....                     | 8  |
| <b>Metodi di rimozione del tar</b> .....                          | 9  |
| <b>Rimozione del tar: metodi secondari</b> .....                  | 9  |
| <b>Rimozione dell'ammoniaca</b> .....                             | 11 |
| <b>Abbattimento H<sub>2</sub>S e HCl</b> .....                    | 14 |
| <b>Sezione di metanazione</b> .....                               | 15 |
| <b>Reattori a letto fisso con raffreddamento intermedio</b> ..... | 16 |
| <b>Reattori a letto fluidizzato</b> .....                         | 20 |
| <b>Eliminazione H<sub>2</sub>O e cattura CO<sub>2</sub></b> ..... | 22 |
| <b>Conclusioni</b> .....  | 23 |
| <b>BIBLIOGRAFIA</b> .....   | 24 |
| <b>Appendice A</b> .....  | 26 |
| <b>Schema metanazione isoterma composizione I</b> .....           | 27 |
| <b>Schema metanazione isoterma composizione II</b> .....          | 32 |
| <b>Schema metanazione isoterma composizione III</b> .....         | 40 |
| <b>Appendice B</b> .....  | 46 |
| <b>Caso adiabatico</b> .....                                      | 47 |
| <b>Caso isoterma</b> .....  | 49 |

## Introduzione

Sabatier e Senderens [1], più di cento anni fa, descrissero le reazioni di idrogenazione del biossido di carbonio, il primo, e del monossido il secondo, a metano su catalizzatore di Nichel.



La reazione di metanazione è stata a lungo usata come fase finale di purificazione del gas di sintesi per la sintesi dell'ammoniaca ed ultimamente come soluzione per la purificazione dell'idrogeno da utilizzare nelle celle a combustibile PEM [2]. Durante la crisi energetica degli anni 70 s'iniziò a studiare la metanazione da syngas prodotto da nafta e da carbone (v. Sasol Sud Africa).

Negli anni successivi non si è avuta una significativa diffusione del processo di gassificazione del carbone a causa della sua diseconomicità rispetto allo sfruttamento del petrolio. Oggi, la grande richiesta energetica dei paesi sviluppati e di quelli emergenti, e l'instabilità socio-politica di alcune aree che detengono la maggior parte dei giacimenti petroliferi e/o di gas naturale, nonché l'effetto delle nuove direttive energetiche e la crescente affermazione dello sviluppo sostenibile, hanno suscitato un rinnovato interesse per la produzione di gas naturale sintetico (SNG) da carbone e biomasse.

La produzione di SNG da biomasse è una buona opzione energetica in quanto si utilizza una fonte rinnovabile, che consente la riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> e la sostituzione del gas naturale fossile. Il gas naturale sintetico è un vettore energetico contenente una concentrazione di metano superiore al 95%, presenta il vantaggio di un'elevata versatilità ed efficienza di conversione e può usufruire delle vigenti tecnologie di distribuzione facendo affidamento ai consolidati consumi da parte degli utenti finali.

## Descrizione dell'attività

Si propone uno schema per la produzione di Bio-SNG da biomassa che sinteticamente è descritto dalla Figura 1:

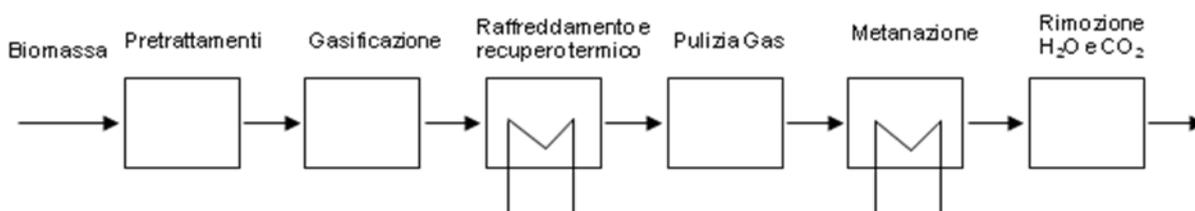


Figura 1: Schema semplificato per la produzione di SNG da biomassa [3]

- **Sezione di gassificazione:** Gassificazione della biomassa a P atmosferica per la produzione di syngas ricco in H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, e CH<sub>4</sub>, contaminato da tar(500 mg/Nm<sup>3</sup>), NH<sub>3</sub> (500 ppm), H<sub>2</sub>S (50 ppm), HCl (50 ppm)
- **Sezione recupero termico:** la corrente uscente dal gassificatore è inviata ad una sezione di recupero di calore, tramite scambiatori ad H<sub>2</sub>O in pressione, e raffreddata fino alla temperatura T=150°C.
- **Sezione eliminazione composti solforati, azotati, tar:**
  - ✓ **Scrubber** ad H<sub>2</sub>O per assorbire i composti azotati e NH<sub>3</sub>
  - ✓ **Scrubber** a biodisel per eliminare il tar.
  - ✓ **Colonna di desolforazione.**
  - ✓ **Letto di guardia a carboni attivi:** per l'eliminazione di tutte le impurezze rimaste in traccia.
- **Compressione del syngas e WGS:** fino a P=30 bar (da valutare se da collocare a monte o a valle del reattore di Water Gas Shift (WGS):T=350°C).
- **Raffreddamento della corrente alla T ottimale per la metanazione.**
- **Sezione di metanazione:** Costituita da 3 reattori in serie, adiabatici, a letto fisso con raffreddamento intermedio.
- **Sezione eliminazione H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>:**
  - Condensazione alta P** dell'H<sub>2</sub>O fino a T=25°C.
  - Cattura CO<sub>2</sub>:** Processo Selexol a bassa temperatura e P=30 bar.

Il metano in uscita sarà a temperatura ambiente e a P=30 bar, già compresso e nel rispetto delle prescrizioni per l'immissione in rete.

Le scelte operative nella simulazione del processo in ChemCAD sono basate su un'estesa ricerca bibliografica e validate con i risultati ottenuti nelle simulazioni.

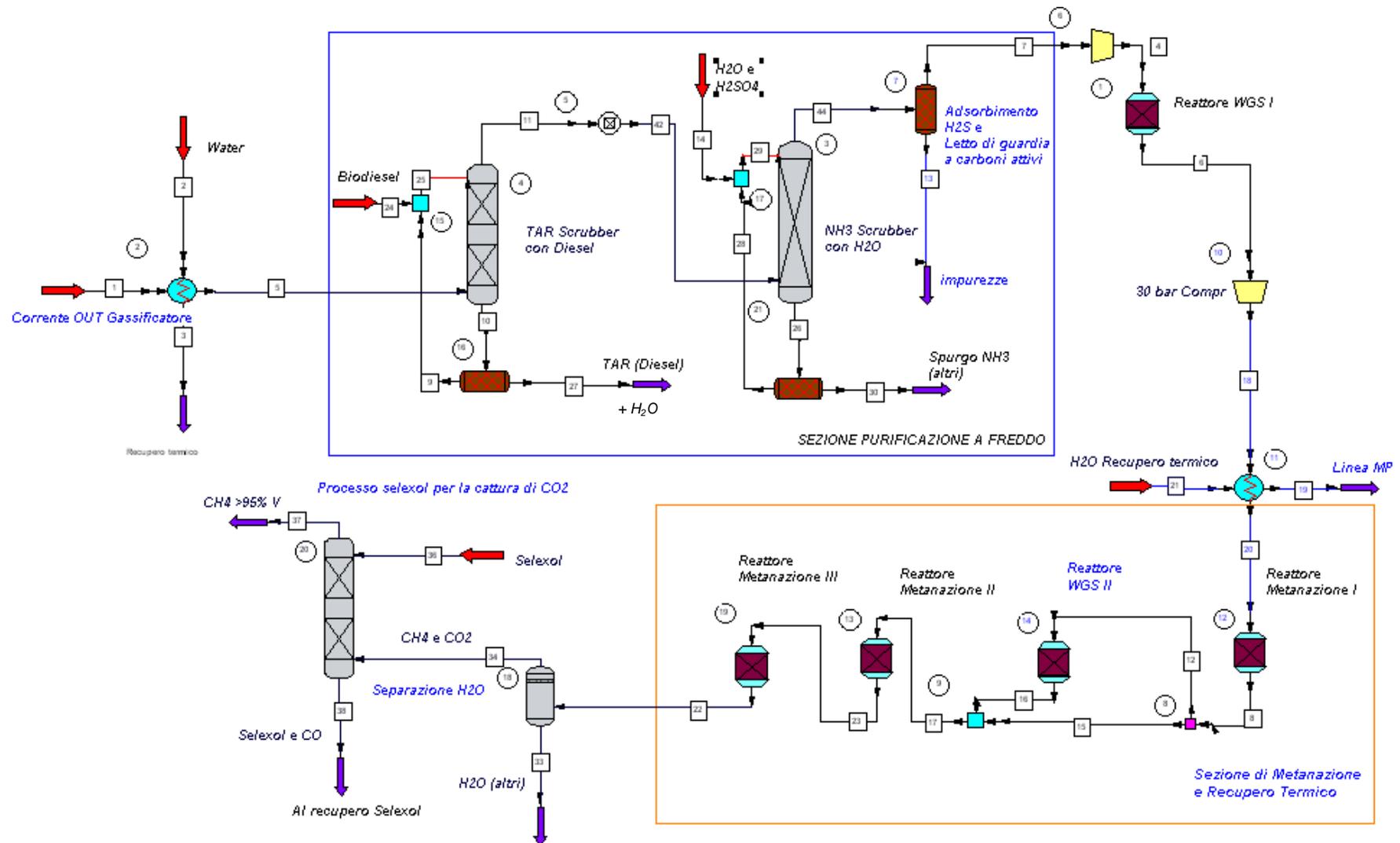


Figura 2: Schema d'impianto produzione di syngas da biomassa, configurazione metanazione letto fisso con recupero termico

## Sezione di gassificazione

Premettiamo un excursus delle tecnologie disponibili per la produzione di SNG attraverso la gassificazione della biomassa: il centro di ricerca energetica Olandese e l'Università di Eindhoven [3] propongono per lo studio dell'efficienza del processo di Bio-SNG tre diverse tecnologie di gassificazione: *entrained flow (EF)*, letto fluidizzato circolante (CFB) e processo allotermico, che risulta il migliore a livello di efficienza globale.

Il processo EF richiede un uso intensivo di energia legato ai pretrattamenti, la biomassa viene tramite torrefazione e *milling* ridotta ad una polvere molto sottile, quindi inviata per trasporto pneumatico con CO<sub>2</sub> (inerte) al gassificatore operante a 3 MPa e 1300°C; il syngas prodotto viene prima raffreddato, fino a 600°C, poi inviato alla sezione di purificazione.

Tale gassificatore usa O<sub>2</sub> come agente gassificante, contenente non più dell'1% di N<sub>2</sub> per limitarne il quantitativo nel syngas. Le dissipazioni sono circa il 2% del potere calorifico inferiore (LHV).

Il processo di gassificazione CFB prevede la pressurizzazione del cippato che viene inviato al gassificatore operante a 1 MPa e 850°C, quindi alla sezione di purificazione; si utilizza aria come agente gassificante e questo diluisce il syngas con azoto. Per ovviare alla diluizione con azoto si può in alternativa operare con O<sub>2</sub> aggiungendo vapore allo scopo di evitare gli hot spots locali all'interno del letto. Anche in questo caso le perdite vengono considerate dell'ordine dell'1% del LHV.

Il processo di gassificazione allotermico è basato sulla tecnologia dell'ECN Milena [4], riportata in Figura 3 in cui la biomassa è alimentata al *riser* dove è aggiunto il 5% in peso di vapore surriscaldato. Il calore del materiale del letto (sabbia) riscalda la biomassa fino a 850°C. Il gas prodotto lascia il reattore dall'alto ed è poi inviato alla sezione di raffreddamento, recupero termico e pulizia del gas.

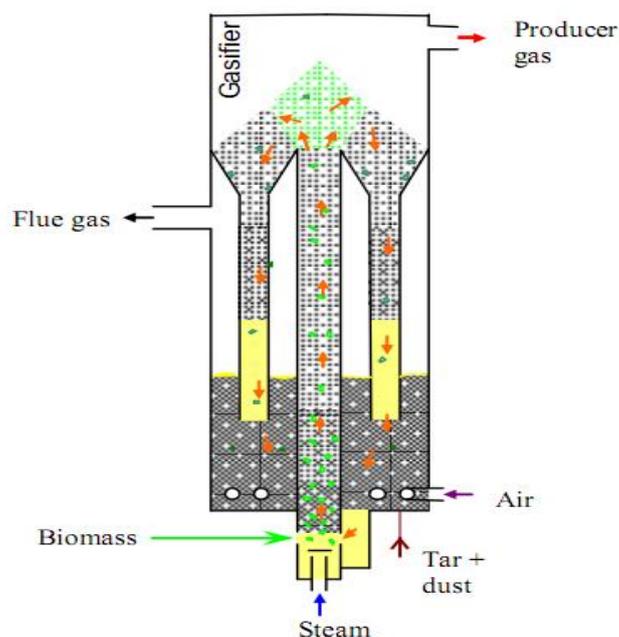


Figura 3: Gassificazione indiretta secondo la tecnologia MILENA [4]

L'efficienza globale netta riferita al LHV, incluso il consumo d'energia elettrica ed i pretrattamenti, escluso il trasporto della biomassa, risulta rispettivamente essere del 54% per l'EF, del 58% per il CFB e del 67% per l'allotermico.

Il processo allotermico presenta la più alta efficienza del gas caldo perché le perdite di calore sono ridotte al minimo: la combinazione del calore latente del gas al camino e del gas prodotto sono le più alte, ma questo è compensato dal preriscaldamento dell'aria di combustione.

Nell'ambito del progetto europeo UNIQUE coordinato dall'Università degli Studi dell'Aquila [5] sono state condotte diverse campagne di prove di gassificazione di biomassa con vapore in un reattore a letto fluidizzato, per ridurre il contenuto di tar nel gas e massimizzare la produzione di syngas attraverso l'uso di un filtro catalitico consistente in una candela di ceramica commerciale per la filtrazione del gas caldo integrata con catalizzatore al Ni inserita nel *freeboard* del gassificatore.

Oltre a questo caso esemplificativo (massima resa d'idrogeno, minimo contenuto di tar), le simulazioni prevedono altri due casi di studio, anch'essi applicazione del processo UNIQUE di purificazione a caldo, nei quali si considera la presenza di ossigeno necessario a rendere il processo auto termico: il primo tiene conto della composizione del gas ottenuta in prove di gassificazione in scala di laboratorio condotte presso il Laboratorio Tecnologie e Impianti per l'uso energetico delle Biomasse e Solare Termico del centro di ricerca ENEA Trisaia [6]. Il secondo caso invece si basa su una stima della composizione e della resa del gas combustibile ottenuto con il prototipo d'impianto pilota da 1MWth UNIQUE.

Le composizioni in uscita dal gassificatore ed il gas inviato alle successive sezioni sono riportate in tabella 1.

*Tabella 1: Dati di gassificazione*

| <b>Composizione</b>                                 | <b>I</b> | <b>II</b> | <b>III</b> |
|---|----------|-----------|------------|
| Gas yield, Nm <sup>3</sup> dry/kg daf               | 1,75     | 1,25      | 1,5        |
| Tar content, g/Nm <sup>3</sup> dry                  | 0,5      | 6         | 0.5        |
| H <sub>2</sub> (vol% dry gas, N <sub>2</sub> free)  | 56,48    | 31,69     | 33,5       |
| CO <sub>2</sub> (vol% dry gas, N <sub>2</sub> free) | 22,07    | 35,58     | 33,5       |
| CO (vol% dry gas, N <sub>2</sub> free)              | 17,36    | 25,15     | 25         |
| CH <sub>4</sub> (vol% dry gas, N <sub>2</sub> free) | 4,09     | 7,57      | 8          |
| HCl (ppm)   | 50       | 50        | n.d.a.     |
| H <sub>2</sub> S (ppm)                              | 50       | 50        |            |
| NH <sub>3</sub> (ppm)                               | 500      | 500       | 500        |

In tutti e tre i casi, dal momento che il processo UNIQUE di pulizia gas prevede l'uso di candele filtranti con efficienza del 99,9% per l'abbattimento delle polveri, si considera che sia pari a zero il tenore dei solidi sospesi.

Le correnti in uscita dal gassificatore vengono ottenute dalla simulazione di un reattore REAC (Stoichiometric Reactor) ossia un modulo basato sulla stechiometria di reazione, in cui vanno inseriti i coefficienti stechiometrici, il componente chiave (la biomassa) e la frazione di conversione, ricavati dai dati sperimentali.

Qualora il rapporto  $H_2/CO$  non sia quello desiderato, è prevista una fase di pretrattamento che oltre alle sezioni di pulizia del gas per l'abbattimento dei gas acidi, tar e ammoniacale, presenta un reattore di equilibrio di *water-gas-shift* a monte del reattore di metanazione, per portare le concentrazioni a valori ottimali; questi ultimi dipendono dal tipo di processo catalitico adottato. Diversi infatti, sono i dati bibliografici [3, 7] secondo i quali se  $H_2/CO \geq 3$ , allora CO reagisce con  $H_2$  a dare  $CH_4$  e  $H_2O$  secondo la reazione di Senderens con rese maggiori.

I risultati ottenuti con il caso I sono ovviamente i migliori, poiché oltre a presentare una produzione di syngas maggiore, pari a  $1,75 \text{ Nm}^3/\text{kg}_{\text{biomassdaf}}$ , il gas è anche più ricco in  $H_2$ .

In uscita dal gassificatore infatti come è possibile vedere nelle tabelle sopra riportate il rapporto  $H_2/CO$  risulta essere maggiore di 3.

Tale caso è il risultato della gassificazione con vapore di gusci di mandorla in scala di laboratorio in cui il calore necessario è fornito dall'esterno tramite un forno elettrico e quindi rappresenta un caso non realistico da un punto di vista industriale. È stato tuttavia studiato e preso in considerazione come test per valutazione dello schema proposto, si riportano lo schema d'impianto e i risultati ottenuti in appendice A.

Per i casi II e III è stato necessario, come vedremo in dettaglio, inserire un ulteriore reattore di *WGS* a valle del primo reattore di metanazione al fine di produrre un quantitativo di  $H_2$  il più possibile vicino allo stechiometrico.

## Sezione di recupero termico

Il gas uscente dal gassificatore viene inviato in una sezione di recupero termico, attraverso uno scambiatore ad  $H_2O$  liquida in pressione, per la produzione di vapore media pressione da inviare poi in turbina a vapore o ad eventuali utilizzatori.

Il fluido di processo, la corrente di syngas a  $850^\circ\text{C}$ , viene raffreddata fino ad una temperatura di  $150^\circ\text{C}$ , (in previsione di uno stadio di purificazione del gas a freddo, che non sarebbe richiesto in caso di funzionamento del sistema UNIQUE con aggiunta di sorbenti nel gassificatore). Il fluido di servizio invece viene portato da  $25^\circ\text{C}$  a  $300^\circ\text{C}$ . In Figura 4, a titolo esemplificativo, vengono riportate le curve della temperatura vs. il calore scambiato.

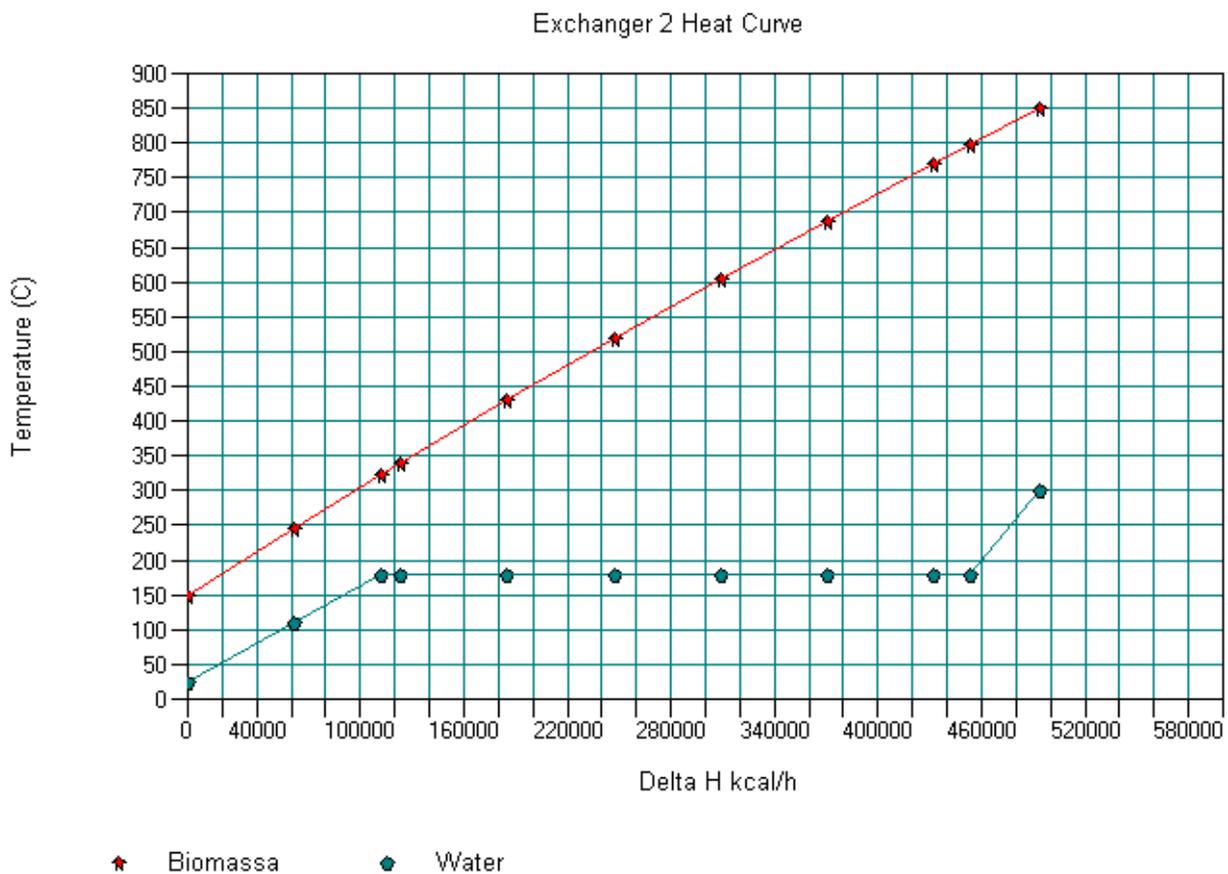


Figura 4: Recupero termico scambiatore di calore a valle del gassificatore

## Sezione di purificazione del gas

Sono state svolte simulazioni di trattamento a freddo del syngas prodotto dall'impianto di gassificazione volte al processo di pulizia e separazione di tar, ammoniaca e acido solfidrico.

Per il caso II sono stati simulati test di *cleanup* del syngas a freddo in torri di lavaggio in colonne d'assorbimento.

Per il caso III è stato considerato il processo di pulizia a caldo come da funzionamento del processo UNIQUE.

I collettori ad umido o gli scrubbers rappresentano il sistema più consolidato e semplice per la purificazione di correnti gassose contaminate.

Il principio di tale operazione consiste nell'inviare il *feed* gassoso contaminato in controcorrente all'interno di una camera nella quale, grazie alle ampie tecnologie disponibili, avviene un intimo contatto tra il gas ed una certa quantità di liquido, così che i contaminanti si trasferiranno dalla fase gassosa alla fase liquida, che verrà rimossa e all'uopo riutilizzata.

Esiste un ampio *range* di scrubbers tra i quali hanno un ruolo prominente le colonne d'assorbimento che possono essere suddivise in tre categorie:

- Colonne impaccate a riempimento
- Colonne a piatti
- Colonne a letto mobile

## Metodi di rimozione del tar

Diversi approcci per la rimozione del tar sono riportati in letteratura [8] e la ricerca sta sviluppando metodi sempre più efficienti ed economicamente vantaggiosi.

Tutti i metodi disponibili possono essere classificati in primari o secondari, al variare della posizione nell'impianto in cui avviene tale rimozione. Nei metodi primari la rimozione avverrà all'interno del gassificatore stesso, nei secondari il tar potrà essere rimosso con trattamenti che possono essere chimici o fisici, secondo la seguente classificazione:

- Metodi chimici: cracking del tar, termico o catalitico
- Metodi fisici: filtri, separatori meccanici e scrubber

## Rimozione del tar: metodi secondari

Sulla base delle tecnologie disponibili, si è scelto di lavorare con uno *scrubber* operante con bio-diesel come fluido assorbente [9].

Sulla base del codice commerciale implementato da ChemCAD è stata simulata la reazione di assorbimento. È stato scelto uno scrubber a piatti che presenta per gli standard la più alta efficienza a livello di performance e affidabilità nel mantenere i valori limite settati, a lungo termine.

Confrontando tra le caratteristiche del biodiesel commercialmente prodotto e le caratteristiche chimico-fisiche disponibili nella libreria ChemCAD, l'1-Bicyclohexyl è stato scelto per simulare il Biodiesel.

Il tar, miscela idrocarburica, viene simulato scegliendo come componente chiave il componente maggiormente presente: il naftalene.

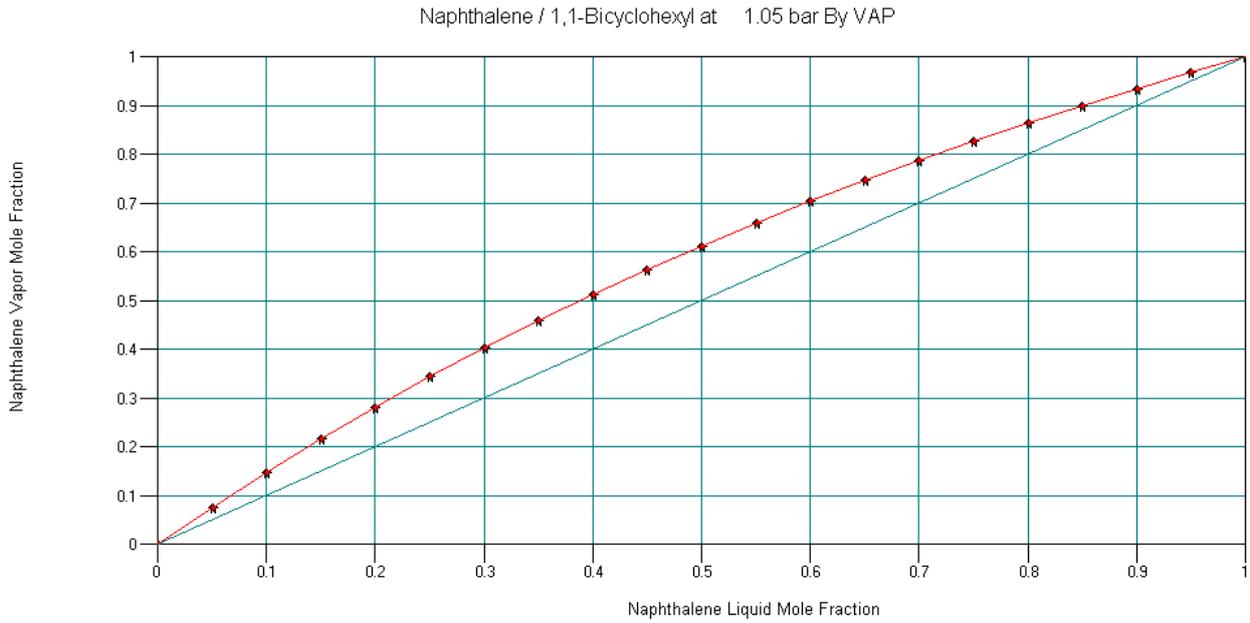
La colonna d'assorbimento è stata simulata con *SCDS column*, un modulo basato sull'equilibrio liquido vapore che attua un calcolo rigoroso multistadio.

A fondo colonna è presente un serbatoio nel quale si separano per gravità l'H<sub>2</sub>O ed il biodiesel. All'interfaccia viene prelevata e spurgata la corrente contenente il tar, assorbito nel biodiesel (circa il 10% del biodiesel alimentato) e l'H<sub>2</sub>O; il restante 90% viene ricircolato in testa alla colonna previo raffreddamento.

Il serbatoio è stato simulato con un separatore di componenti *CSEP* nel quale sono stati settati i flussi molari delle correnti da separare e le temperature operative in testa e a valle del separatore.

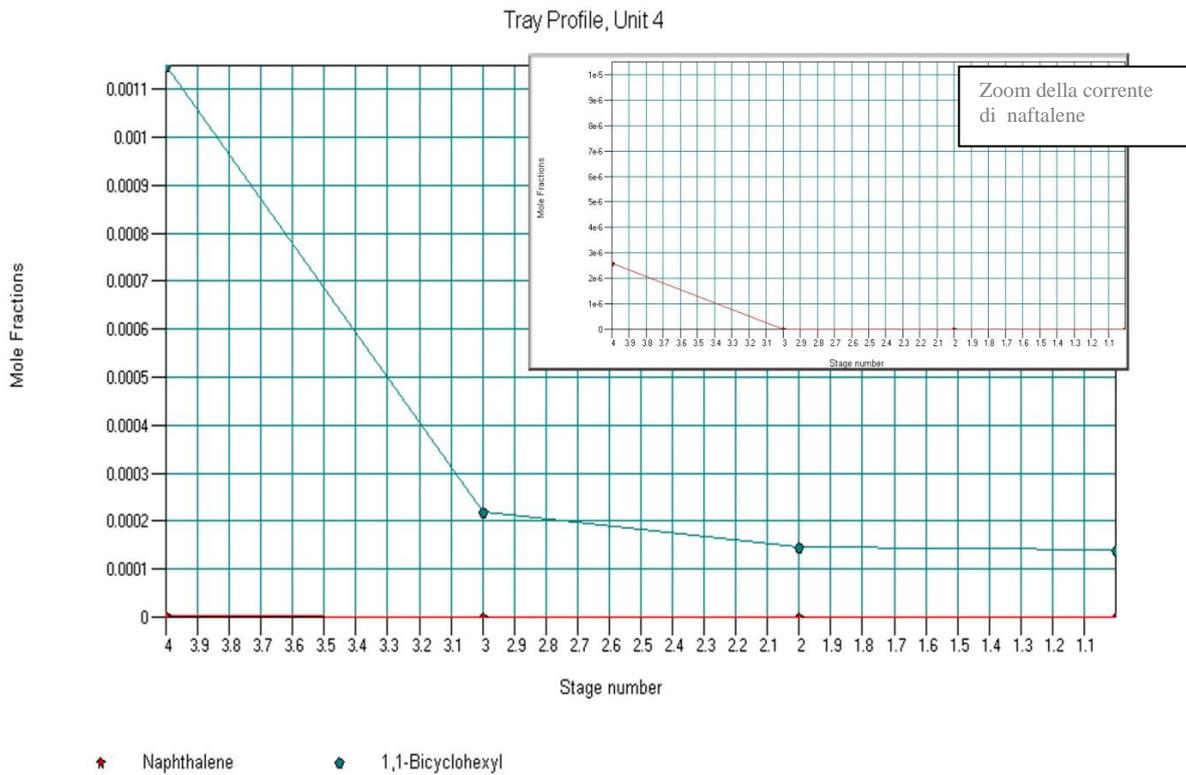
Si riportano la curva d'equilibrio, figura 5, utilizzata per il dimensionamento della colonna ed il calcolo del numero di stadi inseriti nel simulatore ed i profili di concentrazione della colonna, figura 6 della composizione ottenuta da prove di gassificazioni in scala di laboratorio condotte presso il Laboratorio Tecnologie e Impianti per l'uso energetico delle Biomasse e Solare Termico del centro di ricerca ENEA Trisaia, composizione II.

I profili di concentrazione lungo la colonna delle altre prove sono riportati in appendice.



★ XY Data

*Figura 5: Diagramma d'equilibrio liquido-vapore biodiesel-tar*



*Figura 6: Profilo di Concentrazione lungo la colonna d'assorbimento tar*

Tabella 2: Dati assorbimento Tar con Biodiesel

| FLOW SUMMARIES:               |           |            |              |               |
|-------------------------------|-----------|------------|--------------|---------------|
| Stream No.                    | 5         | 11         | 9            | 10            |
| Stream Name                   | Syngas in | Syngas out | Biodiesel in | Biodiesel out |
| Temp °C                       | 150       | 25,2072    | 25           | 57,2184       |
| Pres bar                      | 1,05      | 1,05       | 1,05         | 1,05          |
| Enth kcal/h                   | -4,72E+05 | -4,16E+05  | -7,86E+05    | -8,42E+05     |
| Vapor mole frac.              | 1         | 1          | 0            | 0             |
| Total kmol/h                  | 11,2228   | 10,0365    | 10           | 11,1863       |
| Total kg/h                    | 268,9695  | 246,6207   | 1663,0701    | 1685,4189     |
| Total std L m <sup>3</sup> /h | \         | \          | 1,8656       | 1,8879        |
| Total std V m <sup>3</sup> /h | 251,54    | 224,95     | \            | \             |
| Flowrates in kg/h             |           |            |              |               |
| Water                         | 21,1856   | 0          | 0            | 21,1856       |
| Hydrogen                      | 6,4102    | 6,4102     | 0            | 0,0001        |
| Methane                       | 12,1927   | 12,1925    | 0            | 0,0002        |
| Carbon Monoxide               | 70,5852   | 70,5844    | 0            | 0,0008        |
| Carbon Dioxide                | 157,1157  | 157,0803   | 0            | 0,0354        |
| HydrogenSulfide               | 0,0171    | 0,0166     | 0            | 0,0005        |
| Ammonia                       | 0,0854    | 0,0812     | 0            | 0,0042        |
| Naphthalene                   | 1,3519    | 0          | 0            | 1,3519        |
| 1-1-Bicyclohexyl              | 0         | 0,2302     | 1663,0701    | 1662,8398     |
| HydrogenChlorid               | 0,0256    | 0,0253     | 0            | 0,0003        |

## Rimozione dell'ammoniaca

L'ammoniaca viene abbattuta attraverso un assorbimento chimico in uno scrubber, nel quale il *feed* gassoso entra dal basso e fluisce in controcorrente attraverso il letto impaccato con una soluzione acquosa 1M di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>[8]. E' stato assunto un comportamento ideale per il gas.

L'ammoniaca si dissolve nella soluzione acida, diffonde e contemporaneamente reagisce rapidamente con gli ioni H<sup>+</sup> secondo la seguente reazione:



I coefficienti di trasferimento per l'ammoniaca sono rispettivamente:

$$k_G = 15.7 \cdot 10^{-3} \text{ m/s} \quad \text{e} \quad k_L = 0.37 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

La solubilità di NH<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O è molto alta,  $m \approx 10^3$ , è possibile pertanto considerare che la resistenza al trasferimento di materia sia completamente nella fase gas, essendo:  $k_G/k_L < 1$

Gli effetti del trasferimento di calore possono essere trascurati.

La variazione di concentrazione del NH<sub>3</sub> lungo l'altezza della colonna viene studiato attraverso il bilancio di materia sull'altezza infinitesimale dz della colonna, con dispersione longitudinale del flusso gassoso trascurabile.

$$dC_{\text{NH}_3} \cdot Q_{\text{syngas}} = dz \cdot S \cdot a \cdot J_{\text{NH}_3}$$

Sulla base di tale bilancio sono state calcolate il numero di unità di trasferimento richieste e l'altezza unitaria di tali unità.

Sono stati scelti anelli Raschig come materiale di riempimento con:

Diametro: 0,025 m

Superficie specifica: 220 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>

La superficie specifica effettiva per il trasferimento di materia è stata stimata al 50%.

Viene effettuato un ricircolo della corrente in uscita dal fondo colonna.

In testa, in continuo, viene inserita una corrente fresca di H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pari alla quantità persa durante il chemiassorbimento del NH<sub>3</sub>. Per eliminare l'ammoniaca presente nella corrente da purificare vengono consumati circa 0.235 kg/h di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Un controllore di PH sarà inserito nel feed di testa colonna per verificare che questo resti costante durante la marcia dell'impianto.

L'ammoniaca è tutta rimossa sotto forma di NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a spese di SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> che reagiranno a dare (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sale che in soluzione acquosa resta tuttavia dissociato.

Si riportano in tabella 3 le concentrazioni degli elettroliti formati durante il chemiassorbimento dell'ammoniaca.

*Tabella 3: Dati reazioni elettrolite del chemiassorbimento dell'NH<sub>3</sub> in soluzione acquosa 1M di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*

| Flowrates                      | kg/h     | kmol/h      |
|--------------------------------|----------|-------------|
| H <sup>+</sup>                 | 0,3524   | 0,3524      |
| OH <sup>-</sup>                | 0        | 0           |
| H <sub>2</sub> O               | 346,1311 | 19,22950556 |
| SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>  | 0,4194   | 0,00436875  |
| HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 33,5502  | 0,345878351 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0        | 0           |
| NH <sub>3</sub>                | 0        | 0           |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>   | 0,0861   | 0,004783333 |

Si riporta in figura 7 il flowsheet della simulazione e la tabella dei risultati di tale operazione unitaria, condotta attraverso il simulatore, tramite il modulo SCDS nella quale sono stati settati i parametri di riempimento e numero i stadi del processo.

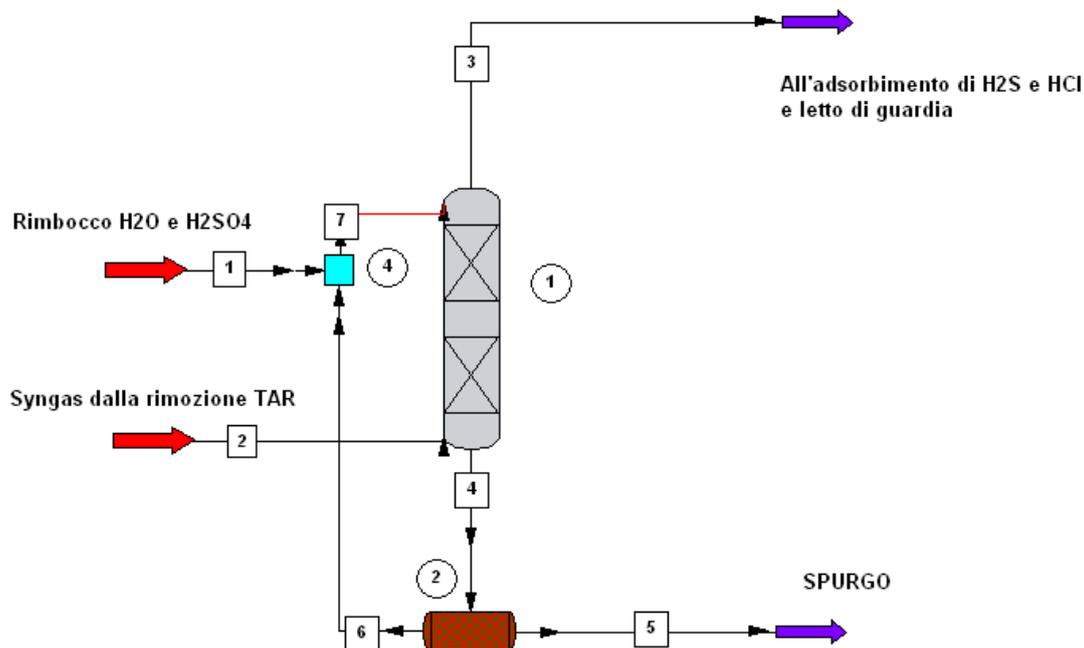


Figura 7: Sezione purificazione syngas, colonna d'assorbimento dell'ammoniaca

Tabella 4: Dati assorbimento ammoniaca soluzione acquosa 1M di  $H_2SO_4$

| FLOW SUMMARIES:                |           |            |  |  |
|--------------------------------|-----------|------------|--|--|
| Stream No.                     | 2         | 3          | 7  | 5  |
| Stream Name                    | Syngas in | Syngas out | H <sub>2</sub> O e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in | NH <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) |
| Temp °C                        | 25,2925   | 20,0482    | 20   | 14,9927  |
| Pres bar                       | 1,05      | 1,05       | 1,05   | 1,05   |
| Enth kcal/h                    | -4,16E+05 | -4,28E+05  | -1,39E+06  | -30821   |
| Vapor mole frac.               | 1         | 1          | 0  | 0  |
| Total kmol/h                   | 10,0365   | 10,2401    | 19,7783  | 0,4346   |
| Total kg/h                     | 246,6224  | 249,9647   | 384,3276   | 8,9564   |
| Total std L m <sup>3</sup> /h  | \         | \          | 0,3619   | 0,0084   |
| Total std V m <sup>3</sup> /h  | 224,95    | 229,52     | \  | \  |
| Flowrates in kg/h              |           |            |  |  |
| Ammonia                        | 0,0812    | 0          | 0  | 0,0812   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0         | 0,0003     | 34,3276  | 0,9805   |
| Water                          | 0,0001    | 3,869      | 350  | 7,4492   |
| Hydrogen                       | 6,4102    | 6,41       | 0  | 0,0001   |
| Methane                        | 12,1925   | 12,1919    | 0  | 0,0006   |
| Carbon Monoxide                | 70,5844   | 70,5823    | 0  | 0,002  |
| Carbon Dioxide                 | 157,0803  | 156,8704   | 0  | 0,2099   |
| Hydrogen Sulfide               | 0,0166    | 0,0166     | 0  | 0,0001   |
| Naphthalene                    | 0         | 0          | 0  | 0  |
| 1-1-Bicyclohexyl               | 0,2317    | 0          | 0  | 0,2317   |
| Hydrogen Chlorid               | 0,0253    | 0,0242     | 0  | 0,001  |

## Abbattimento H<sub>2</sub>S e HCl

In generale la biomassa contiene piccoli quantitativi di cloro e zolfo.

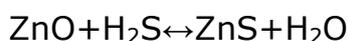
Il 90% dello zolfo in essa contenuto è generalmente trasformato in H<sub>2</sub>S ed il restante in COS.

Una parte del cloro si ritrova nelle ceneri, la restante parte è presente nel gas come HCl.

La concentrazione di zolfo massima consentita per le reazioni catalitiche di metanazione non è ancora nota; sono comunque noti i problemi di tossicità elevata e corrosione che tale sostanza comporta

Per l'abbattimento di tali sostanze diversi processi e tecnologie sono attualmente in uso e disponibili in commercio.

E' possibile rimuovere l'H<sub>2</sub>S attraverso assorbimento chimico con ZnO, secondo il metodo classico, per il quale:



E' possibile, inoltre, eliminare l'idrogeno solforato e l'acido cloridrico attraverso uno scrubber basico seguito da una torre d'assorbimento con CaCO<sub>3</sub> come adsorbente.

Tale sistema di purificazione assicura un'efficienza nella rimozione dell'H<sub>2</sub>S dell'84% e dell'HCl del 70 % [11].

Da valutazioni effettuate da ENEA, UNISA, UNINA [12] è possibile abbattere il contenuto di H<sub>2</sub>S tramite adsorbimento su carboni attivi.

Lo screening iniziale effettuato su carboni commerciali, mostra come tutti i carboni testati hanno un'efficienza di abbattimento dell'H<sub>2</sub>S del 100%, consentendo di ottenere correnti di gas in uscita dal letto adsorbente con contenuti di H<sub>2</sub>S pari a 0 ppm, fino al momento in cui si raggiunge il punto di *breakthrough*, cioè in corrispondenza della saturazione della capacità del sorbente.

In termini di capacità adsorbente (definita come g H<sub>2</sub>S/g carbone), il carbone RGM3 è risultato il migliore, con un valore massimo pari a circa 4.5%.

A valle della sezione di rimozione dello H<sub>2</sub>S è stato inserito un letto di guardia di carboni attivi utilizzato per la rimozione dell'HCl, del rimanente H<sub>2</sub>S non rimosso e delle altre impurità ancora presenti nel syngas.

Si è scelto di lavorare con letti adsorbenti a carboni attivi comprendenti due colonne d'assorbimento in parallelo, una "making" e l'altra in "cleaning", simulate attraverso ChemCAD come un separatore di componenti.

Ci si riserva un eventuale cambiamento nella scelta di processo, a valle di una valutazione basata sull'ottimizzazione economica dei costi.

## Sezione di metanazione

Come sopra riportato, le reazioni di metanazione a partire dagli ossidi di carbonio sono reazioni d'equilibrio esotermiche, che avvengono con diminuzione del numero di moli. I gas provenienti dalla gassificazione della biomassa, a valle della sezione di purificazione, saranno ricchi di CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ed H<sub>2</sub>O, che verrà condensata a valle della sezione di metanazione (vedere appendice B).

Proprio l'alta esotermicità è la caratteristica principale nella conversione dei gas di sintesi a metano, in base alla quale è necessario operare le scelte di processo più opportune.

### **Dipendenza dalla temperatura**

L'equazione di van'tHoff, che discende dall'equazione di Gibbs-Helmholtz e dalla definizione termodinamica di costante d'equilibrio, permette di valutare analiticamente la dipendenza della costante termodinamica d'equilibrio dalla temperatura:

$$\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ_T}{RT^2}$$

Si vede da tale equazione che per una reazione esotermica,  $\Delta H^\circ_T < 0$ , un aumento della temperatura determina una diminuzione della costante termodinamica di equilibrio e quindi uno spostamento della reazione a sinistra verso i reagenti.

### **Dipendenza dalla pressione**

Un aumento o una diminuzione della pressione del sistema, ha effetto sulla reazione, solo se  $v = \sum v_i \neq 0$  (dove  $v_i$  sono i coefficienti stechiometrici dei componenti che prendono parte alla reazione) infatti:

$$K_p = \text{cost} = Q_y \cdot P^v, \quad \text{con} \quad Q_y = \prod y_i^{v_i}$$

Dalla quale quindi è possibile osservare analiticamente, che poiché il termine  $P^v$  diminuisce all'aumentare della pressione, affinché il prodotto  $Q_y \cdot P^v$  resti costante, deve aumentare il termine  $Q_y$  e la reazione si sposterà dunque verso i prodotti, e viceversa per una diminuzione della pressione.

Da tali valutazioni termodinamiche è quindi possibile affermare che le reazioni di metanazione saranno favorite a basse temperature ed alte pressioni.

Il catalizzatore usato è a base di Ni supportato su allumina. Piuttosto ampio è lo studio e la ricerca in merito a catalizzatori più selettivi, attivi e robusti[13].

Da un punto di vista catalitico la metanazione di CO e CO<sub>2</sub> è stata ampiamente studiata. Recenti pubblicazioni descrivono l'idrogenazione di CO e/o CO<sub>2</sub> su Rh/SiO<sub>2</sub>, Fe/SiO<sub>2</sub> e Ni/SiO<sub>2</sub> [14,15], Rh/Y zeolite [16]. La caratterizzazione delle particelle di Rh nella zeolite Y durante l'idrogenazione della CO<sub>2</sub> mostra che il CH<sub>4</sub> è maggiormente prodotto da CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> sulla zeolite RhY. La scelta del catalizzatore è quindi di rilevante importanza per il processo di metanazione.

Come previsto dall'accordo di Programma MSE-ENEA, sono state prese in considerazione due principali tecnologie di reattore per la produzione di gas naturale sintetico: reattori a letto fisso adiabatici in serie con raffreddamento intermedio e reattori a letto fluidizzato.

Il ChemCAD presenta la possibilità nella scelta del reattore di lavorare direttamente con reattori di metanazione.

Per il modello di metanazione, tutti i dati d'equilibrio e la stechiometria per la reazione di metanazione e la reazione di WGS sono contenuti nel database del programma. Si assume inoltre che tutte le reazioni avvengano in fase vapore.

Le reazioni utilizzate sono:



Si è scelto di non utilizzare tale modello del reattore d'equilibrio EREA, se non in una valutazione preliminare e di disaccoppiare le due reazioni, per poter osservare e controllare l'andamento del processo e l'effetto dei parametri operativi.

### Reattori a letto fisso con raffreddamento intermedio

Su scala industriale il processo di metanazione adiabatico è sviluppato dalla PlasterMold (RPM), dalla Topsoe, processo TREMP con quattro letti fissi con ricircolo [17], e il processo HICOM con cinque letti fissi con ricircolo.

I reattori di metanazione sono stati simulati attraverso l'EREA *equilibrium reactor*, nel quale vengono specificati il numero di reazioni, la modalità termica con cui vogliamo avvenga la reazione, il tipo di algoritmo risolutivo e la stechiometria della reazione.

Dalla bibliografia si è visto che l'optimum di pressione, temperatura e rapporto stechiometrico è raggiunto a T= 300°C, P= 30 bar e H<sub>2</sub>/CO ≥ 3 [3,6].

La corrente di syngas uscente dalla sezione di purificazione del gas viene dapprima compressa fino a 8 bar, poi inviata al reattore d'equilibrio della WGS, per aumentare la concentrazione in idrogeno.

Tabella 5: Dati Concentrazioni uscenti dal Reattore di WGS, caso II

| <b>FLOW SUMMARIES:</b>        |                   |                    |
|-------------------------------|-------------------|--------------------|
| Stream No.                    | 4                 | 6                  |
| Stream Name                   | Corrente in WGS I | Corrente out WGS I |
| Temp °C                       | 365,0735          | 339,431            |
| Pres bar                      | 8                 | 8                  |
| Enth kcal/h                   | -72433            | -75055             |
| Vapor mole frac.              | 1                 | 1                  |
| Total kmol/h                  | 6,5921            | 6,5921             |
| Total kg/h                    | 91,6133           | 91,6133            |
| Total std L m <sup>3</sup> /h | \                 | \                  |
| Total std V m <sup>3</sup> /h | 147,75            | 147,75             |
| <b>Flowrates in kg/h</b>      |                   |                    |
| Water                         | 2,6562            | 0,1441             |
| Hydrogen                      | 6,3975            | 6,6786             |
| Methane                       | 12,1456           | 12,1456            |
| Carbon Monoxide               | 70,4121           | 66,5063            |
| Carbon Dioxide                | 0,0019            | 6,1387             |

Come è possibile osservare il rapporto H<sub>2</sub>/CO è lontano dai valori ottimali e non è sensibilmente migliorato; si è scelto pertanto d'inserire un ulteriore reattore di WGS a valle del primo reattore di metanazione.

La corrente in uscita dal I reattore di WGS viene ulteriormente compressa fino a 30 bar, quindi raffreddata a spese di H<sub>2</sub>O liquida in pressione, per la produzione di una ulteriore linea di vapore a media pressione.

Non è possibile comprimere la corrente fino al valore desiderato prima del reattore di WGS poiché la temperatura raggiunge livelli troppo elevati, tali da sfavorire la reazione stessa.

Sempre per problemi legati al controllo termico non si è potuto installare il compressore a valle del reattore di WGS poiché la temperatura raggiunta crea problemi di stress termico al compressore stesso.

Si riporta, in Figura 8, lo schema di processo della sezione di metanazione e le tabelle dei risultati ottenuti.

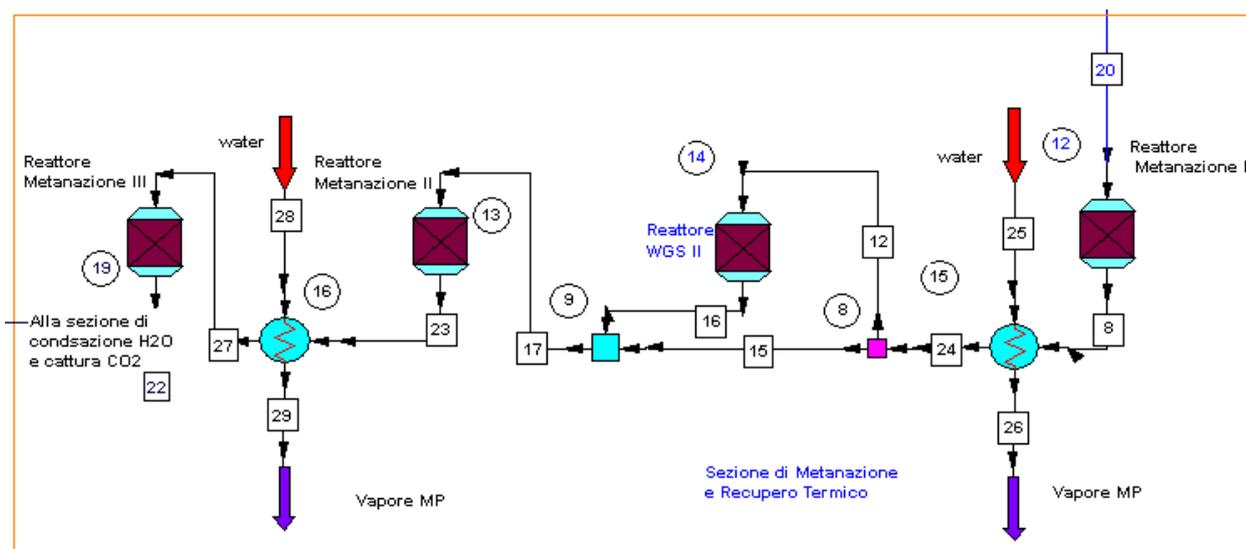


Figura 8: Schema di processo della sezione di metanazione a letto fisso con recupero termico intermedio, caso II

Tabella 6: Dati sezione di metanazione con reattori adiabatici, caso II, gas proveniente dalla sezione di purificazione a freddo, WGS I e compressione a 30 bar

| Stream No.                    | 20                        | 8                          | 24                 | 17                  | 23                          | 27                          | 22                           |
|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Stream Name                   | Corrente in metanazione I | Corrente out metanazione I | Corrente in WGS II | Corrente out WGS II | Corrente out metanazione II | Corrente in metanazione III | Corrente out metanazione III |
| Temp °C                       | 200                       | 710,6417                   | 200                | 297,7517            | 597,4578                    | 200                         | 293,0362                     |
| Pres bar                      | 30                        | 30                         | 30                 | 30                  | 30                          | 30                          | 30                           |
| Enth kcal/h                   | 3,00E+05                  | -3,00E+05                  | 3,40E+05           | -3,40E+05           | -3,40E+05                   | -3,70E+05                   | -3,70E+05                    |
| Vapor mole frac.              | 1                         | 1                          | 1                  | 1                   | 1                           | 1                           | 1                            |
| Total kmol/h                  | 8,9735                    | 7,4294                     | 7,4294             | 7,4294              | 6,5451                      | 6,5451                      | 6,294                        |
| Total kg/h                    | 194,4252                  | 194,4256                   | 194,4256           | 194,4262            | 194,4265                    | 194,4265                    | 194,4266                     |
| Total std L m <sup>3</sup> /h | \                         | \                          | \                  | \                   | \                           | \                           | \                            |
| Total std V m <sup>3</sup> /h | 201,13                    | 166,52                     | 166,52             | 166,52              | 146,7                       | 146,7                       | 141,07                       |
| <b>Flowrates in kg/h</b>      |                           |                            |                    |                     |                             |                             |                              |
| Water                         | 2,3573                    | 16,2657                    | 16,2657            | 2,5148              | 10,4802                     | 10,4802                     | 12,7414                      |
| Hydrogen                      | 6,567                     | 1,8981                     | 1,8981             | 3,4367              | 0,7629                      | 0,7629                      | 0,0038                       |
| <b>Methane</b>                | <b>12,1858</b>            | <b>24,5718</b>             | <b>24,5718</b>     | <b>24,5718</b>      | <b>31,6653</b>              | <b>31,6653</b>              | <b>33,6789</b>               |
| Carbon Monoxide               | 68,3564                   | 46,7313                    | 46,7313            | 25,3512             | 12,9664                     | 12,9664                     | 9,4507                       |
| Carbon Dioxide                | 104,9588                  | 104,9588                   | 104,9588           | 138,5518            | 138,5518                    | 138,5517                    | 138,5517                     |

Tabella 7: Dati concentrazioni Sezione di Metanazione reattori adiabatici, caso III gas proveniente dalla sezione di purificazione a caldo, raffreddamento e compressione

| Stream No.               | 20                        | 8                          | 24              | 17                         | 23                          | 27                          | 22                           |
|--------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Stream Name              | Corrente Metanazione in I | Corrente Metanazione out I | Corrente WGS in | Corrente Metanazione in II | Corrente Metanazione out II | Corrente Metanazione in III | Corrente Metanazione out III |
| Temp °C                  | 200                       | 697,441                    | 200             | 294,8125                   | 651,4952                    | 200                         | 204,8734                     |
| Pres bar                 | 30                        | 30                         | 30              | 30                         | 30                          | 30                          | 30                           |
| Enth kcal/h              | -3,68E+05                 | 3,67E+05                   | 4,12E+05        | -4,12E+05                  | -4,12E+05                   | -4,52E+05                   | -4,52E+05                    |
| Vapor mole frac.         | 1                         | 1                          | 1               | 1                          | 1                           | 1                           | 1                            |
| Total kmol/h             | 10,373                    | 8,6153                     | 8,6153          | 8,6153                     | 7,3674                      | 7,3674                      | 7,3667                       |
| Total kg/h               | 230,9101                  | 230,9106                   | 230,9106        | 230,9113                   | 230,9117                    | 230,9117                    | 230,9117                     |
| Total std L m3/h         | \                         | \                          | \               | \                          | \                           | \                           | \                            |
| Total std V m3/h         | 232,5                     | 193,1                      | 193,1           | 193,1                      | 165,13                      | 165,13                      | 165,11                       |
| <b>Flowrates in kg/h</b> |                           |                            |                 |                            |                             |                             |                              |
| Water                    | 3,1208                    | 18,953                     | 18,953          | 3,4164                     | 14,6571                     | 14,6571                     | 14,6634                      |
| Hydrogen                 | 7,352                     | 2,0373                     | 2,0373          | 3,7758                     | 0,0024                      | 0,0024                      | 0,0003                       |
| Methane                  | 15,076                    | 29,1752                    | 29,1752         | 29,1752                    | 39,1854                     | 39,1854                     | 39,191                       |
| Carbon Monoxide          | 72,9324                   | 48,3162                    | 48,3162         | 24,1596                    | 6,6824                      | 6,6824                      | 6,6726                       |
| Carbon Dioxide           | 132,4289                  | 132,4289                   | 132,4289        | 170,3843                   | 170,3843                    | 170,3843                    | 170,3843                     |

Come si evince dai dati riportati nelle tabelle 5 e 6 , non si riesce a raggiungere una resa in metano > 95% in volume per il caso II: l'idrogeno si esaurisce, il monossido di carbonio è invece ancora presente seppur in quantità limitate; l'H<sub>2</sub>O e la CO<sub>2</sub> saranno separate a valle di tale sezione.

Da evidenziare è il profilo di temperatura lungo la sezione di metanazione: come era ovvio fosse, essendo la reazione esotermica, si osserva un incremento della temperatura, fino a valori superiori a 600°C. Tale temperatura rappresenta un limite operativo poiché al di sopra di tale valore il catalizzatore impiegato inizia a sinterizzare.

In linea di principio, tale problema potrebbe essere risolto utilizzando una serie di reattori che lavorano con catalizzatori di *steam reforming* [18] prodotti e pensati per lavorare a temperature comprese tra 450°C e 850°C; tuttavia le alte temperature richiederebbero materiali di costruzione dei reattori e degli scambiatori tra loro interposti molto costosi; inoltre favoriscono termodinamicamente la formazione di coke.

Un'altra soluzione è quella di lavorare con ricircoli del gas prodotto riducendo così l'aumento di temperatura fino a valori accettabili per il catalizzatore di metanazione. Questo processo è stato ampiamente studiato nel progetto ADAM/EVA attorno agli anni '80.

A valle di tali considerazioni si è effettuato uno studio su reattori isotermi, a letto fluidizzato.

## Reattori a letto fluidizzato

Dal 1950 ad oggi i reattori a letto fluidizzato gas-solido sono stati ampiamente e con successo utilizzati per il processo di metanazione di gas di sintesi proveniente da carbone [19].

Il Bureau of Mines (Stati Uniti, Greyson et al., 1955; Schlesinger et al., 1956) e l'università di Karlsruhe (Germania, processo Comflux) (Hedden et al., 1986; Lommerzheim e Flockenhaus, 1978) furono capaci di misurare i profili di temperatura lungo l'altezza del reattore durante la reazione di metanazione, mentre la composizione del gas era misurata solamente all'ingresso e all'uscita del reattore.

BCR (BituminousCoalResearchInc. Stati Uniti, Bi-Gas Project) (Cobb e Streeter, 1979; Grabski e Diehl, 1973; Streeter et al., 1976; Streeter, 1977) svilupparono un reattore che permette prelievo ed analisi da metà dell'altezza del letto fluidizzato per un'analisi offline a distanza.

Il principale scopo nello sviluppo di reattori catalitici di metanazione è quello di raggiungere un'efficiente rimozione di calore, per minimizzare la disattivazione del catalizzatore dovuta a stress termici e annullare la limitazione della formazione del metano dovuta al raggiungimento dell'equilibrio chimico.

I reattori a letto fluidizzato sembrano essere favorevoli allo scopo, permettono un'operazione isoterma in un singolo stadio, grazie all'alto coefficiente di trasporto del calore.

Inoltre, il movimento delle particelle del catalizzatore attraverso il letto e la possibilità di combinare in un unico apparato le reazioni di WGS e metanazione permette una lunga stabilità del catalizzatore dovuta alla rigenerazione interna, come recentemente dimostrato su differenti scale [19] da Kopyscinski et al. 2010.

E' stato sperimentalmente osservato [6] che solamente in pochi casi la temperatura aumenta di circa 80°C nei primi mm del letto, e che incrementando il flusso volumetrico nel letto la formazione di hot spot diminuisce e si sviluppa un profilo di temperatura pressoché isoterma.

Tutti gli esperimenti effettuati, hanno raggiunto una conversione del CO praticamente del 100%.

Viene mostrato che più del 96% della conversione del CO avviene nella parte più bassa del letto fluidizzato. [20]

Yingli Wang, Liao Liu, Qiang Li, Jian Yu e Fabing Su studiarono il confronto dell'efficienza della metanazione da syngas su reattori fluidizzati e a letto fisso a pressione atmosferica e temperatura pari a 300°C [21]. Osservarono una distribuzione del gas CH<sub>4</sub> prodotto pari al 62,9% in volume nel reattore a letto fluidizzato, e del 46,5% in volume nel reattore a letto fisso.

I reattori di metanazione sono stati simulati con reattori EREA in modalità isoterma.

Si riporta lo schema di processo della sezione di metanazione (Figura 9) e le tabelle 7 e 8 dei risultati ottenuti:

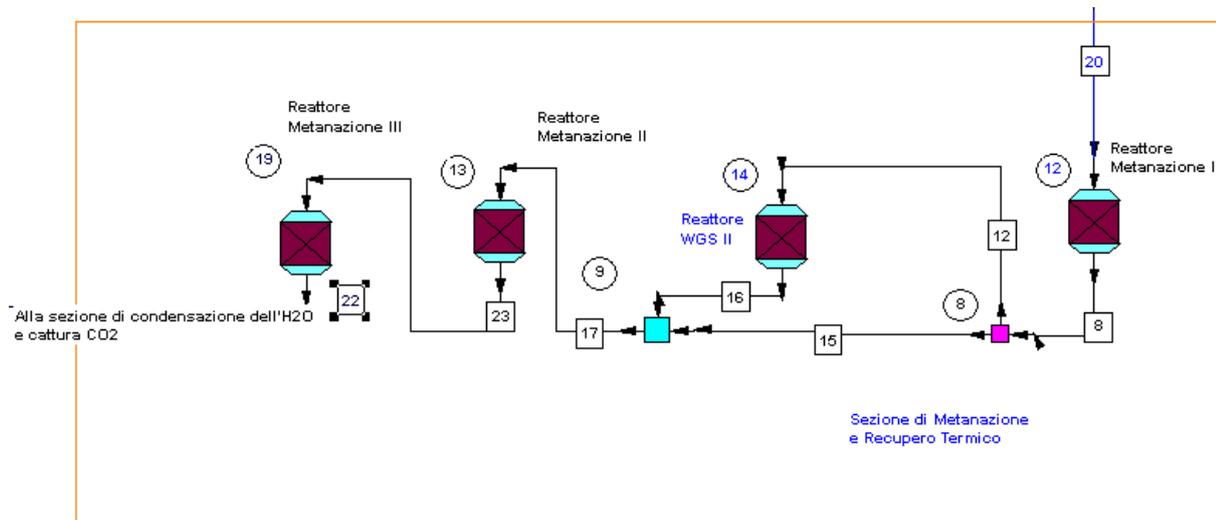


Figura 9: Schema di processo della sezione di metanazione a letto fluidizzato con recupero termico intermedio

Tabella 8: Dati della sezione di metanazione reattori isotermi, caso II, gas proveniente dalla sezione di purificazione a freddo

| Stream No.                    | 20                        | 8                          | 12                 | 16                  | 23                          | 22                           |
|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------|---------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Stream Name                   | Corrente in metanazione I | Corrente out metanazione I | Corrente in WGS II | Corrente out WGS II | Corrente out metanazione II | Corrente out metanazione III |
| Temp °C                       | 200                       | 300                        | 300                | 300                 | 300                         | 300                          |
| Pres bar                      | 30                        | 30                         | 30                 | 30                  | 30                          | 30                           |
| Enth kcal/h                   | -3,00E+05                 | -3,49E+05                  | -3,49E+05          | -3,58E+05           | -3,75E+05                   | -3,75E+05                    |
| Vapor mole frac.              | 1                         | 1                          | 1                  | 1                   | 1                           | 1                            |
| Total kmol/h                  | 8,9731                    | 6,8024                     | 6,8024             | 6,8024              | 6,1431                      | 6,1431                       |
| Total kg/h                    | 194,4082                  | 194,4088                   | 194,4088           | 194,4096            | 194,4099                    | 194,4099                     |
| Total std L m <sup>3</sup> /h | \                         | \                          | \                  | \                   | \                           | \                            |
| Total std V m <sup>3</sup> /h | 201,12                    | 152,47                     | 152,47             | 152,47              | 137,69                      | 137,69                       |
| <b>Flowrates in kg/h</b>      |                           |                            |                    |                     |                             |                              |
| Water                         | 2,3568                    | 21,9089                    | 21,9089            | 4,0426              | 9,9814                      | 9,9814                       |
| Hydrogen                      | 6,5669                    | 0,0035                     | 0,0035             | 2,0027              | 0,0091                      | 0,0091                       |
| Methane                       | 12,1858                   | 29,5976                    | 29,5976            | 29,5976             | 34,8863                     | 34,8863                      |
| Carbon Monoxide               | 68,3574                   | 37,9575                    | 37,9575            | 10,1787             | 0,9451                      | 0,9451                       |
| Carbon Dioxide                | 104,9413                  | 104,9413                   | 104,9413           | 148,588             | 148,588                     | 148,588                      |

Tabella 9: Dati della Sezione di metanazione reattori isotermi, caso III, gas proveniente dalla sezione di purificazione a caldo

| Stream No.                    | 20                        | 8                          | 12                 | 16                  | 17                         | 23                          | 22                           |
|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------|---------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Stream Name                   | Corrente Metanazione I in | Corrente Metanazione I out | Corrente WGS II in | Corrente WGS II out | Corrente Metanazione II in | Corrente Metanazione II out | Corrente Metanazione III out |
| Temp °C                       | 200                       | 300                        | 300                | 300                 | 300,0002                   | 300                         | 300                          |
| Pres bar                      | 30                        | 30                         | 30                 | 30                  | 30                         | 30                          | 30                           |
| Enth kcal/h                   | -3,68E+05                 | -4,22E+05                  | -3,37E+05          | -3,45E+05           | -4,29E+05                  | -4,44E+05                   | -4,48E+05                    |
| Vapor mole frac.              | 1                         | 1                          | 1                  | 1                   | 1                          | 1                           | 1                            |
| Total kmol/h                  | 10,373                    | 7,9429                     | 6,3544             | 6,3533              | 7,9419                     | 7,3762                      | 7,2834                       |
| Total kg/h                    | 230,9101                  | 230,9108                   | 184,7287           | 184,7293            | 230,9115                   | 230,9117                    | 230,9118                     |
| Total std L m <sup>3</sup> /h | \                         | \                          | \                  | \                   | \                          | \                           | \                            |
| Total std V m <sup>3</sup> /h | 232,5                     | 178,03                     | 142,42             | 142,4               | 178,01                     | 165,33                      | 163,25                       |
| <b>Flowrates in kg/h</b>      |                           |                            |                    |                     |                            |                             |                              |
| Water                         | 3,1208                    | 25,0095                    | 20,0076            | 4,684               | 9,6859                     | 14,7814                     | 13,0825                      |
| Hydrogen                      | 7,352                     | 0,0042                     | 0,0034             | 1,7159              | 1,7167                     | 0,0062                      | 0,0093                       |
| Methane                       | 15,076                    | 34,5686                    | 27,6549            | 27,6635             | 34,5773                    | 39,115                      | 39,8593                      |
| Carbon Monoxide               | 72,9324                   | 38,8996                    | 31,1197            | 7,2642              | 15,0442                    | 7,1215                      | 1,881                        |
| Carbon Dioxide                | 132,4289                  | 132,4289                   | 105,9431           | 143,4017            | 169,8875                   | 169,8875                    | 176,0798                     |

Al fine di mantenere un rapporto H<sub>2</sub>/CO ottimale la corrente in uscita dal primo reattore di metanazione è stata divisa: l'85% è stato inviato al reattore di WGS ed il restante direttamente al secondo reattore di metanazione.

Decisamente migliori sono i risultati ottenuti dalla simulazione con reattori isotermi, che permettono di ottenere, post condensazione dell'H<sub>2</sub>O e cattura della CO<sub>2</sub>, un vettore energetico contenente più del 95% in volume di CH<sub>4</sub>.

## Eliminazione H<sub>2</sub>O e cattura CO<sub>2</sub>

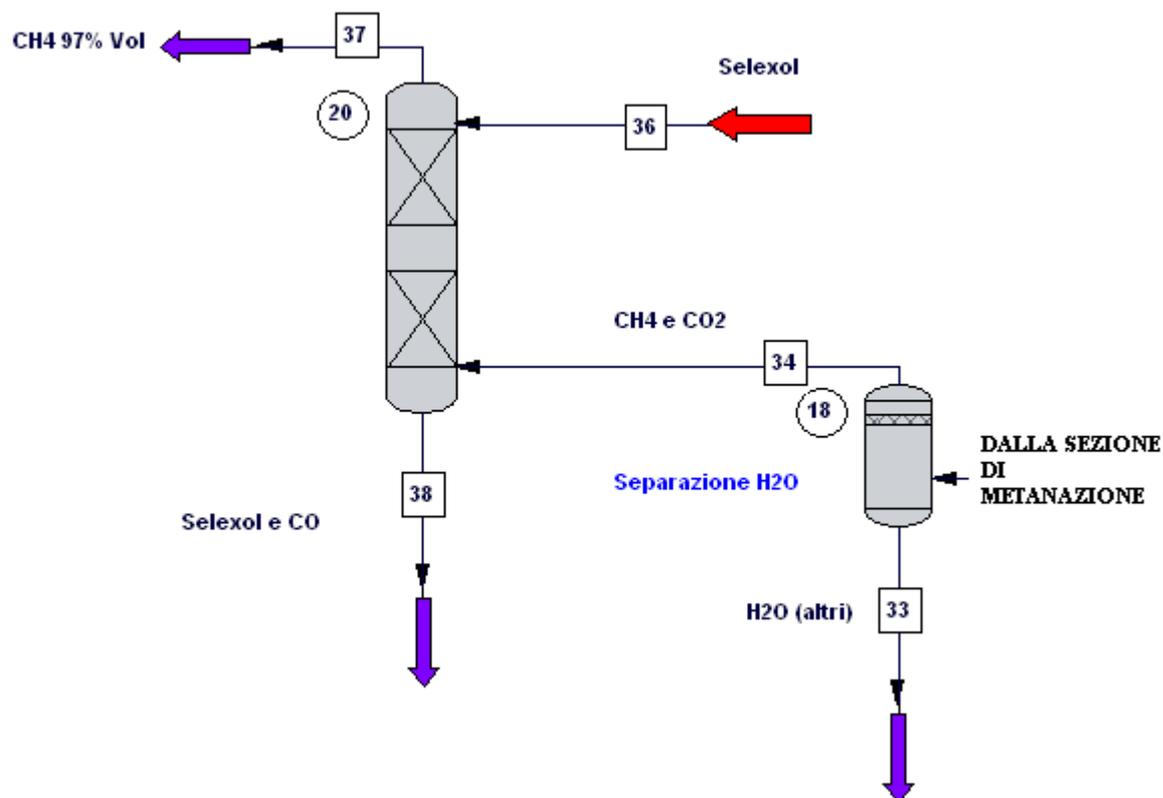
E' stata effettuata un'analisi sull'incidenza della CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O presenti nel gas entrante, sui prodotti e gli effetti di un eventuale step di condensazione del vapore e cattura della CO<sub>2</sub> prima dell'ingresso nel reattore di metanazione. (Appendice B)

Il gas in uscita dalla sezione di metanazione, conterrà un'alta percentuale di metano, di H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>.

L'acqua viene condensata e separata dal gas, nella simulazione ChemCAD a valle della sezione di metanazione, il gas attraversa un flash che lavora a pressione costante e T ambiente.

La CO<sub>2</sub> viene separata in una colonna d'assorbimento, simulata come una SCDS *column*, in cui sono stati settati il numero di stadi e la portata di solvente in testa. Come solvente è stato scelto il Selexol, già disponibile nella libreria del software.

Per una descrizione più dettagliata del processo si fa riferimento al processo già implementato, in cui viene presa in considerazione anche la rigenerazione del solvente e la separazione delle correnti di CH<sub>4</sub> e di CO<sub>2</sub>.



Il gas così convertito e già compresso sarà immediatamente disponibile per l'invio alla rete di distribuzione o all'utilizzazione nell'autotrazione o come combustibile in caldaia per uso privato o per impianti CHP.

## Conclusioni

E' stato calcolato il rendimento chimico come rapporto tra il potere calorifico del metano prodotto rispetto alla potenza installata dell'impianto di taglia pari ad 1 MWth.

Si riporta una tabella dei quantitativi in CH<sub>4</sub> prodotti nella simulazioni dei tre casi:

Tabella 10: Rendimento Chimico

|                                       | Caso I | Caso II | Caso III |
|---------------------------------------|--------|---------|----------|
| Portata CH <sub>4</sub> prodotta kg/h | 50,47  | 33,31   | 39,7     |
| Rendimento chimico                    | 0,78   | 0,51    | 0,61     |

Osservando i diversi rendimenti chimici è visibile quanto il processo di gassificazione pesi sulle rese del metano prodotto e sui rendimenti, dimostrando le potenzialità della tecnologia UNIQUE.

Inoltre, la qualità del syngas prodotto influenza i costi d'investimento, in quanto la pulizia a caldo del gas evita l'installazione delle sezioni di scrubber e adsorbimento con un considerevole risparmio di costi di investimento e di esercizio. Resta inalterata la sezione di compressione e raffreddamento per il recupero termico e la produzione di una linea di vapore a media pressione.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Sabatier and J.B. Senderens, C.R. Acad. Sci. Paris **134** (1902), p. 514
- [2] J.R. Rostrup-Nielsen and K. Aasberg-Petersen, Fuel Cell Handbook, vol. 3, Wiley, New York (2003) p. 159.
- [3] C. M. van der Meijden, H. J. Veringa, L.P.L.M. Rabou, Biomass and Bioenergy 34 (2010) p. 302-311
- [4] C.M. van der Meijden, H.J. Veringa, A. van der Drift e J.V. Vrugdenhil, Energy research centre of the Netherlands  
[http://www.milenatechnology.com/fileadmin/milenatechnology/user/documents/reports/Milena\\_Valencia\\_2008\\_Paper.pdf](http://www.milenatechnology.com/fileadmin/milenatechnology/user/documents/reports/Milena_Valencia_2008_Paper.pdf)
- [5] Deliverable "Bench scale tests of gasification and hot gas cleaning and conditioning in one reactor vessel" UNIQUE Project G. A. No. 211517  
[http://www.uniqueproject.eu/deliver\\_pro.asp](http://www.uniqueproject.eu/deliver_pro.asp)
- [6] Deliverable "Test campaign with the ICBFB reactor: effect of catalyst and sorbents on the syngas quality in the steam/O<sub>2</sub> gasification process" UNIQUE Project G. A. No. 211517 [http://www.uniqueproject.eu/deliver\\_pro.asp](http://www.uniqueproject.eu/deliver_pro.asp)
- [7] Jan Kopyscinski, Tilman J. Schildhauer, Serge M.A. Biollaz, Chemical Engineering Science (2011) **Volume:** 66, Issue: 5, Publisher: Elsevier, Pages: 924-934
- [8] T. Phuphuakrat, T. Namioka, K. Yoshikawa, Bioresource Technology (2011) Volume: 102, Issue: 2, Publisher: Elsevier Ltd, Pages: 543-549
- [9] A. Blasi, G. Fiorenza, E. Viola, G. Braccio, "Biomass Pilot plant for hydrogen production: design of a novel biodiesel scrubber"  
[http://www.prewin.eu/Gebze2007/Papers/Blasi\\_Biomass%20for%20H2%20Production-Novel%20Biodiesel%20Scrubber.pdf](http://www.prewin.eu/Gebze2007/Papers/Blasi_Biomass%20for%20H2%20Production-Novel%20Biodiesel%20Scrubber.pdf)
- [10] R. Westerterp, W.P.M. van Swaaij and A.C.M. Beenackers, Chemical reactor design and operation p.366-367, 1984 ISBN 0 471 90183 0
- [11] G. Braccio, Accordo di Programma MSE-ENEA "RICERCA DISISTEMA ELETTRICO"; carboni attivi, adsorbimento H<sub>2</sub>S, UPRSE-MR/2010,  
<http://old.enea.it/eventi/eventi2010/RicercaSistemaElettrico261010/Braccio.pdf>
- [12] Monteleone, M. De Francesco, S. Galli, M. Marchetti, V. Naticchioni, Alimentazione di celle a carbonati fusi con Biogas: sperimentazione dei processi e progettazione di un sistema completo digestore/clean up; prove in cella con gas simulati, con componenti sia tradizionali che innovativi. Rapporto finale.  
[http://www.sede.enea.it/attivita\\_ricerca/energia/sistema\\_elettrico/Celle-combustibile-biomasse/5\\_ENEA-Clean-up.pdf](http://www.sede.enea.it/attivita_ricerca/energia/sistema_elettrico/Celle-combustibile-biomasse/5_ENEA-Clean-up.pdf)
- [13] K. Yaccato, R. Carhart, A. Hagemeyer, A. Lesik, P. Strasser, A.F. Volpe Jr., H. Turner, H. Weinberg, R.K. Grasselli, C. Brooks, Applied Catalysis, General 296(2005) p.30-48
- [14] T. Tago, T. Hanaoka, P. Dhupatemiya, H. Hayashi, M. Kishida, K. Wakabayashi, Catal.lett. 64 (2000) p. 27-31
- [15] S. Sun, N. Tsubaki, K. Fujimoto, Chem. Lett. (2) (2000) 176-177
- [16] J.C. Medina, S.J. Butala, C.H. Bartholomew, M.L. Lee, Geochim. Cosmochim. Acta 64 (4) (2000) 643-649
- [17] H. Topsoe, "From solid fuels to substitute natural gas using TREMP"  
[http://www.topsoe.com/business\\_areas/gasification\\_based/Processes/~media/PDF%20files/SNG/Topsoe\\_TREMP.ashx](http://www.topsoe.com/business_areas/gasification_based/Processes/~media/PDF%20files/SNG/Topsoe_TREMP.ashx)

[18] H.H.Gierlich, M.Fremery, A.Skov, Chem.Ing.Tech. 52(1980) 504

[19] Kopycinsky J., Schildhauer, T.J. Biollaz, S.M.A. 2010a"Production of synthetic natural gas from coal and dry biomass a technology review from 1950 to 2009", Fuel 89 (8), 1763.

[20] R. C. Streeter,"Recent developments in fluidized-bed methanation research.

Proceedings of the ninth Syntethic pipeline gas Symposium, Bitouminous Coal Research, Inc., pp 153-165

[21] Y.Wang, J. Liu, Q. Li, J. Yu, F. Su" Performance comparison of syngas methanation on fluidized and fixed bed reactors" ;2010 ECI Conference on the 13<sup>th</sup>International Conference on Fluidization; 2011 Paper 102

## Appendice A

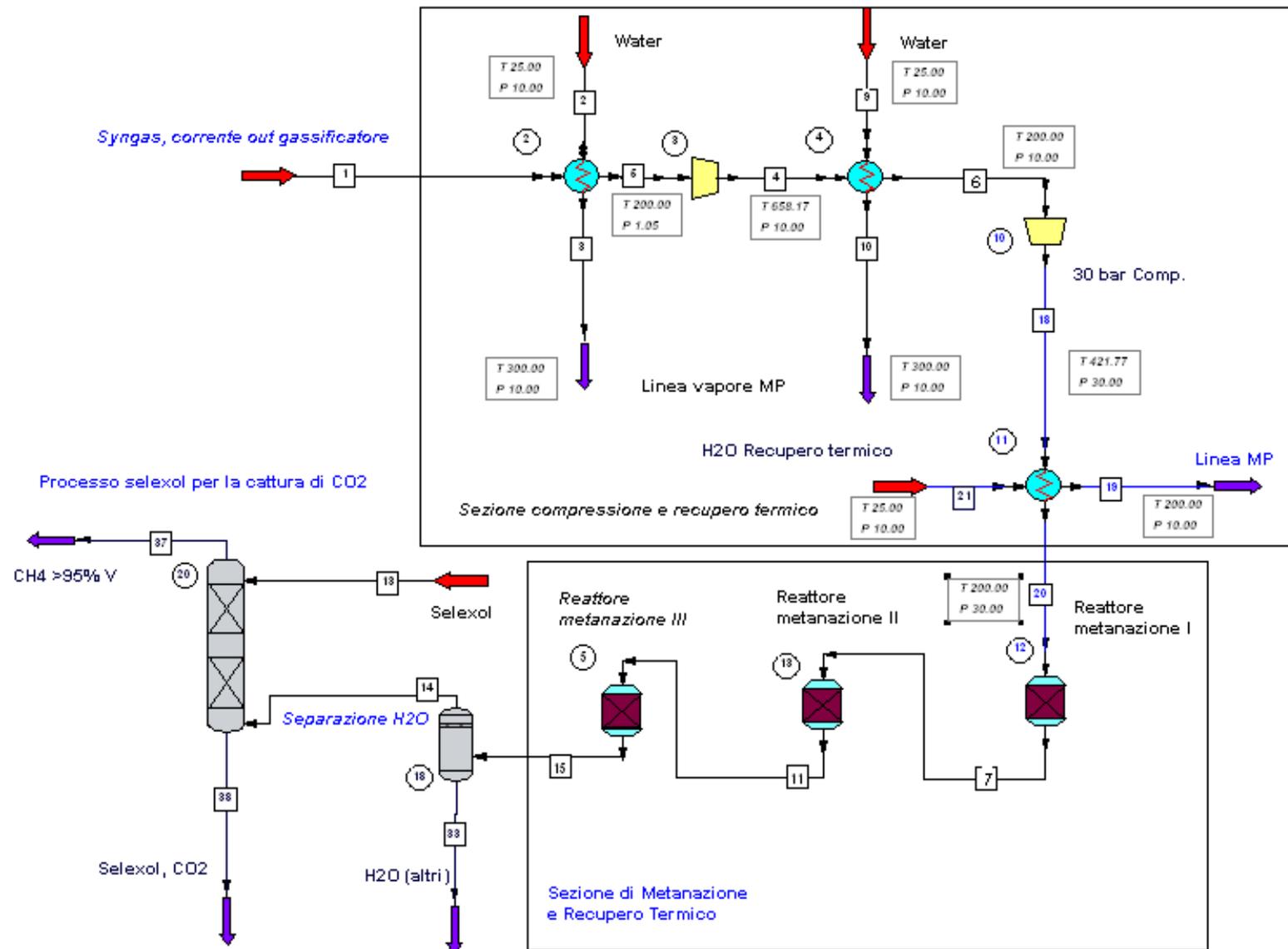


Figura A1: Schema di processo del caso I, purificazione a caldo, assenza sezione WGS, metanazione isoterma.

## Schema metanazione isoterma composizione I

### Recupero termico

Tabella A1: Recupero termico caso I

| HeatExchangerSummary |            |          |            |
|----------------------|------------|----------|------------|
| Equip. No.           | 2          | 4        | 11         |
| Name                 |            |          |            |
| 1st Stream T Out °C  | 200        | 200      | 200        |
| 2nd Stream T Out °C  | 300        | 300      | 200        |
| Calc Ht Duty kcal/h  | 78655,3359 | 54274    | 25523,8555 |
| LMTD (End points) °C | 327,4731   | 255,9081 | 197,6175   |
| LMTD Corr Factor     | 1          | 1        | 1          |
| Utility Option:      | 1          | 1        | 3          |
| 1st Stream Pout bar  | 1,05       | 10       | 10         |
| 2nd Stream Pout bar  | 10         | 10       | 30         |

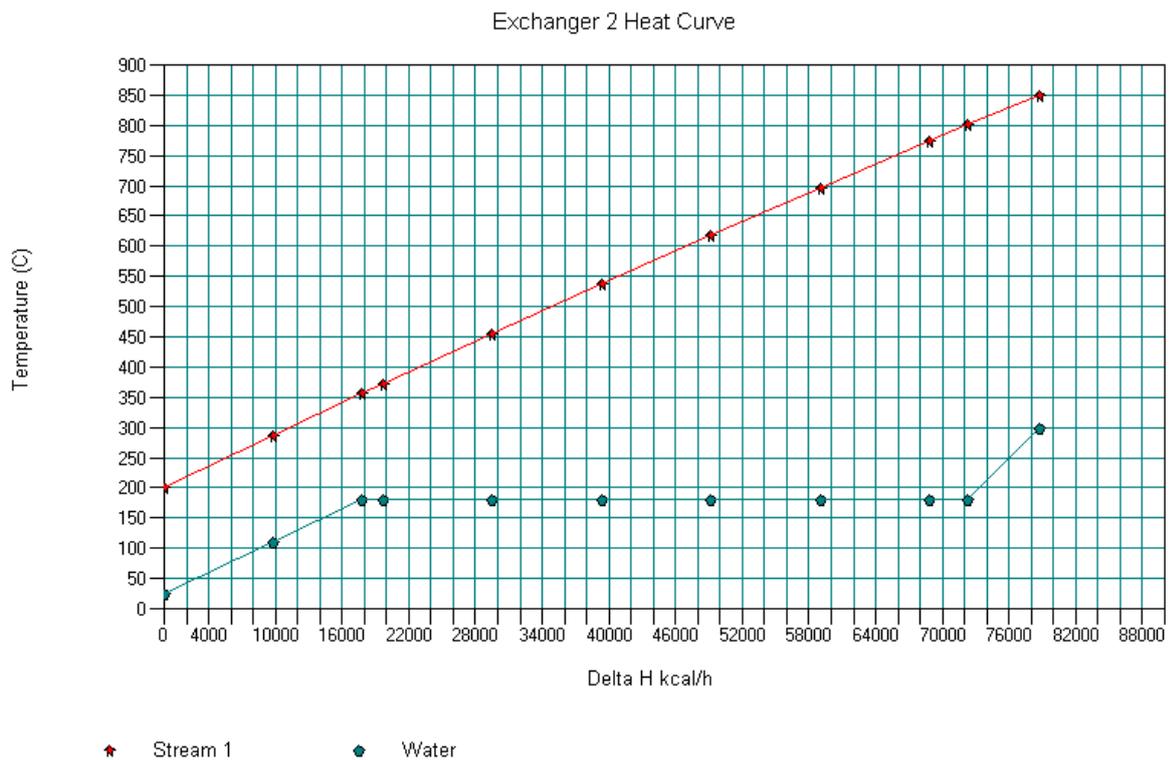
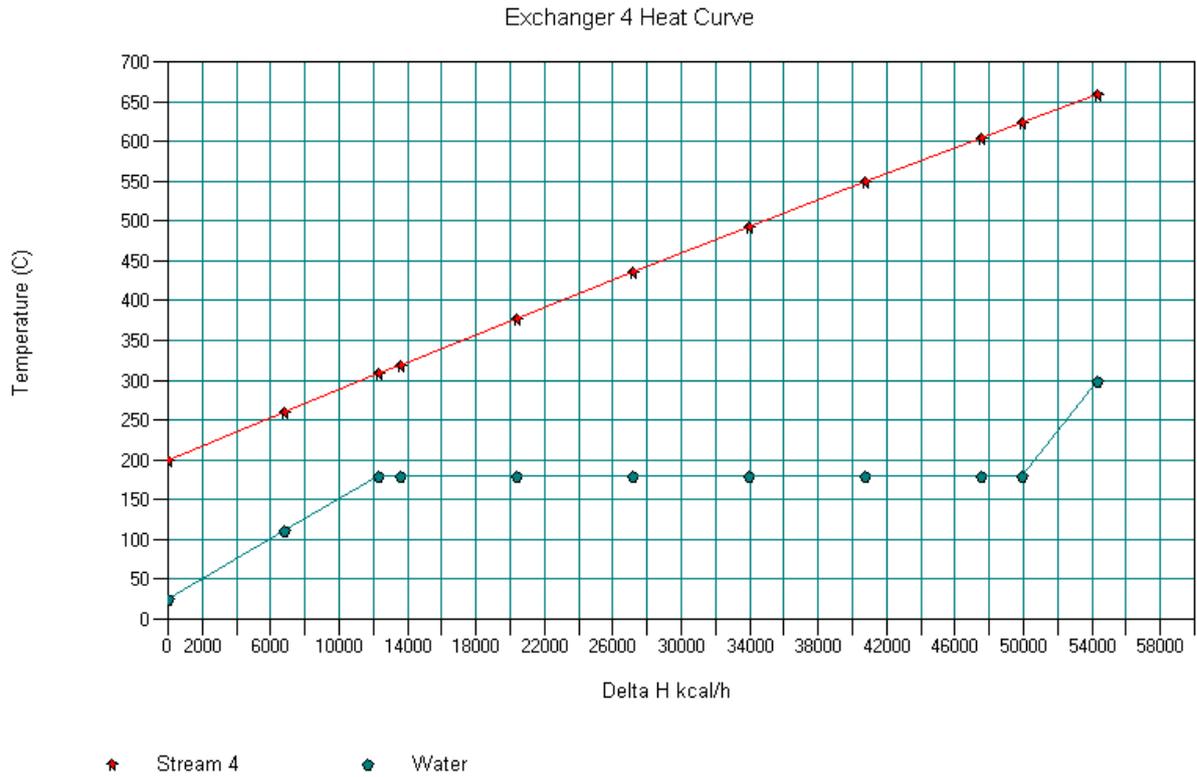
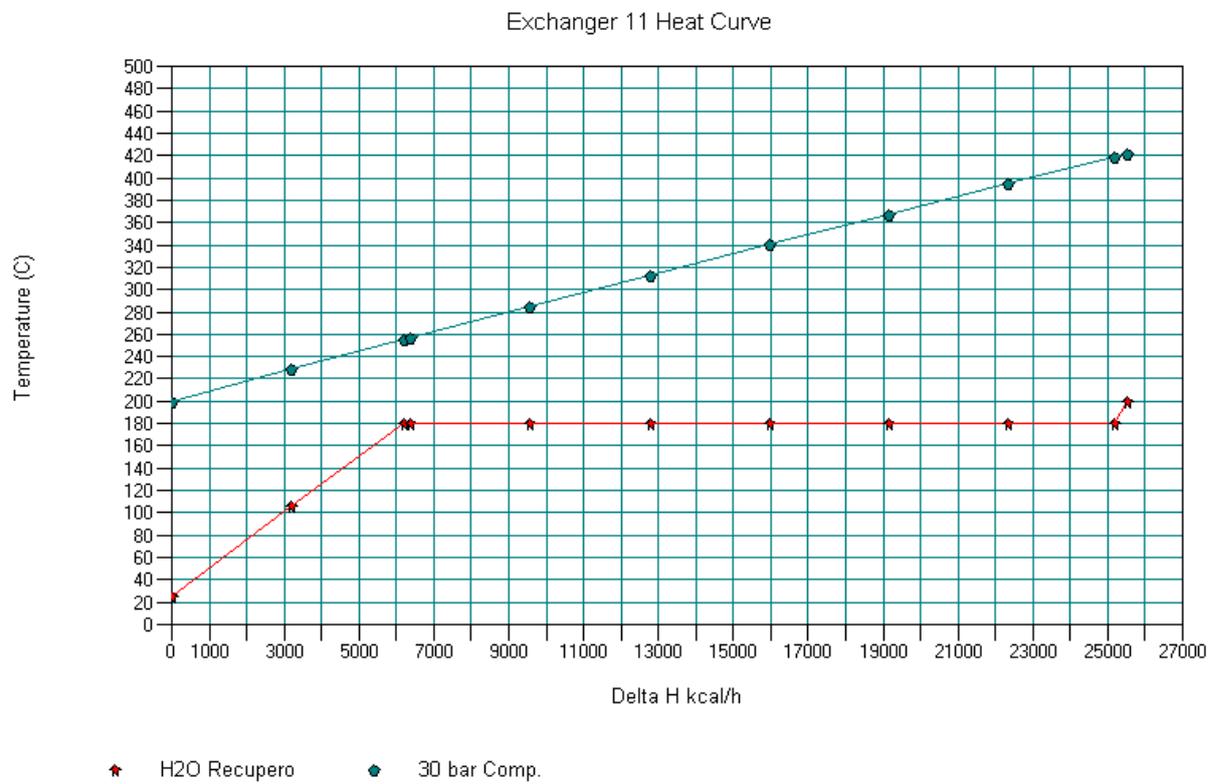


Figura A.2: Grafico scambio termico scambiatore n° 2



*Figura A.3: Grafico scambio termico scambiatore n°4*



*Figura A.4: Grafico scambio termico scambiatore n° 11*

## Sezione di compressione

Tabella A2: Sezione di compressione

|                            |            |            |
|----------------------------|------------|------------|
| CompressorSummary          |            |            |
| Equip. No.                 | 3          | 10         |
| Name                       |            |            |
| Pressure out bar           | 10         | 30         |
| Type of Compressor         | 1          | 2          |
| Efficiency                 | 0,75       | 0,75       |
| Actualpower kcal/h         | 53018,2773 | 23447,8574 |
| Cp/Cv                      | 1,3337     | 1,3364     |
| Theoreticalpower (kcal/h)  | 39763,707  | 16752,3027 |
| Ideal Cp/Cv                | 1,3336     | 1,3336     |
| CalcPout bar               | 10         | 30         |
| Calc. mass flowrate (kg/h) | 229        | 229        |

## Sezione di metanazione

Tabella A3: report reattori di metanazione

|                            |                        |                         |                          |
|----------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Equilibrium ReactorSummary |                        |                         |                          |
| Equip. No.                 | 12                     | 13                      | 5                        |
| Name                       | Reattore metanazione I | Reattore metanazione II | Reattore metanazione III |
| Thermal mode               | 2                      | 2                       | 2                        |
| Temperature °C             | 300                    | 300                     | 300                      |
| Heat duty kcal/h           | -114850,83             | -6482,8765              | 0,126                    |
| Reactionphase              | 1                      | 1                       | 1                        |
| Calc. Mode                 | 1                      | 1                       | 1                        |
| No of Reactions            | 1                      | 1                       | 1                        |
| Calc IG Ht of Rxn (kcal/h) | -119642,6              | -5945,1802              |                          |

Tabella A4: Composizioni correnti in ingresso ed uscita dalla sezione di metanazione

|                               |                                 |                                  |
|-------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| FLOW SUMMARIES:               |                                 |                                  |
| Stream No.                    | 20                              | 15                               |
| Stream Name                   | Corrente in sezione metanazione | Corrente out sezione metanazione |
| Temp °C                       | 200                             | 300                              |
| Pres bar                      | 30                              | 30                               |
| Enth kcal/h                   | -3,51E+05                       | -4,72E+05                        |
| Vapor mole frac.              | 1                               | 1                                |
| Total kmol/h                  | 14,0362                         | 8,8745                           |
| Total kg/h                    | 229,863                         | 229,8644                         |
| Total std L m <sup>3</sup> /h | \                               | \                                |
| Total std V m <sup>3</sup> /h | 314,6                           | 198,91                           |
| <b>Flowrates in kg/h</b>      |                                 |                                  |
| Water                         | 0                               | 49,2129                          |
| Hydrogen                      | 15,9853                         | 0,0735                           |
| Methane                       | 9,2247                          | 50,6299                          |
| Carbon Monoxide               | 68,0643                         | 0                                |
| Carbon Dioxide                | 136,431                         | 129,7905                         |
| Naphthalene                   | 0,1577                          | 0,1577                           |

## Condensazione H<sub>2</sub>O e cattura CO<sub>2</sub>

Tabella A5: Report operazioni unitaria per la condensazione dell'acqua

|                   |            |
|-------------------|------------|
| Flash Summary     |            |
| Equip. No.        | 18         |
| Name              |            |
| Flash Mode        | 2          |
| Param 1           | 20         |
| Param 2           | 30         |
| Heat duty kcal/h  | -52423,457 |
| K values:         |            |
| Water             | 7,84E-04   |
| Hydrogen          | 2442,434   |
| Methane           | 1246,754   |
| Carbon Monoxide   | 1964,528   |
| Carbon Dioxide    | 1,912      |
| Hydrogen Sulphide | 0,614      |
| Ammonia           | 0,285      |
| Naphthalene       | 8,30E-06   |
| 1-1-Bicyclohexy   | 3,20E-06   |
| Selexol (TM)      | 1,66E-07   |

Tabella A6: Assorbimento dell'anidride carbonica

|                                  |          |
|----------------------------------|----------|
| ScdsRigorousDistillation Summary |          |
| Equip. No.                       | 20       |
| Name                             |          |
| No. of stages                    | 20       |
| 1st feed stage                   | 1        |
| 2nd feed stage                   | 20       |
| Est. dist. Rate (kmol/h)         | 3,9729   |
| Est. T top °C                    | 11,3278  |
| Est. T bottom °C                 | 16,3277  |
| Top pressure bar                 | 30       |
| Initialflag                      | 6        |
| CalcReflux mole (kmol/h)         | 10,01    |
| Calc Reflux mass kg/h            | 2663,46  |
| Optimization flag                | 1        |
| Calc.tolerance                   | 1,28E-06 |

Tabella A7: Composizioni finali a valle dell'eliminazione dell'acqua e la cattura della CO<sub>2</sub>

|                               |                                |   |
|-------------------------------|--------------------------------|---|
| FLOW SUMMARIES:               |                                |   |
| Stream No.                    | 15                             | 37  |
| Stream Name                   | Condensazione H <sub>2</sub> O | Assorbimento CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> >95% V |
| TempC                         | 300                            | 9,992   |
| Presbar                       | 30                             | 30  |
| Enthkcal/h                    | -4,72E+05                      | -57978  |
| Vapor mole frac.              | 1                              | 1   |
| Total kmol/h                  | 8,8745                         | 3,1836  |
| Total kg/h                    | 229,8644                       | 50,5759   |
| Total std L m <sup>3</sup> /h | \                              | \   |
| Total std V m <sup>3</sup> /h | 198,91                         | 71,36   |
| <b>Flowrates in kg/h</b>      |                                |   |
| Water                         | 49,2129                        | 0   |
| Hydrogen                      | 0,0735                         | 0,0734  |
| Methane                       | 50,6299                        | 50,4756   |
| Carbon Monoxide               | 0                              | 0,0267  |
| Carbon Dioxide                | 129,7905                       | 0   |
| Naphthalene                   | 0,1577                         | 0   |
| Selexol (TM)                  | 0                              | 0,0001  |

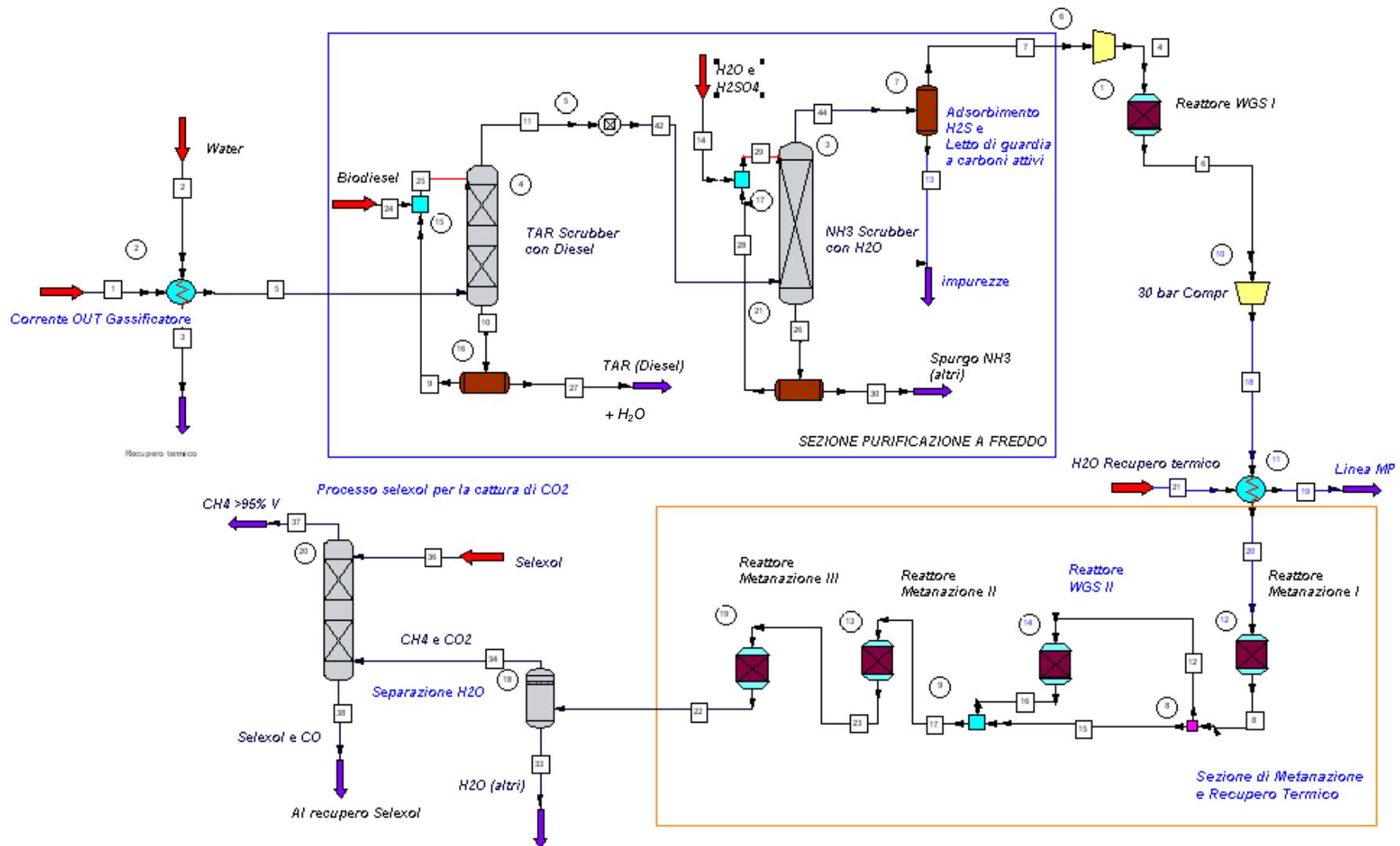


Figura A5: Schema di processo del caso II, purificazione a freddo, metanazione isoterma.

## Schema metanazione isoterma composizione II

### Recupero termico

Tabella A.8: Recupero termico caso II

| HeatExchangerSummary |                     |                 |
|----------------------|---------------------|-----------------|
| Equip. No.           | 2                   | 11              |
| Name                 | Post gassificazione | Pre metanazione |
| 1st Stream T Out °C  | 150                 | 200             |
| 2nd Stream T Out °C  | 300                 | 200             |
| CalHt Duty kcal/h    | 74971,5859          | 26150,373       |
| LMTD (End points)C   | 286,8512            | 305,6555        |
| LMTD CorrFactor      | 1                   | 1               |
| Utility Option:      | 1                   | 3               |
| 1st StreamPout bar   | 1,05                | 10              |
| 2nd StreamPout bar   | 10                  | 30              |

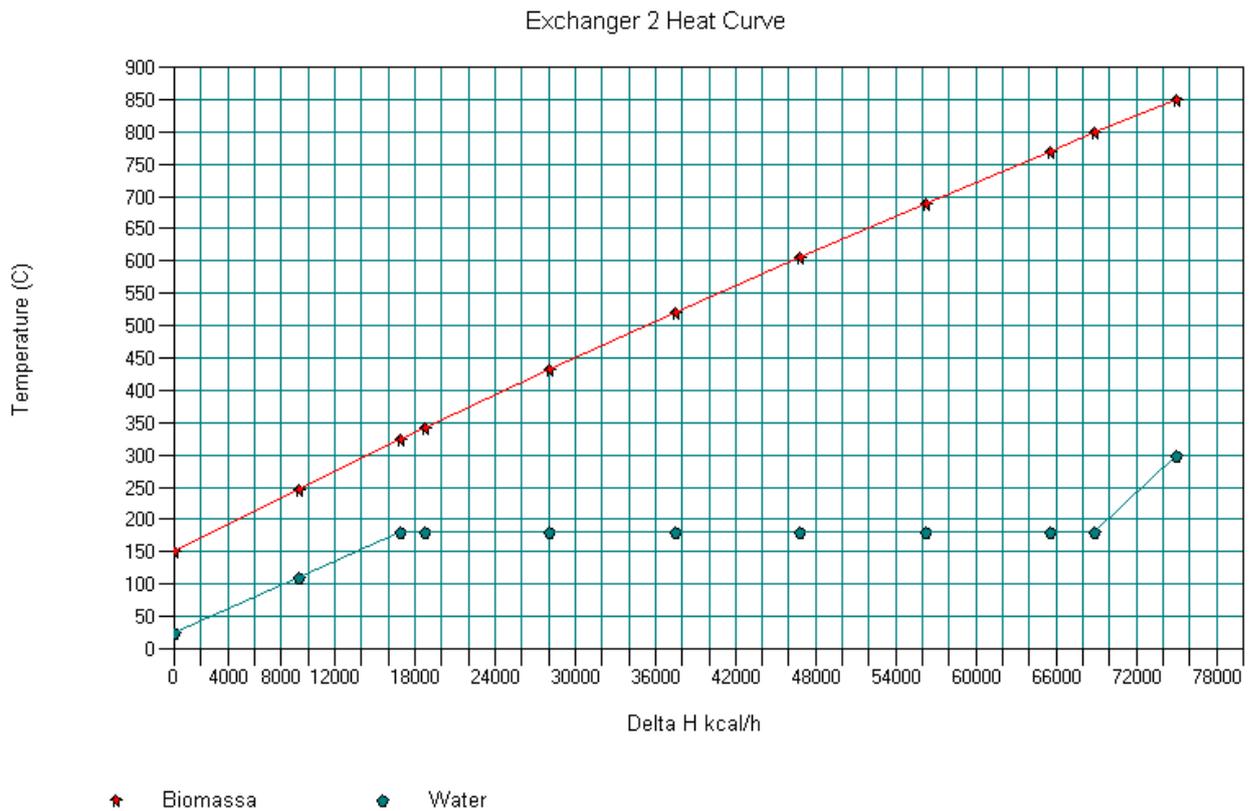
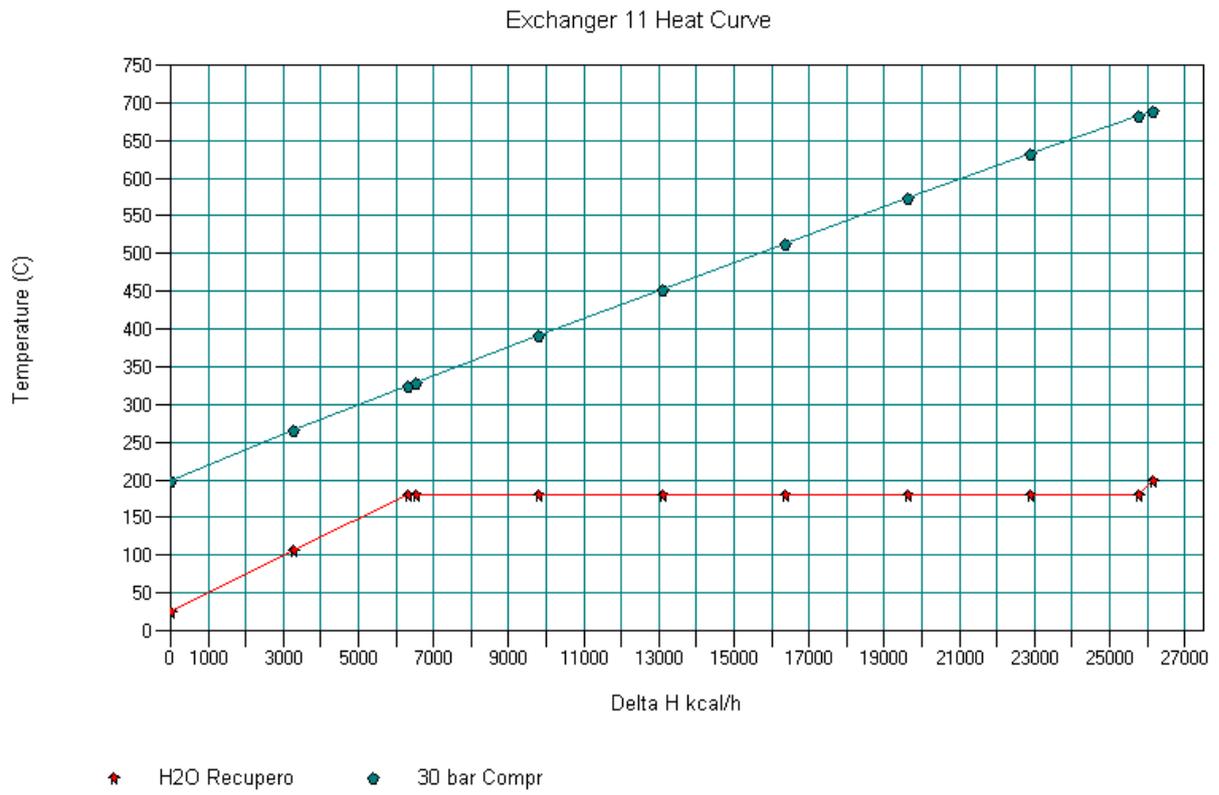


Figura A.6: Recupero termico scambiatore di calore n°2



*Figura A.7: Recupero termico scambiatore di calore n°11*

## Pulizia del syngas

Tabella A.9: Sezione pulizia a freddo: tar e NH<sub>3</sub> scrubbing

| ScdsRigorousDistillationSummary              |           |           |
|--|-----------|-----------|
| Equip. No.                                   | 4         | 3         |
| Name   |           |           |
| No. of stages                                | 10        | 10        |
| 1st feed stage                               | 1         | 1         |
| 2nd feed stage                               | 10        | 10        |
| Est. dist. Rate                              | 10,1722   | 9,2245    |
| (kmol/h)                                     |           |           |
| Est. T top °C                                | 38,7429   | 20,1261   |
| Est. T bottom °C                             | 101,2429  | 22,7297   |
| Initialflag                                  | 6         | 6         |
| CalcReflux mole                              | 10,0587   | 200,9971  |
| (kmol/h)                                     |           |           |
| Calc Reflux mass kg/h                        | 1665,6393 | 3648,3699 |
| Columntype                                   | 0         | 1         |
| Columndiameter m                             | 2         | 0,5       |
| Thickness (top) mm                           |           | 1,587     |
| Thickness (bot) mm                           |           | 1,587     |
| No of sections                               | 0         | 1         |
| Packingheight (1) m                          | 3         |           |
| Packingsize mm                               | 25        |           |
| Pack. Surface m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> | 223       |           |
| Crimpheight mm                               | 12,4      |           |
| Channel base mm                              | 25,9      |           |
| Channel side mm                              | 18        |           |
| Pack voidfraction                            | 0,95      |           |
| Channel flow angle                           | 45        |           |
| No of passes (S1)                            | 6         | 0         |
| Frac. hole area                              | 0,11      |           |
| Holepitch mm                                 | 12,7      |           |
| Vapor recondensing                           | 1         | 0         |
| Optimizationflag                             | 1         | 1         |
| Calc.tolerance                               | 1,88E-06  | 0,0002    |

*Tabella A.10: Adsorbimento H<sub>2</sub>S e letto di guardia a carboni attivi*

|  |   |            |
|--|---|------------|
| Component Separator Summary              |   |            |
| Equip. No.                               |   | 7          |
| Name                                     | Adsorbimento H <sub>2</sub> S e Letto di guardia carboni attivi |            |
| Top TempSpec                             | °C  | 50         |
| Bottom TempSpec                          | °C  | 50         |
| Split Basis                              |   | 1          |
| Split Destination                        |   | 1          |
| Heat duty                                | kcal/h  | 14737,7344 |
| Component H <sub>2</sub> S               | kg/h  | 0,0008964  |
| Component NH <sub>3</sub>                | kg/h  | 8,46E-06   |
| Component C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> | kg/h  | 4,80E-21   |
| Component Biodiesel                      | kg/h  | 7,8E-19    |
| Component HCl                            | kg/h  | 0,01309    |
| Component H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | kg/h  | 8,098E-09  |

*Tabella A.11: Reattore di WGS I*

|                            |          |            |
|----------------------------|----------|------------|
| Equilibrium ReactorSummary |          |            |
| Equip. No.                 |          | 1          |
| Name                       |          |            |
| Thermal mode               |          | 2          |
| Temperature                | °C       | 339,431    |
| Heat duty                  | kcal/h   | -2621,9958 |
| Reactionphase              |          | 1          |
| Calc. Mode                 |          | 1          |
| No of Reactions            |          | 1          |
| Calc IG Ht of Rxn          | (kcal/h) | -1371,0718 |

## Sezione metanazione

Tabella A.12: Report reattori della sezione di metanazione

| Equip. No.                 | 12                     | 14              | 13                      | 19                       |
|----------------------------|------------------------|-----------------|-------------------------|--------------------------|
| Name                       | Reattore metanazione I | Reattore WGS II | Reattore metanazione II | Reattore metanazione III |
| Thermal mode               | 2                      | 2               | 2                       | 2                        |
| Temperature °C             | 300                    | 300             | 300                     | 300                      |
| Heat duty kcal/h           | -52271,82              | -7651,7285      | -14783,517              | -2458,5886               |
| Reactionphase              | 1                      | 1               | 1                       | 1                        |
| Calc. mode                 | 1                      | 1               | 1                       | 1                        |
| No of Reactions            | 1                      | 1               | 1                       | 2                        |
| Calc IG Ht of Rxn (kcal/h) | -54353,512             | -8407,6689      | -14019,874              | -2466,0383               |

Tabella A.13: Composizioni delle correnti d'ingresso e d'uscita dalla sezione di metanazione

| Stream No.                    | 20  | 22   |
|-------------------------------|---|--|
| StreamName                    | Composizione corrente in, sezione metanazione | Composizione corrente out, sezione metanazione |
| Temp °C                       | 200   | 300  |
| Pres bar                      | 30  | 30   |
| Enth kcal/h                   | -83324  | -1,60E+05                                      |
| Vapor mole frac.              | 1   | 1  |
| Total kmol/h                  | 6,5921  | 3,7544   |
| Total kg/h                    | 91,6133                                       | 91,6151  |
| Total std L m <sup>3</sup> /h | \   | \  |
| Total std V m <sup>3</sup> /h | 147,75  | 84,15  |
| <b>Flowrates in kg/h</b>      |   |  |
| Water                         | 0,1441  | 8,5021   |
| Hydrogen                      | 6,6786  | 0,0232   |
| Methane                       | 12,1456                                       | 34,9081  |
| Carbon Monoxide               | 66,5063                                       | 0,0182   |
| Carbon Dioxide                | 6,1387  | 48,1635  |

## Eliminazione H<sub>2</sub>O e cattura CO<sub>2</sub>

Tabella A.14: Report operazione unitaria per la condensazione dell'acqua

|                                |            |
|--------------------------------|------------|
| Flash Summary                  |            |
| Equip. No.                     | 18         |
| Name                           |            |
| Flash Mode                     | 2          |
| Param 1                        | 20         |
| Param 2                        | 30         |
| Heat duty kcal/h               | -15297,618 |
| K values:                      |            |
| Water                          | 7,84E-04   |
| Hydrogen                       | 2442,434   |
| Methane                        | 1246,754   |
| Carbon Monoxide                | 1964,528   |
| Carbon Dioxide                 | 1,912      |
| HydrogenSulfid                 | 0,614      |
| Ammonia                        | 0,285      |
| Naphthalene                    | 8,30E-06   |
| 1-1-Bicyclohexy                | 3,20E-06   |
| Selexol (TM)                   | 1,66E-07   |
| biomass1                       | 1,00E+15   |
| Oxygen                         | 1383,463   |
| Nitrogen                       | 2801,701   |
| Cl-                            | 1,00E-20   |
| HydrogenChlori                 | 1,401      |
| Sulfur                         | 1,17E-10   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,45E-09   |

Tabella A.15: Assorbimento dell'anidride carbonica

|                                 |            |
|---------------------------------|------------|
| ScdsRigorousDistillationSummary |            |
| Equip. No.                      | 20         |
| Name                            |            |
| No. of stages                   |            |
| 1st feed stage                  | 20         |
| 2nd feed stage                  | 1          |
| Est. dist. rate                 | 20         |
| (kmol/h)                        | 2,1189     |
| Est. T top °C                   |            |
| Est. T bottom °C                | 10,0909    |
| Top pressure bar                | 15,0909    |
| Initialflag                     | 30         |
| CalcReflux mole                 | 6          |
| (kmol/h)                        | 100,1006   |
| Calc Reflux mass kg/h           |            |
| Optimizationflag                | 26634,6094 |
| Calc.tolerance                  | 5,07E-05   |

Tabella A.16: Composizioni finali a valle dell'eliminazione dell'acqua e la cattura della CO<sub>2</sub>

| FLOW SUMMARIES:               |             |                                   |                        |
|-------------------------------|-------------|-----------------------------------|------------------------|
| Stream No.                    | 22          | 34                                | 37                     |
| StreamName                    | Metanazione | CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> >95% V |
| Temp °C                       | 300         | 20                                | 9,992                  |
| Pres bar                      | 30          | 30                                | 30                     |
| Enth kcal/h                   | -1,60E+05   | -1,35E+05                         | -38258                 |
| Vapor mole frac.              | 1           | 1                                 | 1                      |
| Total kmol/h                  | 3,7544      | 3,1919                            | 2,0882                 |
| Total kg/h                    | 91,6151     | 79,0817                           | 33,3505                |
| Total std L m <sup>3</sup> /h | \           | \                                 | \                      |
| Total std V m <sup>3</sup> /h | 84,15       | 71,54                             | 46,8                   |
| <b>Flowrates in kg/h</b>      |             |                                   |                        |
| Water                         | 8,5021      | 0,0376                            | 0                      |
| Hydrogen                      | 0,0232      | 0,0232                            | 0,0227                 |
| Methane                       | 34,9081     | 34,9032                           | 33,3101                |
| Carbon Monoxide               | 0,0182      | 0,0182                            | 0,0177                 |
| Carbon Dioxide                | 48,1635     | 44,0995                           | 0                      |

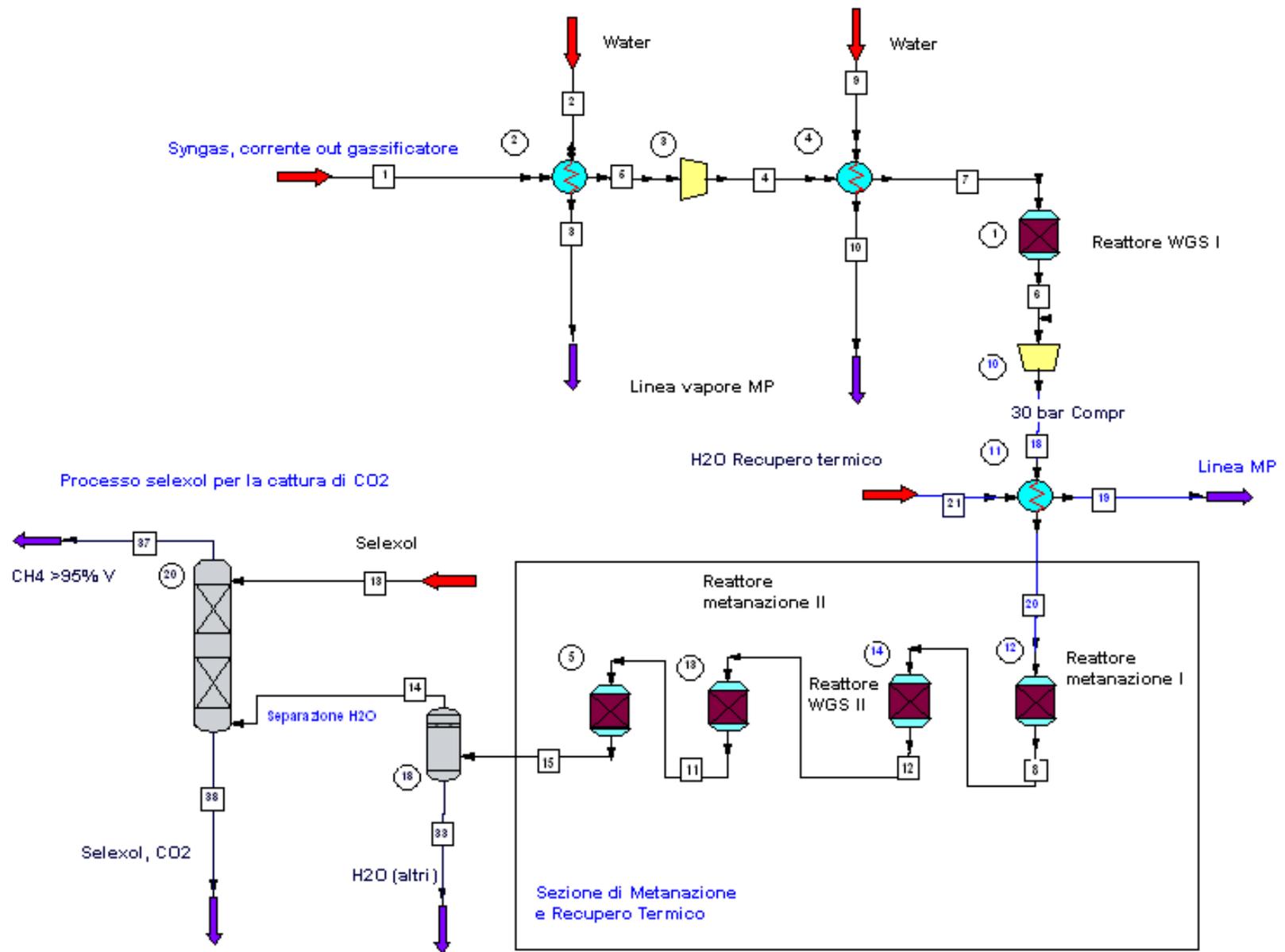


Figura A.8: Schema di processo, caso III, pulizia a caldo, metanazione isoterma

## Schema metanazione isoterma composizione III

### Recupero termico

Tabella A.17: Recupero termico caso II

| HeatExchangerSummary |            |            |           |
|----------------------|------------|------------|-----------|
| Equip. No.           | 2          | 4          | 11        |
| Name                 |            |            |           |
| 1st Stream T Out °C  | 200        | 200        | 200       |
| 2nd Stream T Out °C  | 300        | 300        | 200       |
| CalcHt Duty kcal/h   | 69816,0547 | 42576,8398 | 24383,459 |
| LMTD (End points) °C | 327,4731   | 236,8409   | 206,5937  |
| LMTD CorrFactor      | 1          | 1          | 1         |
| Utility Option:      | 1          | 1          | 3         |
| 1st StreamPout bar   | 1,05       | 10         | 10        |
| 2nd StreamPout bar   | 10         | 10         | 30        |

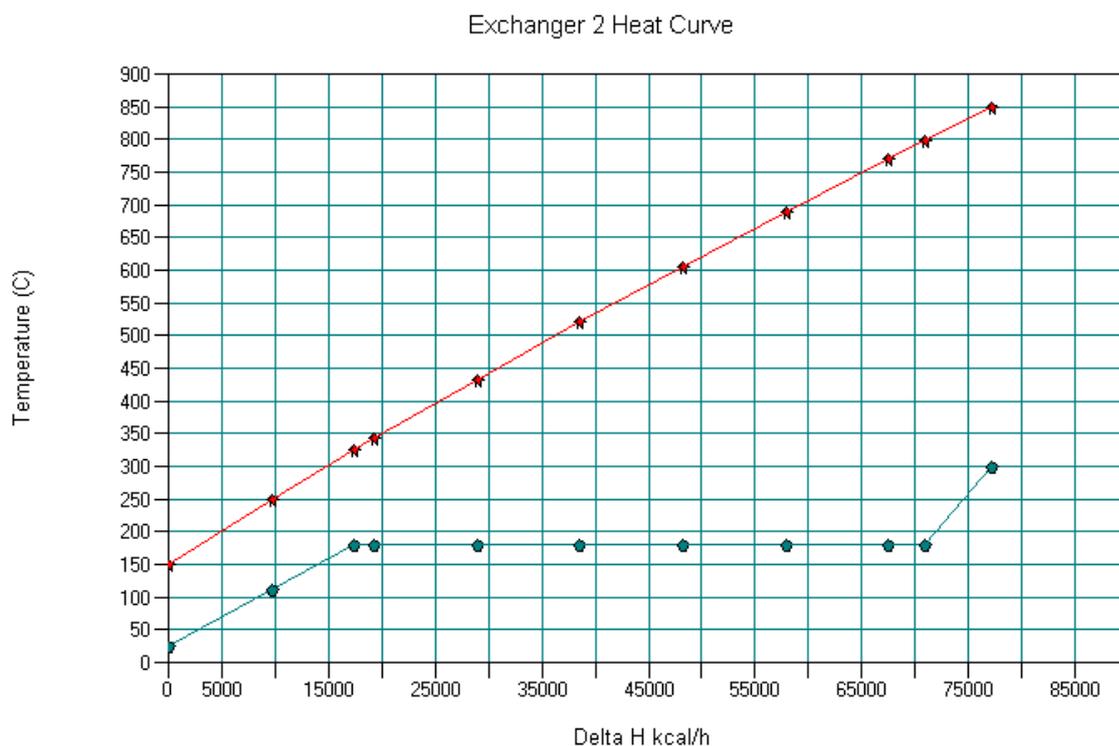
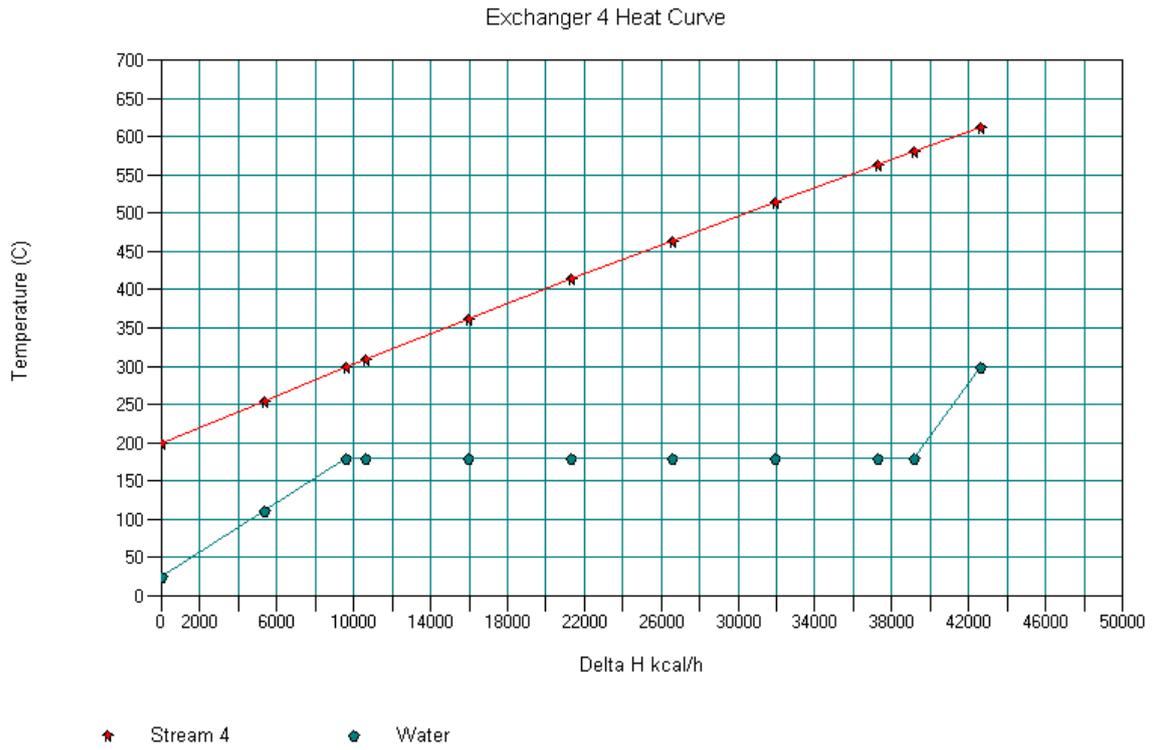
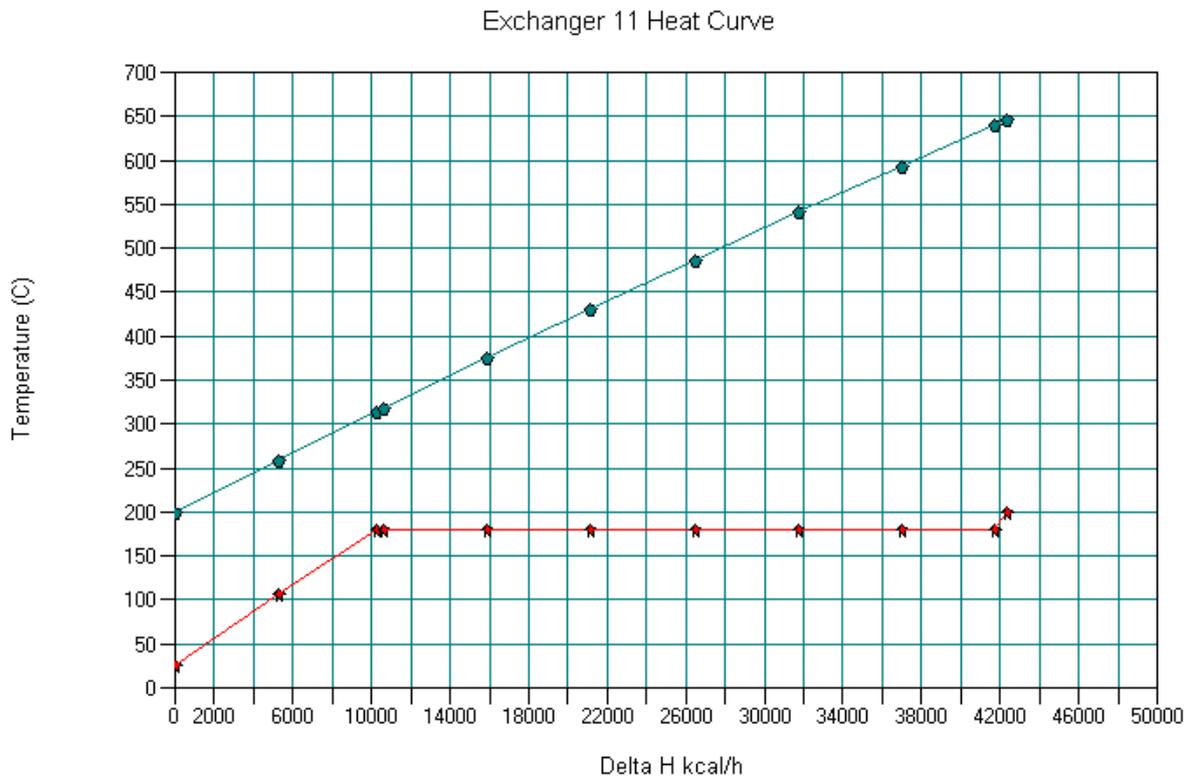


Figura A.9: Recupero termico scambiatore di calore n° 2



*Figura A.10: Recupero termico scambiatore di calore n°4*



*Figura A.11: Recupero termico scambiatore di calore n° 11*

## Sezione di compressione

Tabella A.18: Compressione syngas

| CompressorSummary          |            |            |
|----------------------------|------------|------------|
| Equip. No.                 | 3          | 10         |
| Name                       |            |            |
| Pressure out bar           | 10         | 30         |
| Type of Compressor         | 1          | 2          |
| Efficiency                 | 0,75       | 0,75       |
| Actualpower kcal/h         | 41021,043  | 19304,1426 |
| Cp/Cv                      | 1,3022     | 1,2989     |
| Theoretical power (kcal/h) | 30765,7813 | 13852,0342 |
| Ideal Cp/Cv                | 1,3018     | 1,2948     |
| CalcPout bar               | 10         | 30         |
| Calc. mass flowrate (kg/h) | 263        | 263        |

## Sezione pretrattamento e metanazione

Tabella A.19: Composizioni in ingresso ed uscita reattore WGS I

| FLOW SUMMARIES:               |                   |                     |
|-------------------------------|-------------------|---------------------|
| Stream No.                    | 7                 | 6                   |
| StreamName                    | Corrente in WGS I | Corrente out WGS II |
| TempC                         | 200               | 227,2611            |
| Presbar                       | 10                | 10                  |
| Enthkcal/h                    | -4,28E+05         | -4,28E+05           |
| Vapor mole frac.              | 1                 | 1                   |
| Total kmol/h                  | 11,1213           | 11,1213             |
| Total kg/h                    | 262,7686          | 262,7688            |
| Total std L m <sup>3</sup> /h | \                 | \                   |
| Total std V m <sup>3</sup> /h | 249,27            | 249,27              |
| <b>Flowrates in kg/h</b>      |                   |                     |
| Water                         | 5,6567            | 0,8255              |
| Hydrogen                      | 7,2569            | 7,7975              |
| Methane                       | 15,0804           | 15,0804             |
| Carbon Monoxide               | 74,2545           | 66,7428             |
| Carbon Dioxide                | 158,436           | 170,2385            |
| Naphthalene                   | 2,0841            | 2,0841              |

*Tabella A.20: Report reattori sezione di metanazione*

| Equip. No.                 | 12                     | 14              | 13                      | 5                         |
|----------------------------|------------------------|-----------------|-------------------------|---------------------------|
| Equilibrium ReactorSummary |                        |                 |                         |                           |
| Name                       | Reattore metanazione I | Reattore WGS II | Reattore Metanazione II | Reattore Meta nazione III |
| Thermal mode               | 2                      | 2               | 2                       | 2                         |
| Temperature °C             | 200                    | 200             |                         | 224,5235                  |
| Heat duty kcal/h           | -62116,016             | -9093,8623      | -0,0315                 | -15021,461                |
| Reactionphase              | 1                      | 1               | 0                       | 1                         |
| Calc. Mode                 | 1                      | 1               | 0                       | 1                         |
| No of Reactions            | 1                      | 1               | 1                       | 1                         |
| Calc IG Ht of Rxn (kcal/h) | -59855,359             | -9753,0205      |                         | -16271,708                |

*Tabella A.21: Composizioni corrente in ingresso ed uscita dalla sezione di metanazione*

| Stream No.                    | 20                          | 22                           |
|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Stream Name                   | Composizione Metanazione in | Composizione Metanazione out |
| Temp °C                       | 200                         | 224,5235                     |
| Pres bar                      | 30                          | 30                           |
| Enth kcal/h                   | -3,68E+05                   | -4,54E+05                    |
| Vapor mole frac.              | 1                           | 1                            |
| Total kmol/h                  | 10,373                      | 7,2806                       |
| Total kg/h                    | 230,9101                    | 230,9118                     |
| Total std L m <sup>3</sup> /h | \                           | \                            |
| Total std V m <sup>3</sup> /h | 232,5                       | 163,19                       |
| <b>Flowrates in kg/h</b>      |                             |                              |
| Water                         | 3,1208                      | 13,1073                      |
| Hydrogen                      | 7,352                       | 0,0009                       |
| <b>Methane</b>                | <b>15,076</b>               | <b>39,8814</b>               |
| Carbon Monoxide               | 72,9324                     | 1,8424                       |
| Carbon Dioxide                | 132,4289                    | 176,0798                     |

## Eliminazione H<sub>2</sub>O e cattura CO<sub>2</sub>

Tabella A.22: Report operazione unitaria per la condensazione dell'acqua

|                                |            |
|--------------------------------|------------|
| Flash Summary                  |            |
| Equip. No.                     | 18         |
| Name                           |            |
| Flash Mode                     | 2          |
| Param 1                        | 20         |
| Param 2                        | 30         |
| Heat duty kcal/h               | -22148,772 |
| <b>K values:</b>               |            |
| Water                          | 7,84E-04   |
| Hydrogen                       | 2442,434   |
| Methane                        | 1246,754   |
| Carbon Monoxide                | 1964,528   |
| Carbon Dioxide                 | 1,912      |
| HydrogenSulfid                 | 0,614      |
| Ammonia                        | 0,285      |
| Naphthalene                    | 8,30E-06   |
| 1-1-Bicyclohexy                | 3,20E-06   |
| Selexol (TM)                   | 1,66E-07   |
| biomass1                       | 1,00E+15   |
| Oxygen                         | 1383,463   |
| Nitrogen                       | 2801,701   |
| Cl-                            | 1,00E-20   |
| HydrogenChlori                 | 1,401      |
| Sulfur                         | 1,17E-10   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,45E-09   |

Tabella A.23: Assorbimento dell'anidride carbonica

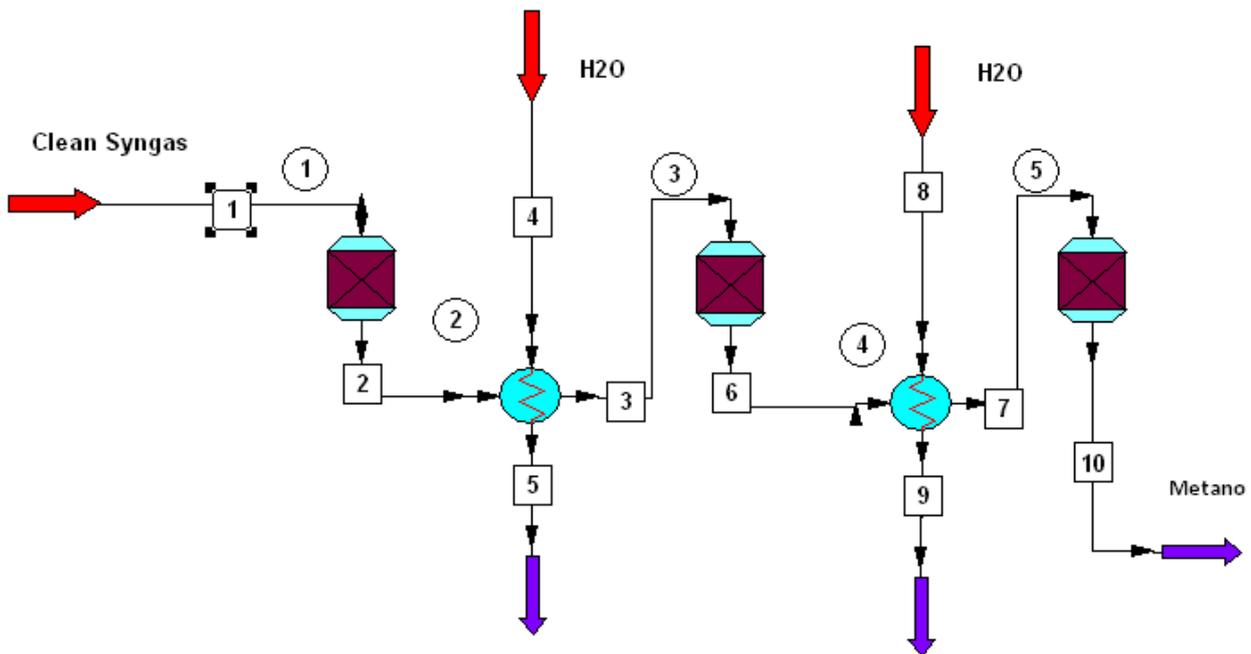
|                                 |           |
|---------------------------------|-----------|
| ScdsRigorousDistillationSummary |           |
| Equip. No.                      |           |
| Name                            | 20        |
| No. of stages                   |           |
| 1st feed stage                  | 20        |
| 2nd feed stage                  | 1         |
| Est. dist. rate                 | 20        |
| (kmol/h)                        | 3,7812    |
| Est. T topC                     |           |
| Est. T bottomC                  | 12,1366   |
| Top pressurebar                 | 17,1365   |
| Initialflag                     | 30        |
| CalcReflux mole                 | 6         |
| (kmol/h)                        | 10,01     |
| Calc Reflux mass kg/h           |           |
| Optimizationflag                | 2663,4622 |
| Calc.tolerance                  | 1,29E-06  |

Tabella A.24: Composizioni finali a valle dell'eliminazione dell'acqua e la cattura della CO<sub>2</sub>

| FLOW SUMMARIES:               |             |                                   |                          |
|-------------------------------|-------------|-----------------------------------|--------------------------|
| Stream No.                    | 15          | 14                                | 37                       |
| StreamName                    | Metanazione | CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> >97% Vol |
| Temp °C                       | 224,5235    | 20                                | 9,9921                   |
| Pres bar                      | 30          | 30                                | 30                       |
| Enth kcal/h                   | -4,54E+05   | -3,95E+05                         | -47433                   |
| Vapor mole frac.              | 1           | 1                                 | 1                        |
| Total kmol/h                  | 7,2806      | 6,2328                            | 2,5456                   |
| Total kg/h                    | 230,9118    | 203,6309                          | 41,6177                  |
| Total std L m <sup>3</sup> /h | \           | \                                 | \                        |
| Total std V m <sup>3</sup> /h | 163,19      | 139,7                             | 57,06                    |
| <b>Flowrates in kg/h</b>      |             |                                   |                          |
| Water                         | 13,1073     | 0,0608                            | 0                        |
| Hydrogen                      | 0,0009      | 0,0009                            | 0,0009                   |
| Methane                       | 39,8814     | 39,876                            | 39,7773                  |
| Carbon Monoxide               | 1,8424      | 1,8423                            | 1,8394                   |
| Carbon Dioxide                | 176,0798    | 161,8509                          | 0                        |

## Appendice B

In questa appendice vengono riportati i risultati delle simulazioni della sezione di metanazione, nella quale l' $\text{H}_2\text{O}$  e la  $\text{CO}_2$  vengono eliminate a monte, nel primo caso, e a valle nel secondo. I reattori di metanazione sono stati simulati tramite il reattore di metanazione disponibile nella libreria ChemCAD.



*Figura B1: Sezione di metanazione caso II, reattori a letto fisso con raffreddamento intermedio*

Si riportano le tabelle dei risultati della sezione di metanazione con reattori adiabatici, con scambio termico a valle di ogni reattore, in presenza ed assenza di  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , per il test II.

## Caso adiabatico

*Tabella B.1: Sezione di metanazione adiabatica, caso II  
con sezione di condensazione H<sub>2</sub>O e cattura CO<sub>2</sub> a valle*

| FLOW SUMMARIES:               |                                  |                                     |
|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| Stream No.                    | 1                                | 10                                  |
| Stream Name                   | Syngas in sezione di metanazione | Corrente out sezione di metanazione |
| Temp C                        | 200                              | 272,4688                            |
| Pres bar                      | 30                               | 30                                  |
| Enth kcal/h                   | -4,68E+05                        | -5,45E+05                           |
| Vapor mole frac.              | 1                                | 1                                   |
| Total kmol/h                  | 11,206                           | 8,3631                              |
| Total kg/h                    | 267,4895                         | 267,4918                            |
| Total std L m <sup>3</sup> /h | \                                | \                                   |
| Total std V m <sup>3</sup> /h | 251,17                           | 187,45                              |
| <b>Flowrates in kg/h</b>      |                                  |                                     |
| Carbon Monoxide               | 70,5852                          | 0,0202                              |
| Carbon Dioxide                | 157,1157                         | 205,4321                            |
| Methane                       | 12,1927                          | 34,9971                             |
| Hydrogen                      | 6,4102                           | 0,0272                              |
| Water                         | 21,1856                          | 27,0152                             |

*Tabella B.2: Sezione di metanazione adiabatica, caso II  
con sezione di condensazione H<sub>2</sub>O e cattura CO<sub>2</sub> a monte*

| FLOW SUMMARIES:               |  |                                     |
|-------------------------------|--|-------------------------------------|
| Stream No.                    | 1                                      | 10                                  |
| Stream Name                   | Clean Syngas in sezione di metanazione | Corrente out sezione di metanazione |
| Temp °C                       | 200                                    | 579,96                              |
| Pres bar                      | 30                                     | 30                                  |
| Enth kcal/h                   | -71879                                 | -1,31E+05                           |
| Vapor mole frac.              | 1                                      | 1                                   |
| Total kmol/h                  | 6,46                                   | 3,84                                |
| Total kg/h                    | 89,1881                                | 89,1902                             |
| Total std L m <sup>3</sup> /h | \                                      | \                                   |
| Total std V m <sup>3</sup> /h | 144,79                                 | 86,07                               |
| <b>Flowrates in kg/h</b>      |  |                                     |
| Carbon Monoxide               | 70,5852                                | 6,5706                              |
| Carbon Dioxide                | 0                                      | 42,929                              |
| Methane                       | 12,1927                                | 33,2089                             |
| Hydrogen                      | 6,4102                                 | 0,4545                              |
| Water                         | 0                                      | 6,0272                              |

*Tabella B.3: Sezione di metanazione adiabatica, caso III  
con sezione di condensazione H<sub>2</sub>O e cattura CO<sub>2</sub> a valle*

| FLOW SUMMARIES:               |                                     |                          |
|-------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| Stream No.                    | 1                                   | 10                       |
| StreamName                    | CleanSyngas corrente metanazione in | Corrente metanazione out |
| Temp °C                       | 200                                 | 355,8022                 |
| Pres bar                      | 30                                  | 30                       |
| Enth kcal/h                   | -3,64E+05                           | -4,41E+05                |
| Vapor mole frac.              | 1                                   | 1                        |
| Total kmol/h                  | 10,373                              | 7,2697                   |
| Total kg/h                    | 230,9101                            | 230,9119                 |
| Total std L m <sup>3</sup> /h | \                                   | \                        |
| Total std V m <sup>3</sup> /h | 232,5                               | 162,94                   |
| <b>Flowrates in kg/h</b>      |                                     |                          |
| Carbon Monoxide               | 72,9324                             | 0,2947                   |
| Carbon Dioxide                | 132,4289                            | 178,2713                 |
| Methane                       | 15,076                              | 39,969                   |
| Hydrogen                      | 7,352                               | 0,0683                   |
| Water                         | 3,1208                              | 12,3086                  |

*Tabella B.4: Sezione di metanazione adiabatica, caso III  
con sezione di condensazione H<sub>2</sub>O e cattura CO<sub>2</sub> a monte*

| FLOW SUMMARIES:               |                                     |                          |
|-------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| Stream No.                    | 1                                   | 10                       |
| StreamName                    | CleanSyngas corrente metanazione in | Corrente metanazione out |
| Temp °C                       | 200                                 | 562,229                  |
| Pres bar                      | 30                                  | 30                       |
| Enth kcal/h                   | -76332                              | -1,42E+05                |
| Vapor mole frac.              | 1                                   | 1                        |
| Total kmol/h                  | 7,1907                              | 4,278                    |
| Total kg/h                    | 95,3604                             | 95,3625                  |
| Total std L m <sup>3</sup> /h | \                                   | \                        |
| Total std V m <sup>3</sup> /h | 161,17                              | 95,89                    |
| <b>Flowrates in kg/h</b>      |                                     |                          |
| Carbon Monoxide               | 72,9324                             | 4,7101                   |
| Carbon Dioxide                | 0                                   | 43,098                   |
| Methane                       | 15,076                              | 38,4405                  |
| Hydrogen                      | 7,352                               | 0,5188                   |
| Water                         | 0                                   | 8,595                    |

## Caso isoterma

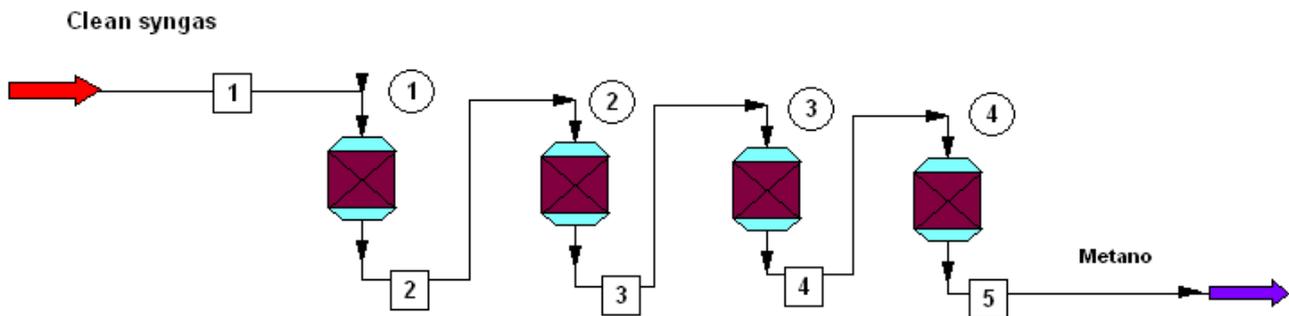


Figura B.2: Sezione di metanazione caso II, reattori a letto fluidizzato

Tabella B.5: Sezione di metanazione isoterma, caso II con sezione di condensazione  $H_2O$  e cattura  $CO_2$  a valle

| FLOW SUMMARIES:               |                                  |                                  |
|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Stream No.                    | 1                                | 5                                |
| Stream Name                   | Syngas in sezione di metanazione | Corrente out sezione metanazione |
| Temp °C                       | 200                              | 300                              |
| Pres bar                      | 30                               | 30                               |
| Enth kcal/h                   | -4,68E+05                        | -5,42E+05                        |
| Vapor mole frac.              | 1                                | 1                                |
| Total kmol/h                  | 11,206                           | 8,3677                           |
| Total kg/h                    | 267,4895                         | 267,4886                         |
| Total std L m <sup>3</sup> /h | \                                | \                                |
| Total std V m <sup>3</sup> /h | 251,17                           | 187,55                           |
| Flowrates in kg/h             |                                  |                                  |
| Carbon Monoxide               | 70,5852                          | 0,0488                           |
| Carbon Dioxide                | 157,1157                         | 205,4855                         |
| Hydrogen                      | 6,4102                           | 0,0438                           |
| Methane                       | 12,1927                          | 34,9594                          |
| Water                         | 21,1856                          | 26,9511                          |

*Tabella B.6: Sezione di metanazione isoterma, caso II  
con sezione di condensazione H<sub>2</sub>O e cattura CO<sub>2</sub> a monte*

| FLOW SUMMARIES:               |  |  |
|-------------------------------|--|--|
| Stream No.                    | 1                                      | 5                                      |
| Stream Name                   | Clean syngas in sezione di metanazione | Corrente uscita sezione di metanazione |
| Temp °C                       | 200                                    | 300                                    |
| Pres bar                      | 30                                     | 30                                     |
| Enth kcal/h                   | -71879                                 | -1,51E+05                              |
| Vapor mole frac.              | 1                                      | 1                                      |
| Total kmol/h                  | 6,46                                   | 3,6152                                 |
| Total kg/h                    | 89,1881                                | 89,1908                                |
| Total std L m <sup>3</sup> /h | \                                      | \                                      |
| Total std V m <sup>3</sup> /h | 144,79                                 | 81,03                                  |
| Flowrates in kg/h             |  |  |
| Carbon Monoxide               | 70,5852                                | 0,0232                                 |
| Carbon Dioxide                | 0                                      | 48,2699                                |
| Hydrogen                      | 6,4102                                 | 0,0193                                 |
| Methane                       | 12,1927                                | 35,0122                                |
| Water                         | 0                                      | 5,8661                                 |

*Tabella B.7: Sezione di metanazione isoterma, caso III  
con sezione di condensazione H<sub>2</sub>O e cattura CO<sub>2</sub> a valle*

| FLOW SUMMARIES:               |                                      |                          |
|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Stream No.                    | 1                                    | 5                        |
| StreamName                    | Clean syngas corrente metanazione in | Corrente metanazione out |
| Temp °C                       | 200                                  | 300                      |
| Pres bar                      | 30                                   | 30                       |
| Enth kcal/h                   | -3,64E+05                            | -4,46E+05                |
| Vapor mole frac.              | 1                                    | 1                        |
| Total kmol/h                  | 10,373                               | 7,256                    |
| Total kg/h                    | 230,9101                             | 230,913                  |
| Total std L m <sup>3</sup> /h | \                                    | \                        |
| Total std V m <sup>3</sup> /h | 232,5                                | 162,63                   |
| Flowrates in kg/h             |                                      |                          |
| Carbon Monoxide               | 72,9324                              | 0,0624                   |
| Carbon Dioxide                | 132,4289                             | 178,3355                 |
| Hydrogen                      | 7,352                                | 0,0297                   |
| Methane                       | 15,076                               | 40,079                   |
| Water                         | 3,1208                               | 12,4065                  |

*Tabella B.8: Sezione di metanazione isoterma, caso III  
con sezione di condensazione H<sub>2</sub>O e cattura CO<sub>2</sub> a monte*

| FLOW SUMMARIES:               |                                     |                          |
|-------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| Stream No.                    | 1                                   | 5                        |
| StreamName                    | Cleansyngas corrente metanazione in | Corrente metanazione out |
| Temp °C                       | 200                                 | 300                      |
| Pres bar                      | 30                                  | 30                       |
| Enth kcal/h                   | -76332                              | -1,62E+05                |
| Vapor mole frac.              | 1                                   | 1                        |
| Total kmol/h                  | 7,1907                              | 4,0722                   |
| Total kg/h                    | 95,3604                             | 95,3601                  |
| Total std L m <sup>3</sup> /h | \                                   | \                        |
| Total std V m <sup>3</sup> /h | 161,17                              | 91,27                    |
| <b>Flowrates in kg/h</b>      |                                     |                          |
| Carbon Monoxide               | 72,9324                             | 0,0195                   |
| Carbon Dioxide                | 0                                   | 45,9394                  |
| Hydrogen                      | 7,352                               | 0,027                    |
| Methane                       | 15,076                              | 40,0907                  |
| Water                         | 0                                   | 9,2835                   |

È possibile concludere che la soluzione più conveniente e con minori costi d'investimento consista nell'inserire un'unica sezione di condensazione dell'acqua e cattura dell'anidride carbonica a valle della sezione di metanazione.