



Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente

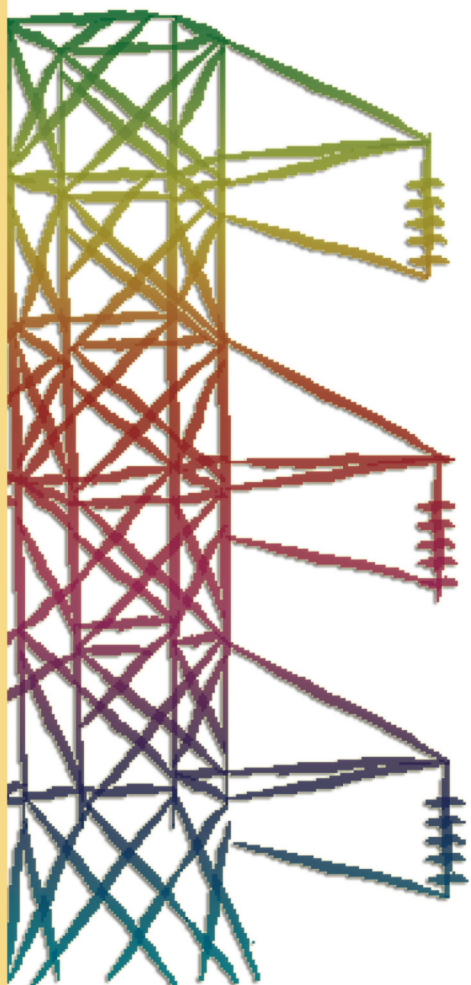


Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Sviluppo e validazione di un modello "zero-dimensionale" per la simulazione numerica di processi di gassificazione in letto fisso utilizzando miscele di O₂ e CO₂ o syngas ricircolato quali agenti gassificanti

V. Tola, G. Cau, D. Cocco, F. Serra





Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Sviluppo e validazione di un modello "zero-dimensionale" per la simulazione numerica di processi di gassificazione in letto fisso utilizzando miscele di O₂ e CO₂ o syngas ricircolato quali agenti gassificanti

V. Tola, G. Cau, D. Cocco, F. Serra

SVILUPPO E VALIDAZIONE DI UN MODELLO "ZERO-DIMENSIONALE" PER LA SIMULAZIONE NUMERICA DI PROCESSI DI GASSIFICAZIONE IN LETTO FISSO UTILIZZANTI MISCELE DI O₂ E CO₂ O SYNGAS RICIRCOLATO QUALI AGENTI GASSIFICANTI

V. Tola, G. Cau, D. Cocco, F. Serra (Dipartimento di Ingegneria meccanica dell'Università di Cagliari)

Marzo 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone. Sviluppo di tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti granulometrie con cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA

**SVILUPPO E VALIDAZIONE DI UN MODELLO ‘ZERO-DIMENSIONALE’
PER LA SIMULAZIONE NUMERICA DI PROCESSI DI GASSIFICAZIONE
IN LETTO FISSO UTILIZZANTI MISCELE DI O₂ E CO₂ O SYNGAS
RICIRCOLATO QUALI AGENTI GASSIFICANTI**

Vittorio Tola, Giorgio Cau, Daniele Cocco, Fabio Serra

Progetto di ricerca MSE-ENEA
Tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti
granulometrie con cattura/sequestro della CO₂

Cagliari, Marzo 2009

SVILUPPO E VALIDAZIONE DI UN MODELLO ‘ZERO-DIMENSIONALE’ PER LA SIMULAZIONE NUMERICA DI PROCESSI DI GASSIFICAZIONE IN LETTO FISSO UTILIZZANTI MISCELE DI O₂ E CO₂ O SYNGAS RICIRCOLATO QUALI AGENTI GASSIFICANTI

Vittorio Tola, Giorgio Cau, Daniele Cocco, Fabio Serra

Introduzione

La presente relazione tecnica riporta la valutazione delle prestazioni di un gassificatore a letto fisso in controcorrente (updraft) di piccola taglia, nell’ipotesi di rimozione dell’azoto presente nell’aria e sua sostituzione con un altro agente gassificante e moderatore della temperatura, per una più efficace rimozione della CO₂ dal syngas prodotto. Sono state analizzate tre differenti soluzioni: alimentazione con biossido di carbonio, introduzione di una ulteriore portata di vapore oltre a quella già necessaria per i processi di gassificazione e ricircolo di una frazione di syngas all’uscita del gassificatore.

Le prestazioni sono state valutate per mezzo di un modello di simulazione di tipo “zero-dimensionale”, sviluppato presso il Dipartimento di Ingegneria Meccanica dell’Università di Cagliari, basato sul codice di calcolo commerciale Aspen Plus® [1-2].

I gassificatori a letto fisso updraft di piccola taglia sono alimentati da carbone e da più agenti gassificanti, di norma vapore ed aria, secondo prefissati rapporti massici di riferimento rispetto al carbone. Per ridurre il contenuto di azoto e produrre un syngas maggiormente ricco di idrogeno, con la duplice finalità di incrementare il potere calorifico del syngas e di avere condizioni più favorevoli per l’eventuale produzione di idrogeno puro, il gassificatore può essere alimentato, invece che con aria, con aria arricchita in ossigeno o anche con ossigeno puro. Tuttavia nel caso di sostituzione parziale o totale dell’aria con l’ossigeno, il regime termico all’interno del gassificatore si modifica sensibilmente e per contenere le temperature massime entro i valori limite di progetto è pertanto necessario introdurre, in luogo dell’azoto, un altro agente moderatore della temperatura: vapore, CO₂ o syngas ricircolato.

Nel progetto sono state valutate le principali prestazioni del gassificatore in funzione della portata di agente gassificante e moderatore della temperatura (vapore, CO₂ o syngas) introdotta, per differenti valori del grado di rimozione dell’azoto (NRL, “Nitrogen Removal Level”) pari al 25, 50, 75 e 100%.

Negli impianti di gassificazione di grande taglia alimentati con ossigeno puro o con aria arricchita con ossigeno, l’ossigeno viene generalmente prodotto per via criogenica attraverso un impianto ASU (Air Separation Unit). La purezza dell’ossigeno in uscita varia dal 95-96% (se l’impianto è

progettato per la sola separazione dell'azoto dall'aria) al 98-99% (se l'impianto è progettato per la separazione di azoto e argon). L'ossigeno prodotto dall'ASU è pertanto composto da una miscela di ossigeno, azoto ed argon. Tuttavia data la taglia ridotta dell'impianto considerato, nelle simulazioni effettuate si è ipotizzato, per semplicità, di avere a disposizione ossigeno puro al 100%.

Lo studio è stato svolto con riferimento ad un gassificatore esistente (gassificatore pilota del Centro Ricerche Sotacarbo) di cui sono note le caratteristiche di progetto nel funzionamento ad aria. Le prestazioni del gassificatore sono state valutate con riferimento ad un carbone sudafricano, le cui caratteristiche, in termini di analisi immediata ed elementare, composizione dei volatili e dei gas da volatili, e potere calorifico sono riportate in tabella 1. L'analisi immediata ed elementare ed il potere calorifico del carbone riportati in tabella sono desunti da dati di letteratura, mentre sia la composizione dei volatili che dei gas da volatili sono ottenute attraverso opportuni bilanci di materia.

In tabella 2 sono riportate inoltre le caratteristiche degli agenti gassificanti (vapore ed aria) nel caso di riferimento con gassificatore alimentato con aria, nella fattispecie: temperatura, pressione e i rapporti massici ossigeno/carbone α e vapore/carbone μ di riferimento. Le prestazioni del gassificatore nell'ipotesi di sostituzione dell'azoto quale agente moderatore della temperatura sono state valutate attraverso il modello di simulazione sostituendo una frazione della portata di aria (25, 50, 75 o 100%) e introducendo una portata di O₂ pari a quella sostituita, al fine di non modificare il rapporto massico α ossigeno/carbone del gassificatore.

In tabella 3 sono infine riportate le principali prestazioni del gassificatore alimentato ad aria, calcolate dal modello di simulazione: composizione e potere calorifico del syngas, temperatura media della sezione di gassificazione e combustione, temperatura del syngas in uscita e rendimento di gas freddo.

Caratteristiche carbone	
Analisi immediata (%Wt)	
Carbonio fisso	58,70
Volatili	25,00
Ceneri	16,30
Umidità	8,00
Analisi elementare (%Wt)	
Carbonio	71,57
Idrogeno	4,03
Zolfo	0,60
Azoto	1,68
Ossigeno	5,82
Ceneri	16,30
Umidità	8,00
Composizione dei volatili (%Wt)	
Acqua	15,00
TAR	50,00
Gas da volatili	35,00
Composizione dei gas da volatili (%vol)	
CO	9,73
CO ₂	2,07
H ₂	71,01
CH ₄	17,19
Potere calorifico inferiore (MJ/kg)	25,30

Tabella 1 – *Caratteristiche del carbone sudafricano.*

Caratteristiche agenti ossidanti	
Vapore	
Rapporto massico vapore / carbone	0,34
Temperatura del vapore (°C)	120
Pressione del vapore (bar)	1,30
Aria	
Rapporto massico ossigeno/carbone	0,56
Temperatura dell'aria (°C)	120
Pressione dell'aria (bar)	1,30

Tabella 2 - *Caratteristiche degli agenti gassificanti.*

Composizione Syngas (%vol)	
CO	31,33
CO ₂	2,68
H ₂	19,83
N ₂	43,95
CH ₄	1,58
Temperatura di gassificazione (°C)	736
Temperatura syngas (°C)	518,6
Syngas LHV (MJ/kg)	6,22
Rendimento di gas freddo (%)	88,5
Rapporto Syngas/carbone (Nm ³ /kg)	3,35

Tabella 3 – *Prestazioni del gassificatore e caratteristiche del syngas prodotto*

1. Modello di simulazione

La gassificazione è un processo molto complesso che comprende diversi fenomeni quali l'essiccazione del carbone, la devolatilizzazione, la pirolisi, la gassificazione e la combustione, con reazioni eterogenee (gas-solido) ed omogenee (gas-gas), con un elevato numero di prodotti finali. I processi di gassificazione sono inoltre influenzati dalla cinetica delle reazioni e da effetti fluidodinamici come, ad esempio, i gradienti di temperatura e concentrazione, i quali, a loro volta, sono legati alle caratteristiche del reattore e alla tecnologia di riferimento del gassificatore utilizzato (a letto fisso, trascinato o fluido). È pertanto lecito utilizzare l'assunzione di equilibrio termodinamico per il calcolo della composizione del syngas solamente ove i processi di gassificazione avvengano ad una temperatura costante ed il tempo di reazione sia minore del tempo di residenza del carbone nel gassificatore. È certamente questa una ipotesi applicabile ai gassificatori a letto trascinato ed anche a letto fluido per i quali, pertanto, i modelli termodinamici all'equilibrio permettono di rappresentare piuttosto correttamente il processo; viceversa, per i gassificatori a letto fisso in controcorrente (updraft) l'utilizzo dei modelli all'equilibrio comporta maggiori difficoltà nella valutazione della temperatura di reazione, e del syngas in uscita per via delle interazioni tra i fenomeni summenzionati [3-5]. Nei gassificatori updraft le temperature a cui avvengono l'essiccazione, la devolatilizzazione e la pirolisi, nella zona superiore del reattore, sono inferiori a quella di equilibrio ed inoltre l'umidità e i gas volatili vengono rilasciati al di fuori della zona di gassificazione. Alla luce di queste considerazioni, per poter rappresentare correttamente i processi che avvengono all'interno di un gassificatore a letto fisso attraverso un modello basato sull'ipotesi di equilibrio termodinamico, è necessario suddividere il gassificatore in differenti zone, ognuna delle quali caratterizzata da una sua temperatura caratteristica.

L'impianto di gassificazione a letto fisso è stato simulato, in tal senso, attraverso un codice di calcolo sviluppato, con l'ausilio del software commerciale Aspen Plus®, presso il Dipartimento di Ingegneria Meccanica dell'Università di Cagliari. Il gassificatore è stato schematizzato, in termini generali, come un insieme di sezioni, reali o fittizie, secondo una semplice struttura modulare: preparazione del carbone, devolatilizzazione, gassificazione e combustione, preriscaldamento del vapore e dell'agente ossidante [6]. Nella parte superiore del gassificatore il carbone è essiccato dal syngas proveniente dalla sezione di gassificazione e successivamente subisce un processo di devolatilizzazione con la conseguente miscelazione del vapore e dei gas volatili rilasciati con il syngas. Nella sezione di gassificazione e combustione il char reagisce con gli agenti gassificanti (vapore e aria o aria arricchita in ossigeno) opportunamente preriscaldati. Le reazioni di gassificazione e combustione avvengono alla temperatura di equilibrio, in corrispondenza della quale il bilancio di massa e le equazioni di equilibrio consentono di valutare la composizione e la portata di syngas uscente attraverso la minimizzazione dell'energia libera di Gibbs. Nella parte inferiore del gassificatore le ceneri vengono raffreddate riscaldando gli agenti ossidanti in ingresso. Il codice di calcolo utilizzato, basato sul modello del processo di gassificazione così impostato, consente di valutare le caratteristiche chimiche e termodinamiche del gas combustibile prodotto e le prestazioni energetiche globali dei gassificatori a letto fisso, allorché siano noti i principali parametri operativi e la composizione del combustibile primario e dell'ossidante. Esso rappresenta uno strumento di fondamentale utilità sia ai fini della progettazione preliminare del gassificatore,

dei suoi organi ausiliari e accessori e delle relative interfacce a monte e a valle, sia ai fini della verifica delle caratteristiche di funzionamento nelle diverse condizioni operative.

Per realtà una più efficace rappresentazione del processo, il modello di simulazione prevede, come già accennato, la suddivisione del gassificatore a letto fisso in differenti sezioni, secondo lo schema rappresentato in figura 1.1 e, più dettagliatamente, in figura 1.2: preparazione del combustibile, preriscaldamento ed essiccazione del carbone, devolatilizzazione, gassificazione e combustione, preriscaldamento del vapore e dell'ossidante. Nella prima zona si ha la macinazione e il trasporto del combustibile, che viene introdotto nell'impianto in esame a temperatura ambiente e a pressione leggermente superiore a quella ambiente in relazione alle perdite di carico a valle. È prevista l'eventuale pressurizzazione del carbone con un flusso di azoto, laddove se ne riscontri la necessità impiantistica. Successivamente il carbone viene parzialmente riscaldato ed essiccato a spese del calore sensibile posseduto dal syngas caldo risalente dalla parte inferiore del gassificatore. La frazione di acqua presente sotto forma di umidità viene così rilasciata mescolandosi al syngas uscente dal gassificatore. Un ulteriore scambio termico fra il syngas e il carbone determina un nuovo riscaldamento del carbone seguito dalla sua decomposizione nelle restanti componenti individuate dall'analisi immediata: carbonio fisso, ceneri e volatili. Il carbonio fisso e le ceneri vengono inviate alla sezione di gassificazione mentre in un reattore posto a valle i componenti volatili, ulteriormente riscaldati dal syngas proveniente dalla sezione di gassificazione, vengono decomposti nelle loro componenti di vapore, gas volatili e TAR. Vapore e gas volatili vengono poi miscelati al flusso di syngas in uscita mentre il TAR entra nella sezione di gassificazione insieme al carbonio fisso e alle ceneri, sotto forma di char. Nell'ultima zona il "char" risultante dai summenzionati processi (costituito pertanto dal carbonio fisso e dalle ceneri del carbone, nonché dal TAR derivante dai volatili), ulteriormente decomposto nei suoi componenti elementari C, H₂, O₂, N₂, subisce il processo di gassificazione per effetto della introduzione del vapore e dell'ossidante (aria oppure, nel caso di introduzione di un agente moderatore della temperatura diverso dall'idrogeno, aria arricchita in ossigeno o ossigeno puro). Il vapore e l'agente ossidante alimentati al gassificatore nelle condizioni indicate in tabella 2, vengono ulteriormente preriscaldati dalle ceneri (e dalla frazione di carbone non gassificata), raffreddate dalla temperatura massima di gassificazione fino alla temperatura di uscita dal gassificatore.

Le reazioni di gassificazione e combustione avvengono all'interno di un reattore alla temperatura di equilibrio in corrispondenza della quale il bilancio di massa e le equazioni di equilibrio consentono di valutare la composizione e la portata di syngas uscente attraverso la minimizzazione dell'energia libera di Gibbs. I bilanci di massa e di energia estesi alle altre zone del gassificatore consentono infine di valutare la composizione del syngas prodotto dal gassificatore a seguito della miscelazione con l'umidità e con i volatili del carbone.

La valutazione della composizione del syngas è basata pertanto sull'ipotesi di equilibrio termodinamico all'interno del reattore, nel quale si considera la presenza delle specie chimiche risultanti dai processi di combustione e gassificazione del carbone.

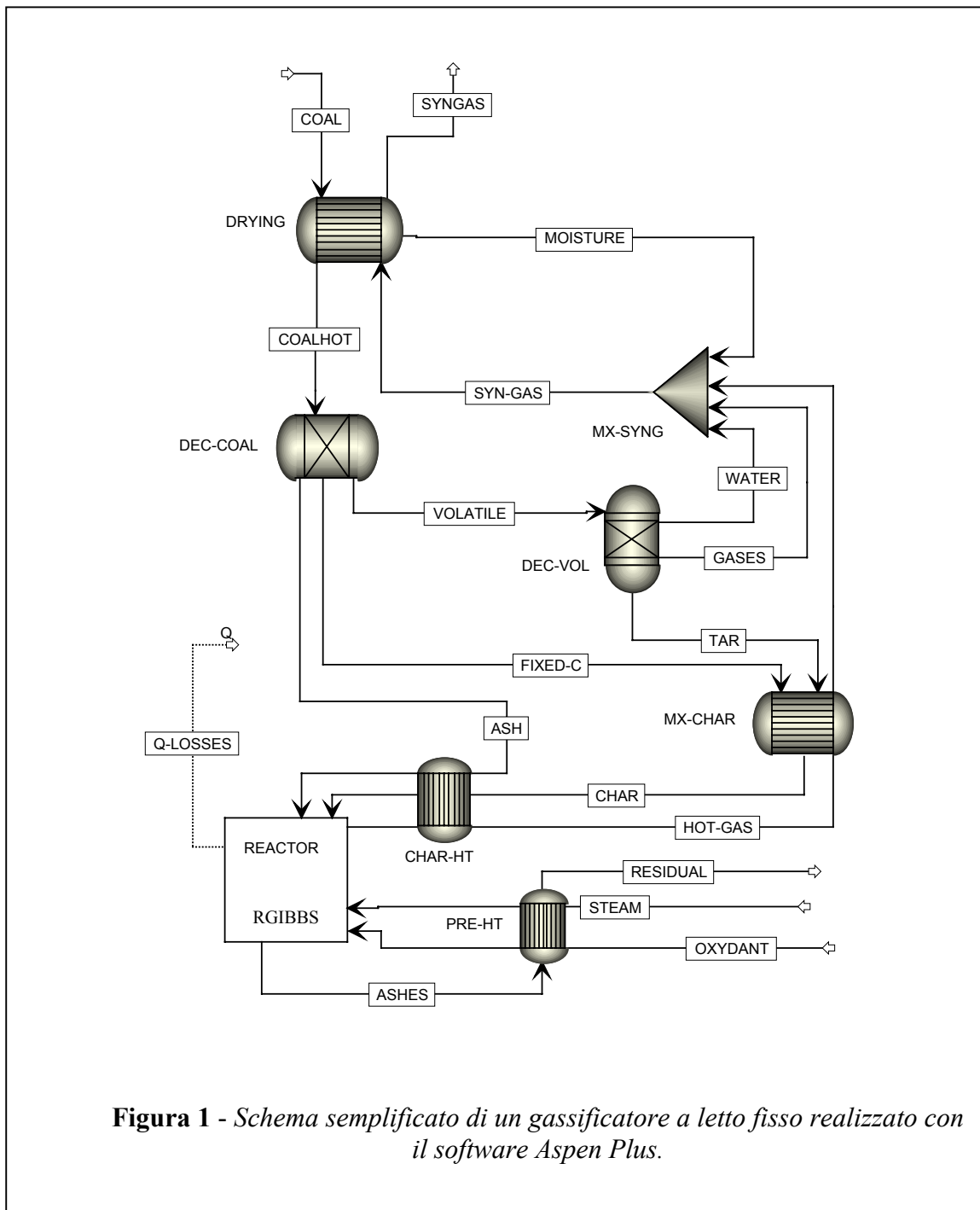


Figura 1 - Schema semplificato di un gassificatore a letto fisso realizzato con il software Aspen Plus.

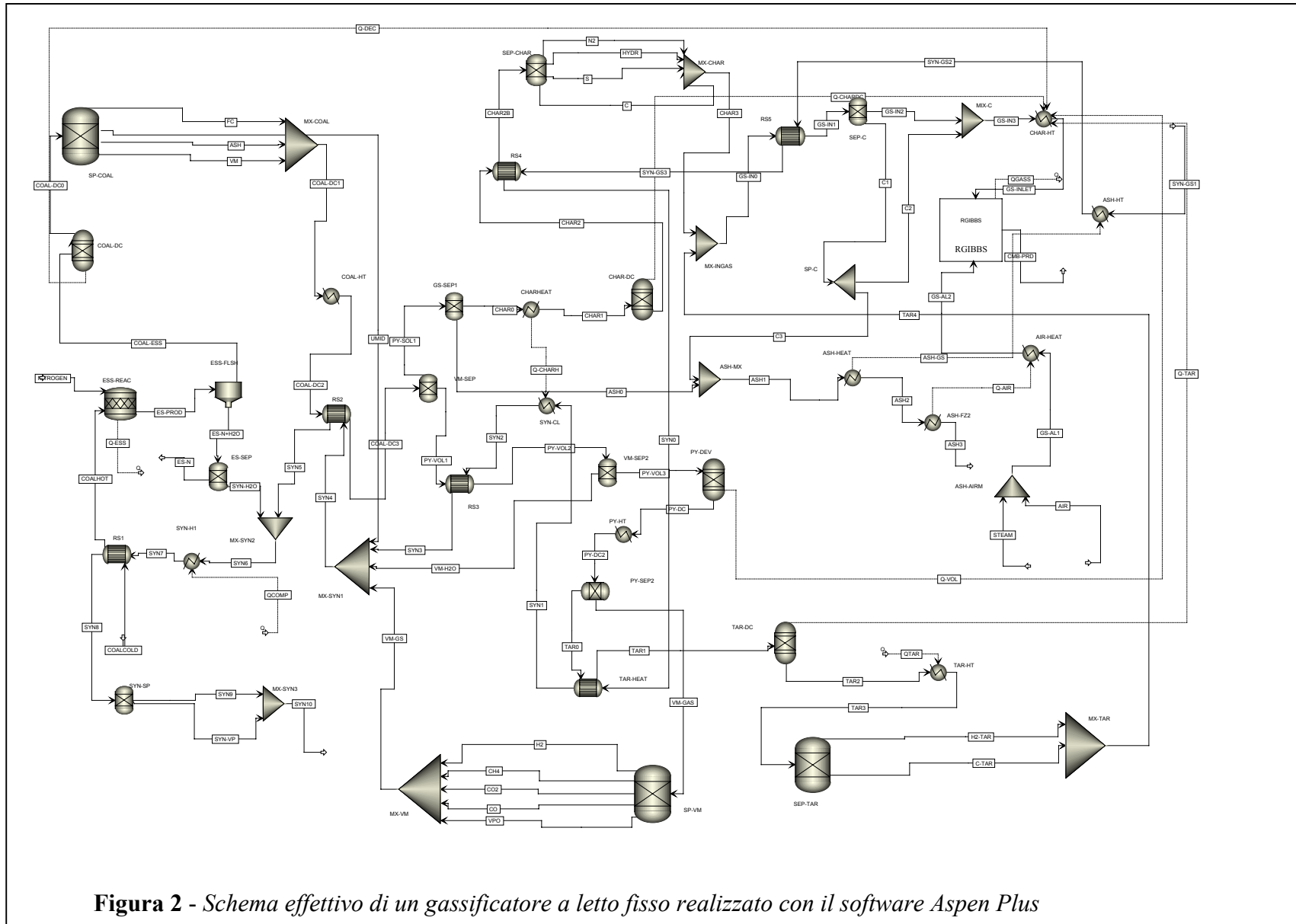


Figura 2 - Schema effettivo di un gassificatore a letto fisso realizzato con il software Aspen Plus

2. Gassificatore alimentato a CO₂

Le prime analisi sono state effettuate sostituendo l'azoto presente nell'aria di gassificazione con il biossido di carbonio. La CO₂ è introdotta nel gassificatore alla medesima temperatura e pressione dell'azoto sostituito (tabella 2) e i rapporti massici ossigeno/carbone e vapore/carbone sono stati mantenuti costanti ($\alpha=0.56$ e $\mu=0.34$). Sono state valutate le principali caratteristiche del gassificatore in termini di parametri operativi (temperatura media della sezione di gassificazione e combustione) e prestazioni (rendimento di gas freddo), e le caratteristiche del syngas prodotto (temperatura, potere calorifico inferiore, composizione, rapporto molare H₂/CO, ..) per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto ("Nitrogen Removal Level", NRL) rispettivamente pari a 0.25, 0.50, 0.75 e 1. Allo scopo di effettuare un opportuno confronto con il caso di riferimento (gassificatore alimentato con aria quale agente moderatore della temperatura) nelle simulazioni riportate in questa nota sono state scelte differenti modalità operative. Le prestazioni sono state valutate, per ogni grado di rimozione dell'azoto, dapprima introducendo la portata di biossido di carbonio necessaria a mantenere la temperatura del syngas in uscita costante (e pari alla temperatura del caso di riferimento con alimentazione ad aria), successivamente la portata di CO₂ necessaria a mantenere costante (e ugualmente pari alla temperatura del caso di riferimento con alimentazione ad aria) la temperatura media della sezione di gassificazione e combustione. Infine è stata effettuata un'analisi parametrica al variare della portata di CO₂ in ingresso espressa in funzione della portata di azoto sostituita.

2.1 Sostituzione progressiva dell'azoto con la CO₂ con temperatura del syngas in uscita dal gassificatore costante.

Di seguito in tabella 2.1 vengono presentate le caratteristiche del syngas prodotto e le prestazioni del gassificatore alimentato con carbone sudafricano, nel caso di parziale o completa rimozione dell'azoto presente nell'aria e introduzione quale agente moderatore della temperatura della portata di CO₂ necessaria a mantenere costante la temperatura del syngas in uscita dal gassificatore. Oltre al caso di riferimento con gassificatore alimentato ad aria sono riportati in tabella i differenti casi caratterizzati da un grado di rimozione dell'azoto, NRL, pari a 0.25, 0.50 e 0.75, fino al caso limite di completa rimozione dell'azoto e alimentazione del gassificatore con ossigeno puro (NRL=1).

In figura 2.1 sono riportate la portata di CO₂ introdotta nel gassificatore e la portata di syngas disponibile in uscita. Al fine di generalizzare i risultati e confrontare modalità operative differenti, con diverso grado di rimozione dell'azoto, queste portate sono state adimensionalizzate. In tal senso sono stati introdotti il parametro NSR ("Nitrogen Substitution Ratio") definito come rapporto massico tra la CO₂ (o altro agente gassificante) introdotta e l'azoto rimosso e il parametro SPR ("Syngas Production Ratio") definito come rapporto massico tra il syngas prodotto nelle condizioni attuali e quello prodotto nel caso di alimentazione del gassificatore con aria.

Qualunque sia la condizione operativa considerata (NRL >0), grazie al maggiore calore specifico della CO₂ rispetto all'azoto, la portata di CO₂ introdotta nel gassificatore per mantenere costante la

temperatura del syngas in uscita è sempre sensibilmente inferiore alla portata di azoto rimossa e pertanto i parametri NSR e SPR sono sempre minori dell'unità. Il parametro NSR è crescente con il grado di rimozione dell'azoto NRL; infatti per bassi valori di NRL con l'aria arricchita in ossigeno viene introdotta una elevata portata di azoto e pertanto per mantenere costante la temperatura del syngas in uscita è sufficiente una ridotta portata di CO₂ in sostituzione dell'N₂ (pari a circa il 30% della portata di azoto rimossa per NRL=0.25), invece per elevati valori di NRL l'azoto nell'aria è praticamente assente e NSR cresce fino al 50% (per NRL=1). Nonostante NSR aumenti con NRL, a causa della maggiore quantità di azoto rimossa globalmente si ottiene una riduzione della portata di syngas in uscita dal gassificatore che decresce fino ad arrivare al 74.5% rispetto alla condizione iniziale (gassificazione con aria) nel caso di completa rimozione dell'N₂. La riduzione della portata di syngas in uscita è ovviamente legata alla riduzione di agente gassificante, dovuta alla maggior efficacia della CO₂ come moderatore della temperatura rispetto all'N₂. E' inoltre importante puntualizzare che non si riscontra una proporzionalità diretta tra la portata di CO₂ introdotta e la portata di azoto sostituita a causa di uno spostamento degli equilibri delle reazioni di gassificazione. In figura 2.2 sono rappresentati la frazione molare dell'ossigeno nella miscela ossigeno più aria introdotta e il rapporto molare H₂/CO nel syngas in funzione del grado di rimozione dell'azoto NRL. La frazione molare dell'ossigeno nell'aria (aria arricchita in ossigeno per NRL>0) cresce dal 20.7% (NRL=0) sino al 100% (NRL=1). Il rapporto molare H₂/CO nel syngas invece si riduce all'aumentare di NRL per la maggiore introduzione di CO₂ che sposta gli equilibri della reazione di steam reforming favorendo la formazione di CO e ostacolando la formazione di idrogeno.

In figura 2.3 e 2.4 sono rappresentate le frazioni molari dei principali componenti costituenti il syngas secco e il syngas umido in funzione del grado di rimozione dell'azoto NRL. Una riduzione della portata di N₂ in ingresso, accompagnata dall'introduzione di una portata di CO₂ inferiore alla portata di azoto rimossa (figura 2.1), comporta una minore diluizione e un conseguente arricchimento del syngas prodotto che presenta pertanto una composizione sempre più pregiata, grazie all'aumento considerevole delle frazioni molari di CO e, in misura minore, di H₂. L'idrogeno presente nel syngas passa dal 19.8% (NRL=0) al 24.9% (NRL=1), mentre l'incremento di CO, per effetto della introduzione della CO₂ sulla reazione di shift conversion, è notevolmente più marcato dal 31.3% (NRL=0) al 53.6% (NRL=1). Come era lecito aspettarsi all'aumentare di NRL aumenta anche la frazione molare di CO₂ nel syngas.

In figura 2.5 sono rappresentati i poteri calorifici massico e volumetrico del syngas in funzione del grado di rimozione dell'azoto NRL. All'aumentare di NRL si ha un aumento del potere calorifico del syngas sia massico che volumetrico, dovuto alla minore diluizione del syngas e all'incremento della frazione molare di CO e H₂. In particolare il potere calorifico massico del syngas cresce da 6.22 MJ/kg (NRL=0) fino a 8.59 MJ/kg (NRL=1), mentre l'incremento del potere calorifico volumetrico è ancora più marcato per il maggior peso molecolare del syngas prodotto, da 6.36 MJ/Nm³ (NRL=0) fino a 9.01 MJ/Nm³ (NRL=1). Nonostante il notevole incremento del potere calorifico inferiore del syngas, la riduzione della portata di syngas comporta un incremento contenuto, ma pur sempre significativo, del rendimento di gas freddo (dall'88.5% al 90.6%).

Infine in figura 2.6 sono rappresentate la temperatura media della zona di gassificazione e combustione e la temperatura del syngas in uscita in funzione del grado di rimozione dell'azoto. La temperatura del syngas in uscita è mantenuta costante e pari a circa 520 °C mentre all'aumentare di NRL si riscontra un aumento della temperatura media della zona di gassificazione e combustione

che varia tra circa 737 °C del caso di riferimento con alimentazione ad aria a circa 818 °C nel caso di rimozione dell’N₂ pari al 100% per via delle diverse caratteristiche del syngas prodotto.

CARBONE SUDAFRICANO (Hi = 25,30 MJ/kg)					
Percentuale di N2 rimossa	0	25	50	75	100
Composizione syngas (sul secco)					
CO	0.3133	0.3572	0.4078	0.4667	0.5365
CO2	0.0267	0.0440	0.0776	0.1260	0.1895
H2	0.1984	0.2156	0.2276	0.2379	0.2491
N2	0.4395	0.3628	0.2673	0.1500	0.0055
CH4	0.0157	0.0148	0.0151	0.0161	0.0177
H2S	0.0010	0.0011	0.0012	0.0014	0.0015
COS	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002
Ar	0.0052	0.0043	0.0031	0.0017	0.0000
H2O	0.0489	0.0586	0.0730	0.0906	0.1110
Rapporto ossigeno / carbone [kg/kg]	0.559	0.559	0.559	0.559	0.559
Rapporto vapore / carbone [kg/kg]	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
Rapporto ossigeno / aria [kmol/kmol]	0.2073	0.2586	0.3435	0.5113	1.0000
Temperatura di gassificazione [°C]	736.7	759.6	779.2	798.6	818.2
Potere calorifico inf. [MJ/kg]	6.22	6.87	7.45	7.98	8.54
Rendimento di gas freddo	88.56%	89.22%	89.75%	90.21%	90.64%
Rapporto molare H2/CO	0.633	0.604	0.558	0.510	0.464
Temperatura syngas in uscita [°C]	518.2	518.2	518.2	518.2	518.2
Portata massica syngas [kg/h]	3.60	3.28	3.05	2.86	2.69
Portata massica carbone [kg/h]	1	1	1	1	1
Port. massica syngas / port. massica carbone	3.60	3.28	3.05	2.86	2.69
Port. massica syngas (secco) / port. massica carbone	3.46	3.13	2.87	2.66	2.46
Portata volumetrica syngas [Nm3/h]	3.52	3.24	2.99	2.77	2.54
Portata volumetrica syngas (secco) [Nm3/h]	3.35	3.05	2.78	2.51	2.26
Port. vol. syngas (secco) / port. massica carbone	3.35	3.05	2.78	2.51	2.26
Potere calorifico inf. [MJ/Nm3]	6.36	6.96	7.58	8.25	9.01
Massa molare (sul secco) [kg/kmol]	23.17	22.99	23.20	23.68	24.37
Massa molare (sul tal quale) [kg/kmol]	22.91	22.70	22.83	23.17	23.67
Densità calcolata (secco) [kg/Nm3]	1.034	1.026	1.035	1.057	1.087
Densità calcolata (tal quale) [kg/Nm3]	1.022	1.013	1.018	1.034	1.056
Resa gassificatore [Nm3/kg]	3.35	3.05	2.78	2.51	2.26
Portata massica agente gassificante [kg/h]	2.77	2.45	2.22	2.03	1.85
Portata massica aria in ingresso [kg/h]	2.43	1.82	1.22	0.61	0.00
Portata massica vapore in ingresso [kg/h]	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
Portata massica O2 in ingresso [kg/h]	0.00	0.14	0.28	0.42	0.56
Portata massica CO2 in ingresso [kg/h]	0.00	0.15	0.38	0.66	0.95
Portata massica CO2 nel syngas secco [kg/h]	0.18	0.28	0.45	0.67	0.92
Rapporto CO2 ingresso / CO2 uscita	0.000	0.542	0.855	0.986	1.039

Tabella 2.1 - *Composizione e caratteristiche principali del syngas prodotto dalla gassificazione del carbone in funzione della percentuale di azoto rimosso con introduzione di CO₂, quale agente moderatore della temperatura, per una prefissata temperatura del syngas in uscita.*

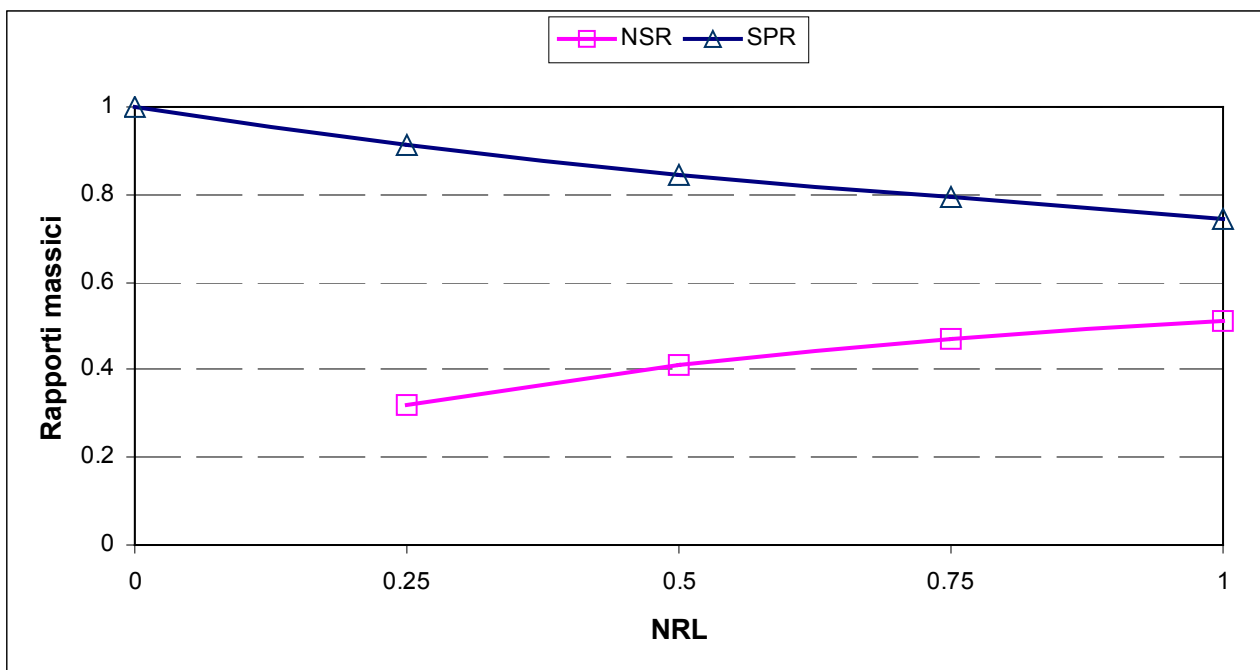


Figura 2.1- NSR e SPR in funzione della frazione di azoto rimosso.

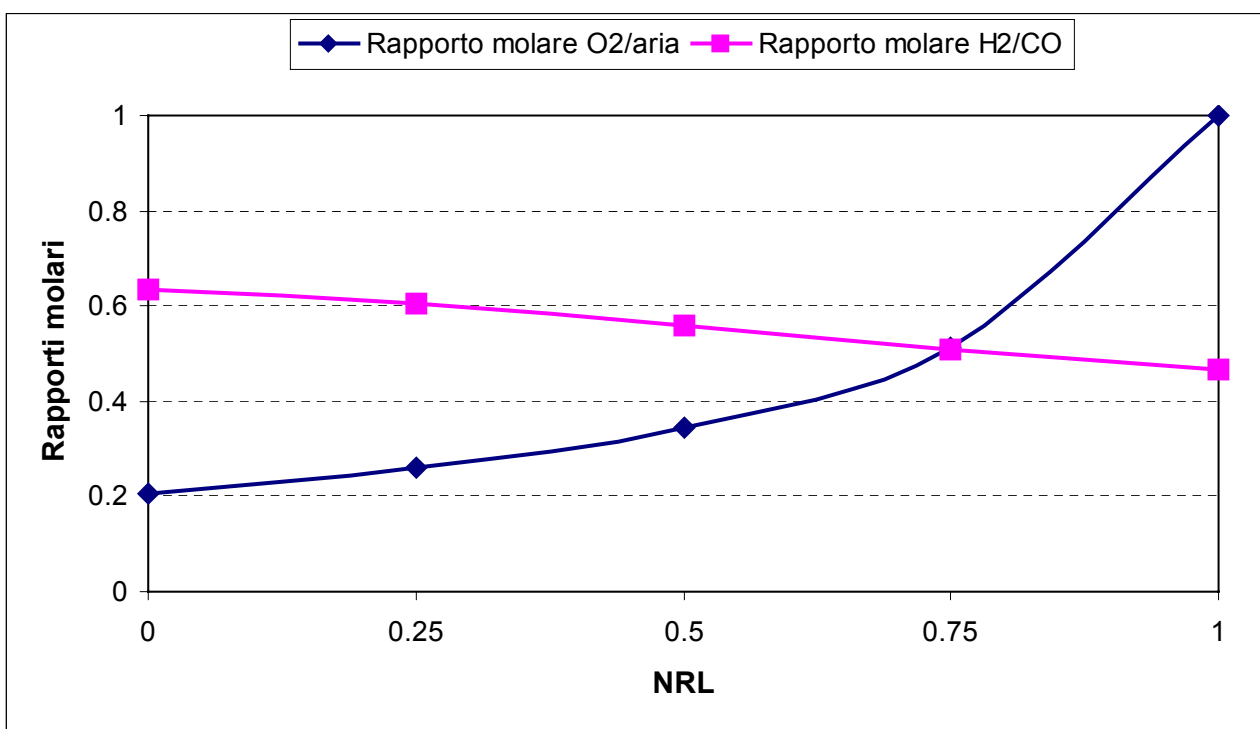


Figura 2.2- Rapporto molare O₂/aria in ingresso e rapporto molare H₂/CO nel syngas in uscita. in funzione della frazione di azoto rimosso.

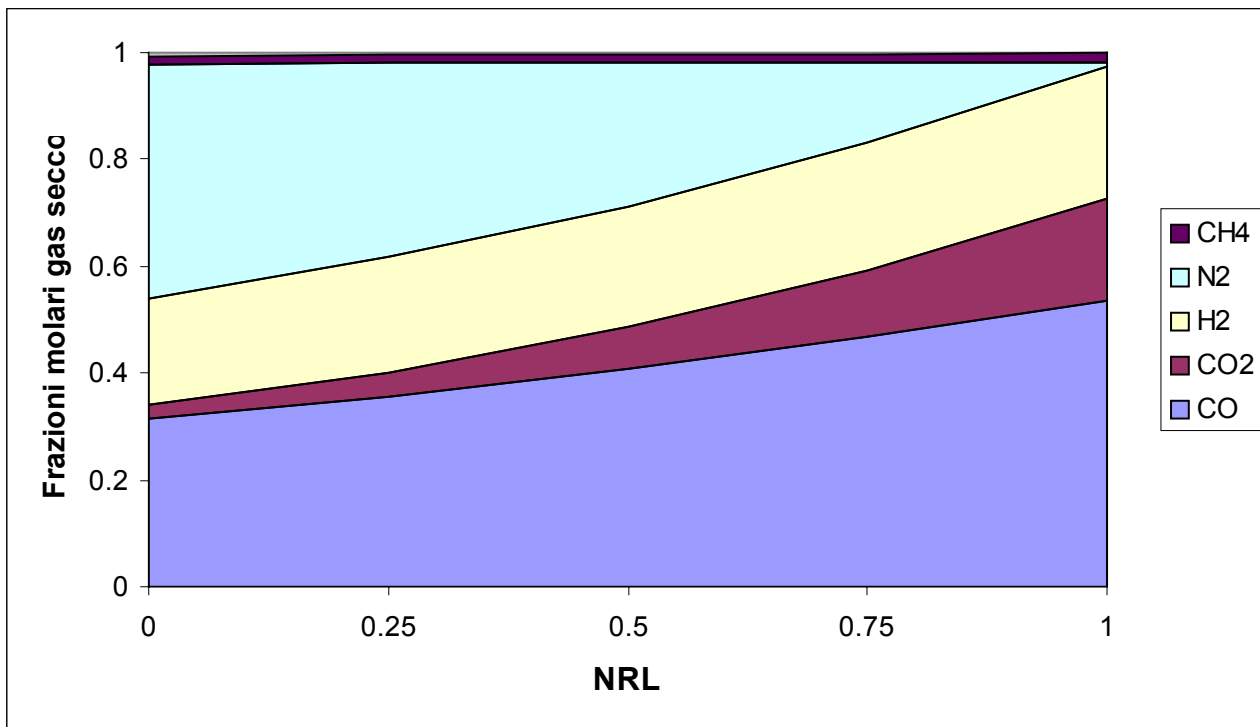


Figura 2.3- Frazioni molari del syngas secco in uscita in funzione della frazione di azoto rimosso.

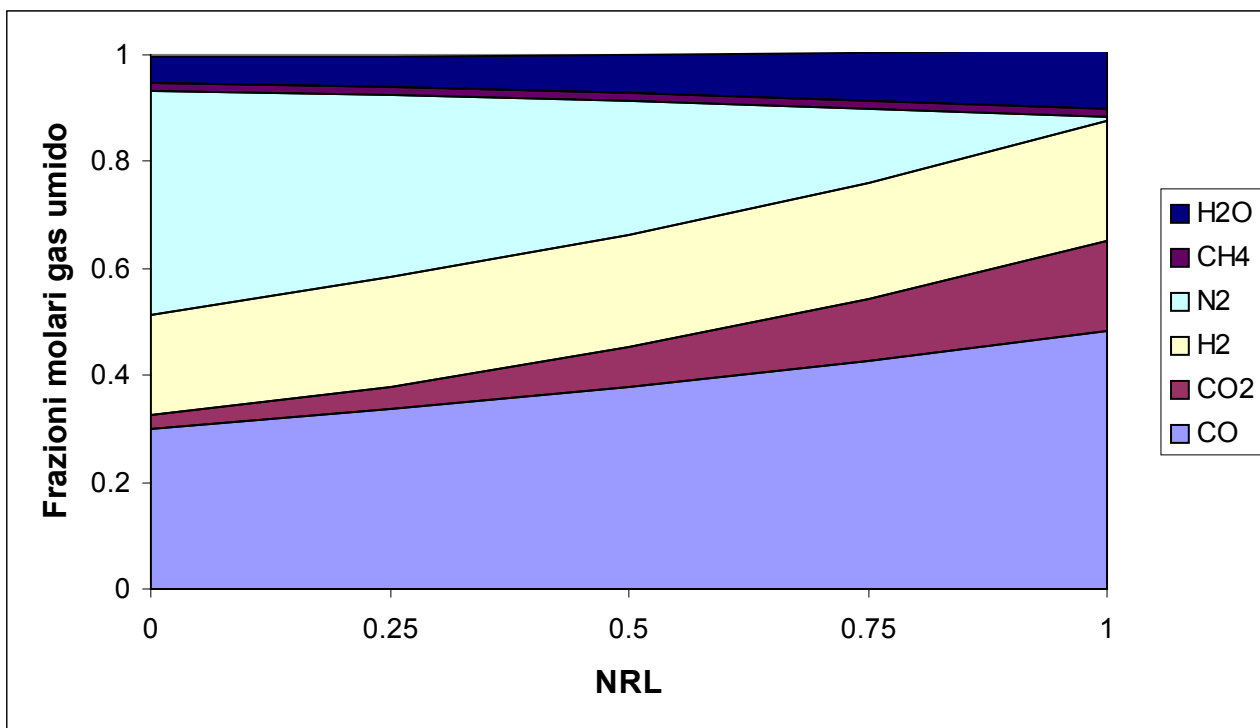


Figura 2.4- Frazioni molari del syngas in uscita in funzione della frazione di azoto rimosso.

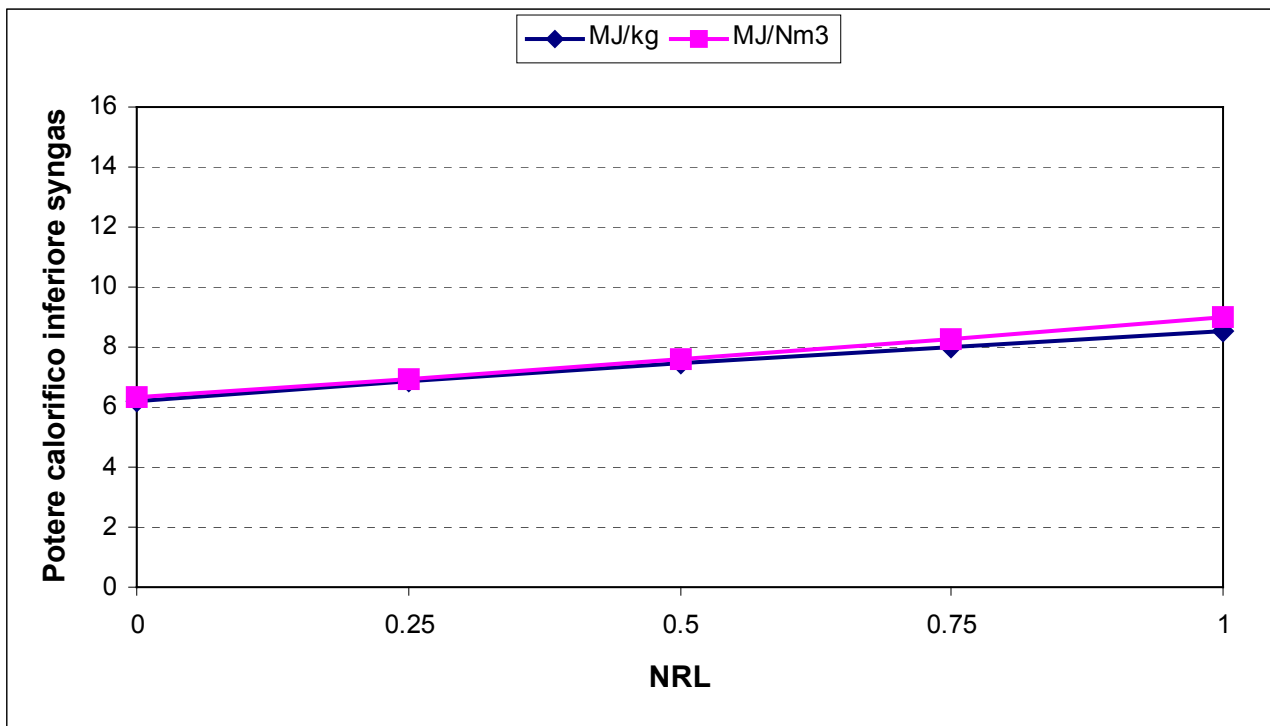


Figura 2.5- *Potere calorifico inferiore massico e volumetrico del syngas in funzione della frazione di azoto rimosso.*

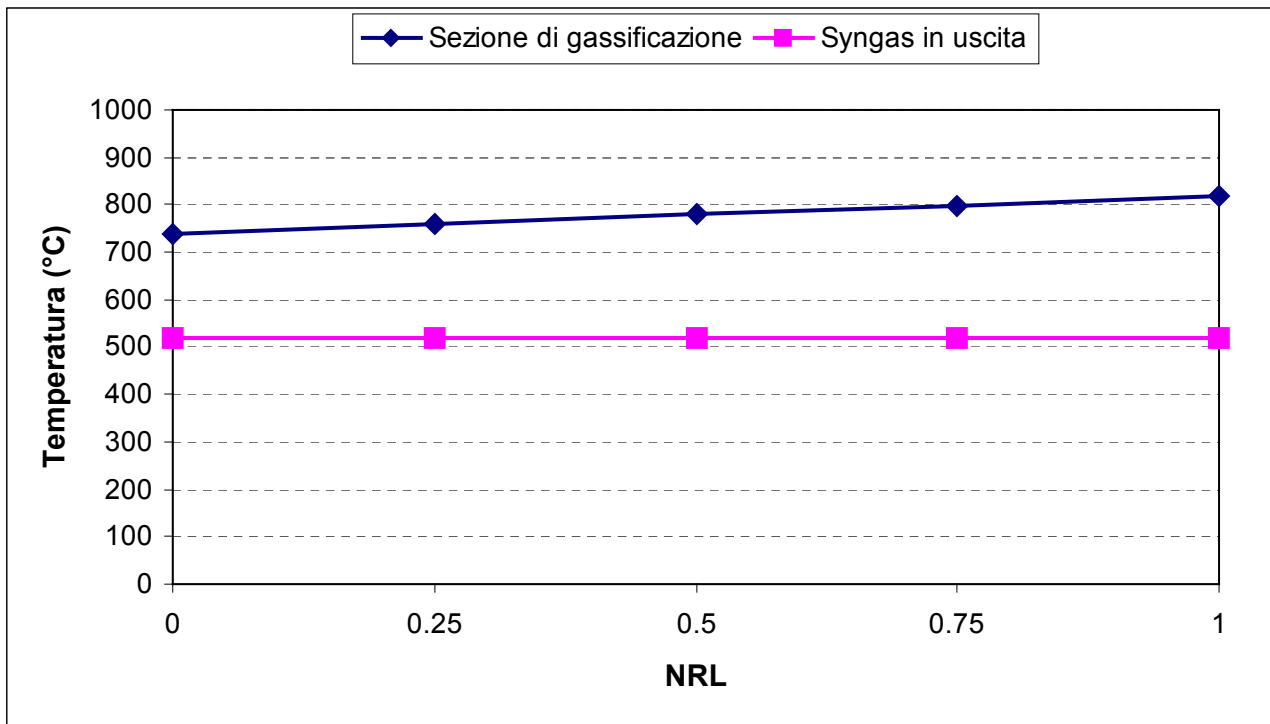


Figura 2.6- *Temperatura media della sezione di gassificazione-combustione e del syngas in uscita in funzione della frazione di azoto rimosso.*

2.2 Sostituzione progressiva dell'azoto con la CO₂ con temperatura media della sezione di gassificazione e combustione costante.

Di seguito in tabella 2.2 vengono nuovamente presentate le prestazioni del gassificatore alimentato con il carbone sudafricano nel caso di parziale o completa rimozione dell'azoto presente nell'aria e introduzione di CO₂ quale agente gassificante. In questo caso però la portata di CO₂ introdotta in sostituzione dell'azoto non è stabilita in modo da mantenere costante la temperatura del syngas in uscita dal gassificatore, ma la temperatura media equivalente nella sezione di gassificazione e combustione che viene fissata pari al valore della temperatura ottenuta dal modello nel caso di riferimento con il gassificatore alimentato con aria (circa 737 °C). Anche con questa ipotesi, oltre al caso di riferimento sono riportati in tabella i risultati per i casi caratterizzati da un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 0.25, 0.50, 0.75 e 1.

In figura 2.7 sono rappresentati il rapporto massico di sostituzione dell'azoto NSR e il rapporto massico tra le portate di syngas SPR in funzione del grado di rimozione dell'azoto NRL. Anche in questo caso la portata di CO₂ introdotta nel gassificatore risulta inferiore rispetto alla portata di azoto rimossa, qualunque sia la condizione operativa considerata (NRL >0). Tuttavia rispetto alle analisi del precedente paragrafo con temperatura del syngas costante, la differenza tra le due portate si riduce. Infatti per NRL=1, ad esempio, si ha una portata di syngas prodotta pari a circa l'85% del valore di riferimento, maggiore rispetto al 75% risultante nell'ipotesi di temperatura costante del syngas all'uscita del gassificatore. Questo aumento della portata di CO₂ in ingresso era atteso in quanto per mantenere costante la temperatura della sezione di gassificazione-combustione è necessario introdurre una maggiore portata di CO₂; ad esempio, con l'ipotesi di temperatura del syngas in uscita costante e nella condizione di completa rimozione dell'azoto, la temperatura media equivalente della sezione di gassificazione-combustione risulta attorno agli 820 °C (Cfr. Tabella 2.1). Maggiori portate di CO₂ in ingresso si traducono quindi in maggiori valori del rapporto NSR, che risultano superiori a 0.5 già per un grado di rimozione del 25% e arrivano a 0.71 per completa rimozione dell'azoto (NRL=1).

In figura 2.8 è nuovamente rappresentata la frazione molare dell'ossigeno nell'aria (aria arricchita in ossigeno per NRL>0) in funzione di NRL (crescente dal 20.7% con NRL=0 al 100% con NRL=1). Nella medesima figura è rappresentato anche il rapporto molare H₂/CO nel syngas in funzione di NRL, rapporto che si riduce all'aumentare di NRL per la maggiore introduzione di CO₂ che sposta gli equilibri della reazione di steam reforming favorendo la formazione di CO e ostacolando la formazione di idrogeno. La riduzione è leggermente più marcata rispetto al caso precedente (temperatura del syngas in uscita costante) in quanto a parità di azoto rimosso viene introdotta una maggiore portata di CO₂ con uno spostamento ulteriore degli equilibri.

In figura 2.9 e 2.10 sono rappresentate le frazioni molari dei principali componenti del syngas secco e del syngas umido in funzione della percentuale di azoto rimossa. La riduzione della portata di N₂ in ingresso comporta un arricchimento del syngas prodotto che presenta pertanto una composizione sempre più pregiata, anche se per la maggiore introduzione di CO₂ l'aumento delle frazioni molari di CO e H₂ risulta più contenuto rispetto al caso precedente con temperatura del syngas mantenuta costante. In particolare l'idrogeno presente nel syngas passa dal 19.8% (NRL=0) al 22.7% (NRL=1), mentre l'incremento di CO è ancora vistoso, dal 31.3% (NRL=0) al 49,4% (NRL=1).

In figura 2.11 sono rappresentati i poteri calorifici massico e volumetrico del syngas in funzione del grado di rimozione dell'azoto NRL. Anche in questo caso, all'aumentare di NRL si ha un aumento del potere calorifico del syngas sia massico che volumetrico, dovuto alla minore diluizione del syngas e all'incremento della frazione molare di CO e H₂. Tuttavia rispetto al caso con temperatura costante del syngas in uscita l'aumento più contenuto della frazione molare di CO e H₂ riduce l'incremento del potere calorifico del syngas (da 6.22 MJ/kg a 7.48 MJ/kg nel caso di completa rimozione dell'N₂). Rispetto al caso precedente l'aumento di CO₂ in ingresso (per qualunque valore di NRL considerato) comporta un aumento delle differenze tra i due poteri calorifici per la maggiore massa molecolare del syngas, con il potere calorifico volumetrico che cresce da 6.36 MJ/Nm³ (NRL=0) fino a 8.38 MJ/Nm³ (NRL=1). L'incremento del rendimento di gas freddo (dall'88.5% al 90.4%) presenta valori molto simili all'analogo incremento che si ha nelle analisi a temperatura del syngas in uscita costante.

Infine in figura 2.12 sono rappresentate la temperatura media della sezione di gassificazione e combustione e la temperatura del syngas in uscita per i differenti valori di NRL considerati nell'analisi. La temperatura media della sezione di gassificazione e combustione viene mantenuta costante mentre la temperatura del syngas in uscita decresce all'aumentare del grado di rimozione dell'azoto per la minore portata del syngas prodotto; si passa dai 518 °C del caso di riferimento con alimentazione ad aria a 489 °C nel caso di completa sostituzione dell'N₂ con la CO₂.

CARBONE SUDAFRICANO (Hi = 25,30 MJ/kg)					
Percentuale di N2 rimossa	0	25	50	75	100
Composizione syngas (sul secco)					
CO	0.3133	0.3543	0.3980	0.4452	0.4968
CO2	0.0267	0.0603	0.1095	0.1732	0.2526
H2	0.1984	0.2077	0.2139	0.2198	0.2266
N2	0.4395	0.3573	0.2589	0.1425	0.0051
CH4	0.0157	0.0150	0.0154	0.0162	0.0173
H2S	0.0010	0.0011	0.0012	0.0013	0.0014
COS	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002
Ar	0.0052	0.0042	0.0030	0.0016	0.0000
H2O	0.0489	0.0610	0.0750	0.0899	0.1054
Rapporto ossigeno / carbone [kg/kg]	0.559	0.559	0.559	0.559	0.559
Rapporto vapore / carbone [kg/kg]	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
Rapporto ossigeno / aria [kmol/kmol]	0.2073	0.2586	0.3435	0.5113	1.0000
Temperatura di gassificazione [°C]	736.7	736.7	736.7	736.7	736.7
Potere calorifico inf. [MJ/kg]	6.22	6.63	6.95	7.23	7.48
Rendimento di gas freddo	88.56%	89.21%	89.71%	90.12%	90.49%
Rapporto molare H2/CO	0.633	0.586	0.537	0.494	0.456
Temperatura syngas in uscita [°C]	518.2	508.2	500.6	494.5	488.7
Portata massica syngas [kg/h]	3.60	3.40	3.26	3.15	3.06
Portata massica carbone [kg/h]	1	1	1	1	1
Portata massica syngas (secco) [kg/h]	3.46	3.24	3.08	2.94	2.83
Port. massica syngas / port. massica carbone	3.60	3.40	3.26	3.15	3.06
Port. massica syngas (secco) / port. massica carbone	3.46	3.24	3.08	2.94	2.83
Portata volumetrica syngas [Nm3/h]	3.52	3.30	3.10	2.91	2.73
Portata volumetrica syngas (secco) [Nm3/h]	3.35	3.10	2.87	2.65	2.44
Port. vol. syngas (secco) / port. massica carbone	3.35	3.10	2.87	2.65	2.44
Potere calorifico inf. [MJ/Nm3]	6.36	6.84	7.32	7.83	8.39
Massa molare (sul secco) [kg/kmol]	23.17	23.46	24.07	24.91	25.97
Massa molare (sul tal quale) [kg/kmol]	22.91	23.13	23.61	24.29	25.13
Densità calcolata (secco) [kg/Nm3]	1.034	1.047	1.074	1.111	1.159
Densità calcolata (tal quale) [kg/Nm3]	1.022	1.032	1.053	1.084	1.121
Resa gassificatore [Nm3/kg]	3.35	3.10	2.87	2.65	2.44
Portata massica agente gassificante [kg/h]	2.77	2.45	2.43	2.32	2.23
Portata massica aria in ingresso [kg/h]	2.43	1.82	1.22	0.61	0.00
Portata massica vapore in ingresso [kg/h]	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
Portata massica O2 in ingresso [kg/h]	0.00	0.14	0.28	0.42	0.56
Portata massica CO2 in ingresso [kg/h]	0.00	0.15	0.60	0.95	1.33
Portata massica CO2 nel syngas secco [kg/h]	0.18	0.37	0.62	0.90	1.21
Rapporto CO2 ingresso / CO2 uscita	0.000	0.409	0.972	1.060	1.098

Tabella 2.2 - *Composizione e caratteristiche principali del syngas prodotto dalla gassificazione del carbone in funzione della percentuale di azoto sostituita da CO₂, quale agente moderatore della temperatura, per una prefissata temperatura media equivalente di gassificazione.*

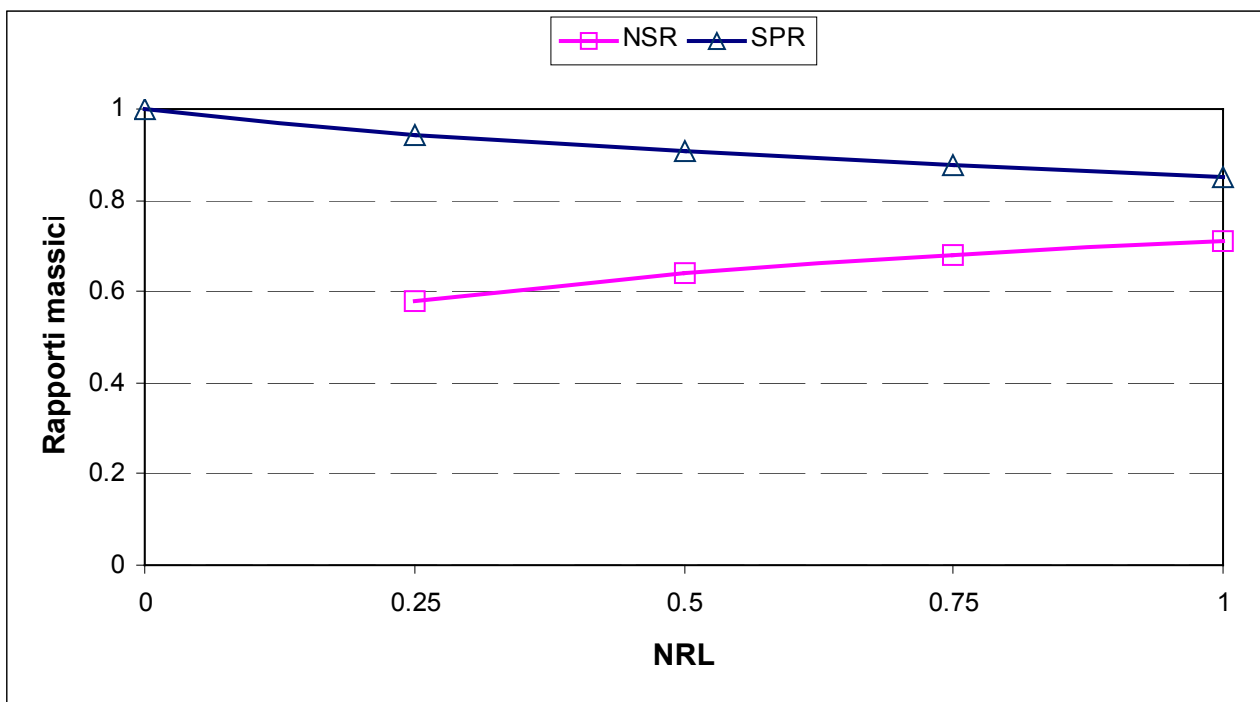


Figura 2.7- Portata di syngas prodotto, di azoto sostituito e di CO_2 introdotta nel gassificatore in funzione della frazione di azoto rimosso.

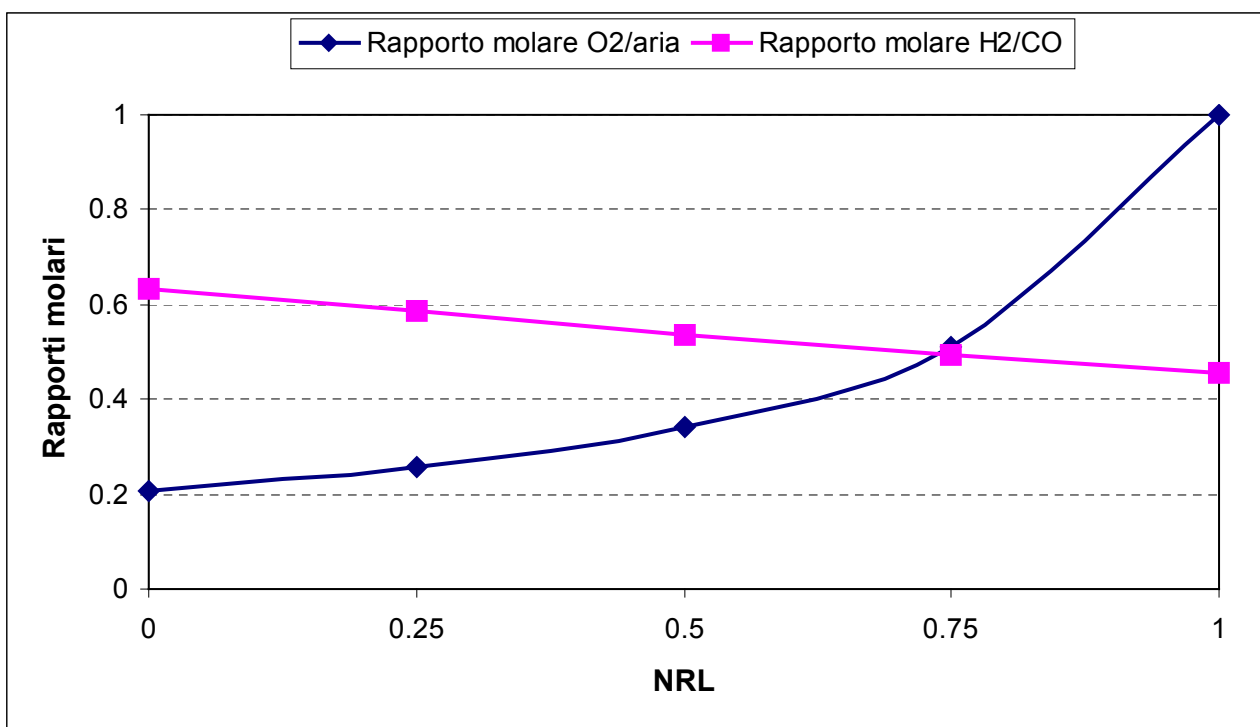


Figura 2.8- Rapporto molare O_2 /aria in ingresso e rapporto molare H_2/CO nel syngas in uscita. in funzione della frazione di azoto rimosso.

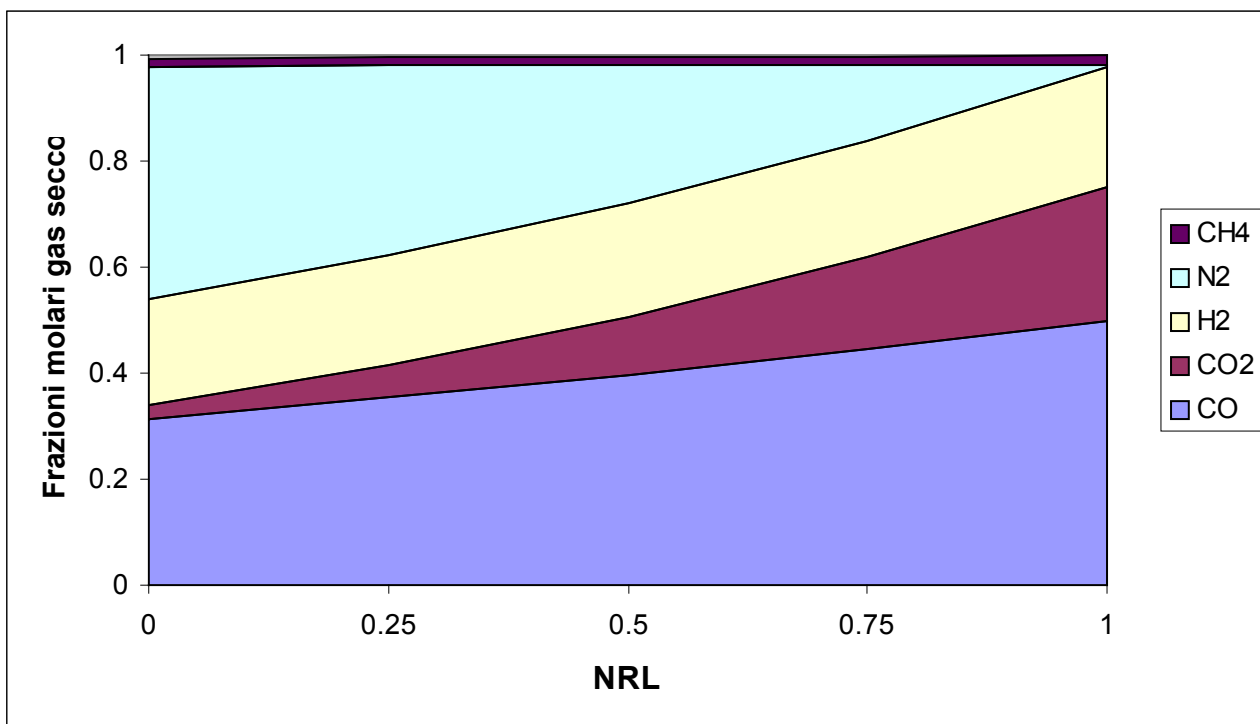


Figura 2.9- Frazioni molari del syngas secco in uscita in funzione della frazione di azoto rimosso.

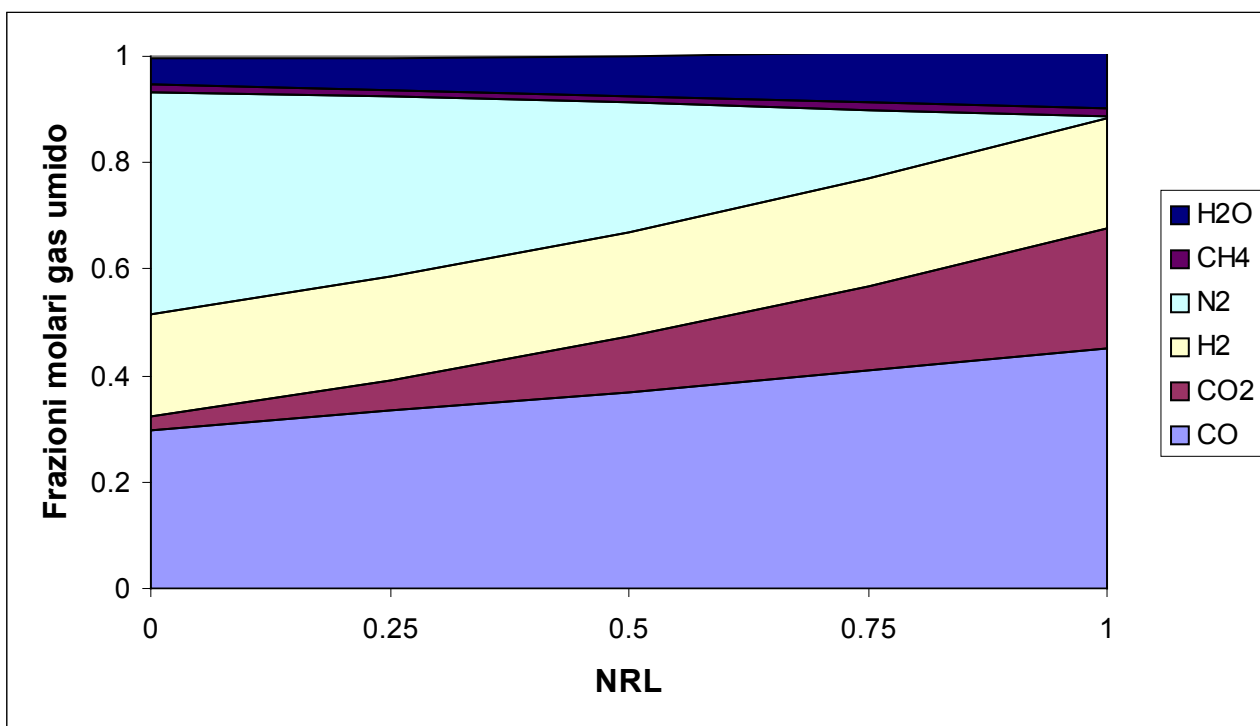


Figura 2.10- Frazioni molari del syngas in uscita in funzione della frazione di azoto rimosso.

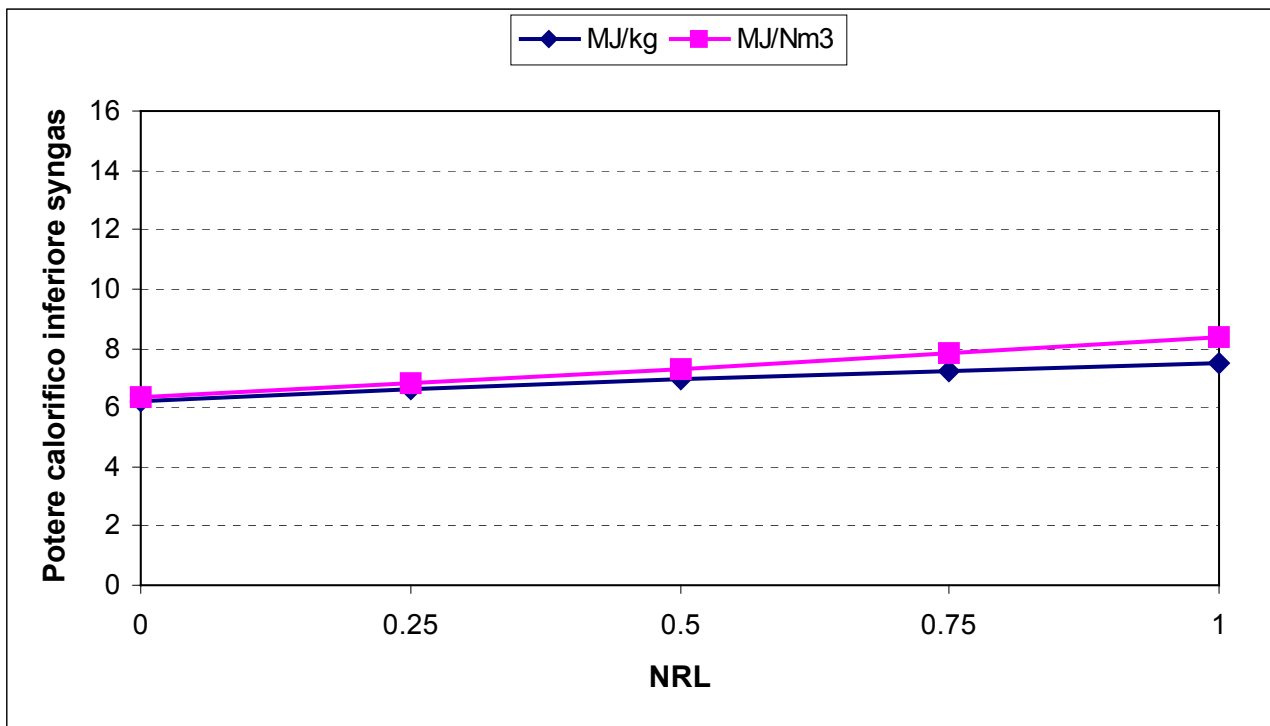


Figura 2.11- Potere calorifico inferiore massico e volumetrico del syngas in funzione della frazione di azoto rimosso.

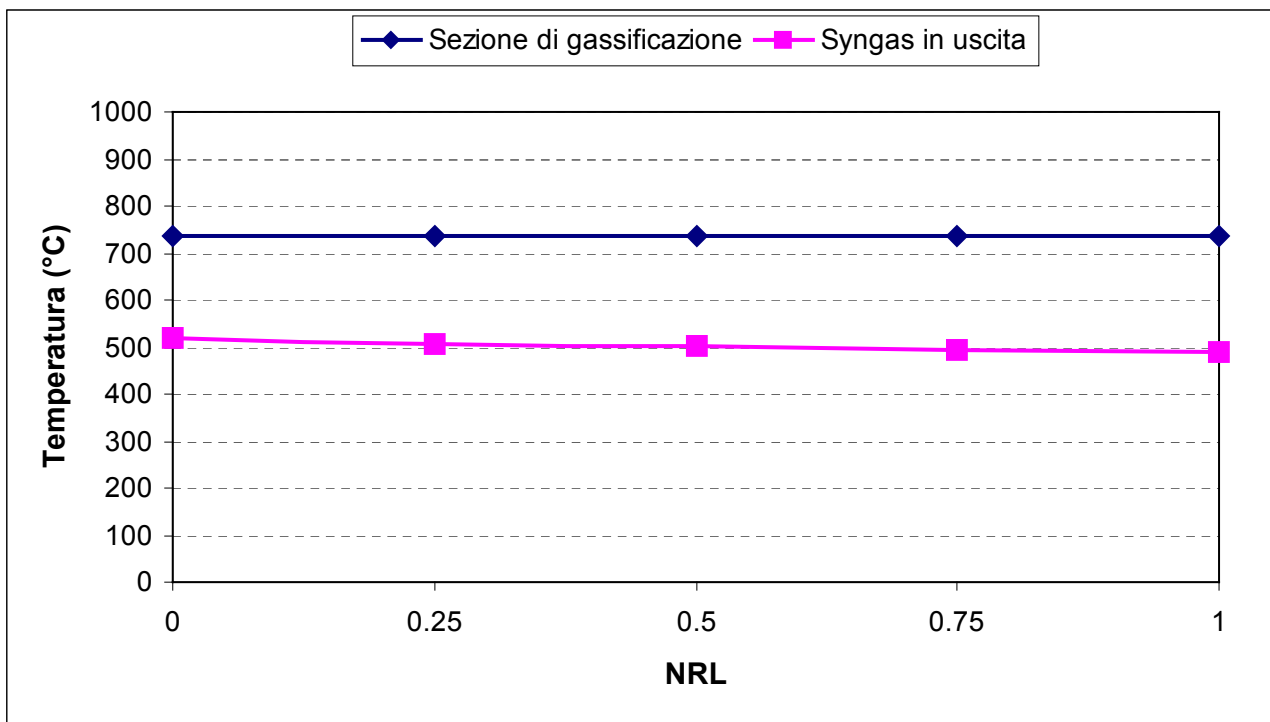


Figura 2.12- Temperatura della sezione di gassificazione e del syngas in uscita in funzione della frazione di azoto rimosso.

2.3 Rimozione totale (NRL=1) o parziale (NRL=0.25, 0.50 e 0.75) dell'azoto con introduzione di una portata di CO₂ variabile.

In questo paragrafo vengono presentati i risultati ottenuti con il modello di simulazione nel caso di rimozione totale (NRL=1) o parziale (NRL=0.25, 0.50 e 0.75) dell'azoto e sostituzione con una portata di CO₂ variabile, quale agente moderatore della temperatura.

Per poter effettuare un confronto considerando diversi valori di NRL le portate di CO₂ in ingresso sono state adimensionalizzate, come detto, attraverso il parametro NSR ("Nitrogen Substitution Ratio") definito come il rapporto massico tra la portata di CO₂ introdotta e la portata di azoto rimosso (Cfr. § 2.1).

In figura 2.13 è rappresentato il rapporto massico SPR tra il syngas prodotto nelle condizioni attuali e nel caso di riferimento con gassificatore alimentato ad aria in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL. Per NSR=0, ovvero nessuna introduzione di CO₂ in sostituzione dell'azoto rimosso, il rapporto massico tra le portate di syngas varia da 0.87 (NRL=0.25) a 0.48 (NRL=1), con valori intermedi pari a 0.74 (NRL=0.50) e a 0.61 (NRL=0.75). Ovviamente all'aumentare di NSR aumenta anche il rapporto tra le portate che raggiunge l'unità per NSR=1, qualunque valore di NRL si consideri.

In figura 2.14 è rappresentata la temperatura media della sezione di gassificazione e combustione in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL. Nel caso nessuna non si abbia introduzione di CO₂ in sostituzione dell'azoto rimosso, NSR=0, la temperatura della sezione aumenta con la maggiore rimozione dell'azoto, per il minore effetto moderatore, assumendo i valori di 794 °C (NRL=0.25), 892 °C (NRL=0.50), 1052 °C (NRL=0.75), fino a 1315 °C nel caso di alimentazione con puro ossigeno (NRL=1). All'aumentare di NSR la temperatura della sezione di gassificazione diminuisce per l'effetto moderatore dovuto alla diluizione con CO₂ e la riduzione di temperatura è più marcata per alti valori di NRL in quanto per lo stesso valore del parametro adimensionale NSR la portata di CO₂ introdotta è maggiore. Come già era emerso dalle precedenti analisi l'effetto moderatore della CO₂ rispetto all'azoto è maggiore (in figura 2.7 si vede che a parità di temperatura nella sezione di gassificazione la portata di CO₂ introdotta è inferiore rispetto alla portata di azoto sostituita). Questo comporta che per elevati valori del rapporto NSR, quando le portate di agente gassificante introdotto (azoto + CO₂) sono molto simili al variare di NRL e si avvicinano al valore di riferimento (figura 2.13), la situazione si capovolge rispetto al caso con bassi NSR e si ottiene una temperatura media della sezione di gassificazione e combustione leggermente inferiore rispetto al caso di riferimento con gassificatore alimentato con aria e decrescente con NRL.

In figura 2.15 è rappresentata la temperatura in uscita del syngas prodotto in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL. L'andamento delle curve è analogo a quello della figura 2.14, ma le differenze di temperatura riscontrate al variare di NRL sono minori. Infatti all'aumentare di NRL diminuisce la portata del syngas che risalendo dalla sezione di gassificazione preriscalda il carbone in ingresso con conseguente aumento della differenza di temperatura del syngas tra la sezione di gassificazione e l'uscita del gassificatore.

L'introduzione di CO₂ in sostituzione dell'azoto modifica gli equilibri termodinamici all'interno del reattore. Infatti gli equilibri nella sezione di gassificazione sono funzione della temperatura, che

varia rispetto al caso di riferimento, e inoltre l'incremento della frazione molare della CO_2 nella sezione di gassificazione ostacola la reazione di shift conversion, favorendo la reazione inversa con formazione di CO e vapore acqueo H_2O a scapito di CO_2 e H_2 .

In figura 2.16 è rappresentato il rapporto molare H_2/CO in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell' N_2 . Come già anticipato un aumento della portata di CO_2 introdotta ostacola la reazione di shift conversion riducendo il rapporto molare H_2/CO , che decresce sia all'aumentare di NSR che al diminuire di NRL. Per $\text{NSR}=0$ non essendo presente la diluizione con CO_2 il rapporto H_2/CO varia leggermente in funzione di NRL per l'effetto dovuto all'influenza della temperatura nella sezione di gassificazione e combustione, che è funzione di NRL (figura 2.14).

Nelle figure da 2.17 a 2.24 vengono rappresentate, in funzione del rapporto massico NSR, le frazioni molari, sul secco e sull'umido, dei principali componenti del syngas (CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , N_2 , Ar , H_2O), per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto: $\text{NRL}=0.25$ (figure 2.17 e 2.18), $\text{NRL}=0.50$ (figure 2.19 e 2.20), $\text{NRL}=0.75$ (figure 2.21 e 2.22), $\text{NRL}=1$ (figure 2.23 e 2.24).

Nel syngas prodotto sono presenti anche tracce di composti dello zolfo (H_2S e COS) e dell'azoto (NH_3) che però per semplicità nelle figure non sono riportate.

Nel caso di gassificatore alimentato ad aria con i rapporti massici ossigeno/carbone α e vapore/carbone μ rispettivamente pari a 0.56 e a 0.34 il syngas prodotto è composto principalmente da N_2 (41.8%), CO (29.8%), e H_2 (18.9%), con minori frazioni molari di H_2O (4.9%), CO_2 (2.5%), metano (1.5%) Ar (0.5%) e composti dello zolfo (0.1%).

In figura 2.17 e 2.18 sono rappresentate le frazioni molari del syngas nel caso di una parziale e ridotta rimozione dell'azoto ($\text{NRL}=0.25$). Con $\text{NSR}=0$ la rimozione dell'azoto non è accompagnata da una introduzione di biossido di carbonio, pertanto rispetto al caso di riferimento di gassificatore alimentato ad aria le frazioni molari di CO , CO_2 , H_2 e H_2O aumentano, anche se non linearmente con la rimozione dell'azoto in quanto la differente temperatura che si ottiene all'interno della sezione di gassificazione e combustione modifica gli equilibri termodinamici all'interno del reattore. Il syngas prodotto è principalmente composto da N_2 (34.9%), CO (34.0%), e H_2 (21.4%), con minori valori di vapore acqueo (5.4%), CO_2 (2.3%), metano (1.4%), argon (0.4%) e H_2S (0.1%). All'aumentare di NSR cresce la frazione molare della CO_2 , riducendo per effetto di diluizione quella degli altri componenti. In particolare con riferimento alla diminuzione della frazione molare dell'azoto, che è ovviamente generata dal solo effetto di diluizione, si riscontra proporzionalmente una minore riduzione per il CO e una riduzione più marcata per l'idrogeno, a causa degli effetti sulla reazione di shift conversion del CO della introduzione di CO_2 . Quando l'azoto è completamente sostituito da CO_2 ($\text{NSR}=1$) il syngas è principalmente composto da CO (32.6%), N_2 (32.6%), H_2 (18.3%), CO_2 (8.1%) mentre il vapore acqueo cresce leggermente (6.4%) e il metano si mantiene sostanzialmente costante (1.5%).

Per gli altri valori di NRL considerati nell'analisi (0.50, 0.75 e 1) l'andamento delle frazioni molari dei principali componenti al variare del rapporto massico NSR è simile, con un aumento della frazione molare della CO_2 , una riduzione di CO e N_2 e, più segnatamente, di H_2 . Ovviamente all'aumentare del grado di rimozione NRL si riduce la frazione molare dell'azoto nel syngas, e pertanto le frazioni molari degli altri componenti crescono per effetto della minore diluizione. Inoltre all'aumentare di NRL cresce notevolmente la portata di CO_2 introdotta con una maggiore

penalizzazione per la reazione di shift conversion del CO e pertanto con minore formazione di idrogeno.

In figura 2.19 e 2.20 sono rappresentate le frazioni molari del syngas per $NRL=0.50$. Con $NSR=0$ il syngas prodotto è principalmente composto da CO (39.0%), N_2 (26.5%) ed H_2 (24.2%), con minori valori di vapore acqueo (6.3%), CO_2 (2.2%), metano (1.4%), argon (0.3%) e H_2S (0.1%). All'aumentare di NSR la frazione molare della CO_2 cresce in maniera più marcata rispetto al caso con $NRL=0.25$, con maggiori riduzioni della frazione molari di CO ed H_2 rispetto al caso precedente. Quando l'azoto rimosso è sostituito da una portata equivalente di CO_2 ($NSR=1$) il syngas è principalmente composto da CO (35.1%), N_2 (22.8%), H_2 (18.0%) e CO_2 (14.6%), mentre il vapore acqueo (7.6%) e il metano (1.5%) crescono leggermente.

In figura 2.21 e 2.22 sono rappresentate le frazioni molari del syngas per $NRL=0.75$. Con $NSR=0$ il syngas prodotto è principalmente composto da CO (45.5%), H_2 (27.6%) ed N_2 (15.5%), con minori valori di vapore acqueo (7.4%), CO_2 (2.0%), metano (1.6%) e H_2S (0.15%). All'aumentare di NSR la frazione molare della CO_2 cresce in maniera sempre maggiore, con effetti sulla riduzione della frazione molari di CO ed H_2 . Quando l'azoto rimosso è sostituito da una portata equivalente di CO_2 ($NSR=1$) il syngas è principalmente composto da CO (37.6%), CO_2 (21.9%), H_2 (17.8%) e N_2 (12.1%), mentre il vapore acqueo cresce (8.7%) e il metano si mantiene pressoché costante (1.6%).

In figura 2.23 e 2.24 sono rappresentate infine le frazioni molari del syngas nel caso di completa rimozione dell'azoto. Nel caso di alimentazione con ossigeno puro e con $NSR=0$ il syngas prodotto è principalmente composto da CO (54.4%) e idrogeno (32.1%), con minori valori di vapore acqueo (9.0%), metano (1.9%), CO_2 (1.8%), azoto dal carbone (0.6%) e H_2S (0.2%). All'aumentare di NSR cresce notevolmente la frazione molare della CO_2 , riducendo in maniera molto marcata la frazione molare dell'idrogeno, soprattutto per i maggiori effetti della reazione inversa di shift-conversion, ma anche del CO, per effetto della diluizione con CO_2 del syngas prodotto. Quando l'azoto è completamente sostituito da CO_2 ($NSR=1$) il syngas è principalmente composto da CO (40.1%), CO_2 (30.1%) e H_2 (17.8%), mentre il vapore acqueo e il metano si mantengono abbastanza costanti (rispettivamente 9.7% e 1.7%).

L'effetto della variazione della composizione del syngas è facilmente visibile nelle figure 2.25 e 2.26 dove vengono rappresentati rispettivamente il potere calorifico massico e il potere calorifico volumetrico del syngas in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL . I valori massimi del potere calorifico si ottengono per la minore diluizione del gas combustibile prodotto ($NRL=1$ e $NSR=0$) e sono pari a 13.2 MJ/kg e a 11.1 MJ/Nm³, valori circa doppi rispetto a quelli calcolati per il gassificatore alimentato con aria (6.2 MJ/kg e 6.4 MJ/Nm³). L'aumento del rapporto massico NSR e la minore riduzione del grado di rimozione dell'azoto NRL incidono pesantemente sui poteri calorifici che nel caso di completa sostituzione dell'azoto con CO_2 ($NSR=1$) raggiungono valori simili a quelli ottenuti con gassificatore alimentato ad aria. Il potere calorifico massico è circa pari a 6.3 MJ/kg qualunque valore di NRL si consideri, mentre il potere calorifico volumetrico varia notevolmente con NRL , da 7.6 ($NRL=1$) a 6.6 ($NRL=0.25$) per la maggiore massa molecolare del biossido di carbonio rispetto all'azoto.

Nelle figure 2.27 e 2.28 vengono rappresentati rispettivamente il potere calorifico massico e il potere calorifico volumetrico del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL . Nel caso di sostituzione con CO_2 dell'azoto rimosso,

il potere calorifico inferiore del syngas secco è leggermente superiore a quello del syngas umido per l'assenza di diluizione con vapore, tuttavia gli andamenti delle curve riportate nelle figure sono analoghi a quelli riportati nelle figure 2.25 e 2.26, essendo la frazione molare del vapore nel syngas abbastanza costante con NSR, per ogni valore di NRL.

In figura 2.29 è rappresentato il rendimento di gas freddo del gassificatore in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell' N_2 . Il rendimento di gas freddo è funzione del potere calorifico del syngas e della sua portata massica: all'aumentare di NSR si verificano due effetti contrastanti, ad una riduzione del potere calorifico si accompagna infatti un aumento della portata di syngas disponibile all'uscita del gassificatore. Ciò provoca piccole variazioni nel rendimento di gas freddo e la presenza di un massimo per valori di NSR pari a 0.4-0.5. Gli andamenti sono analoghi per tutti e quattro i valori di NRL considerati con rendimenti di gas freddo maggiori per alti valori di NRL e comunque sempre superiori al rendimento di gas freddo calcolato per un gassificatore alimentato ad aria.

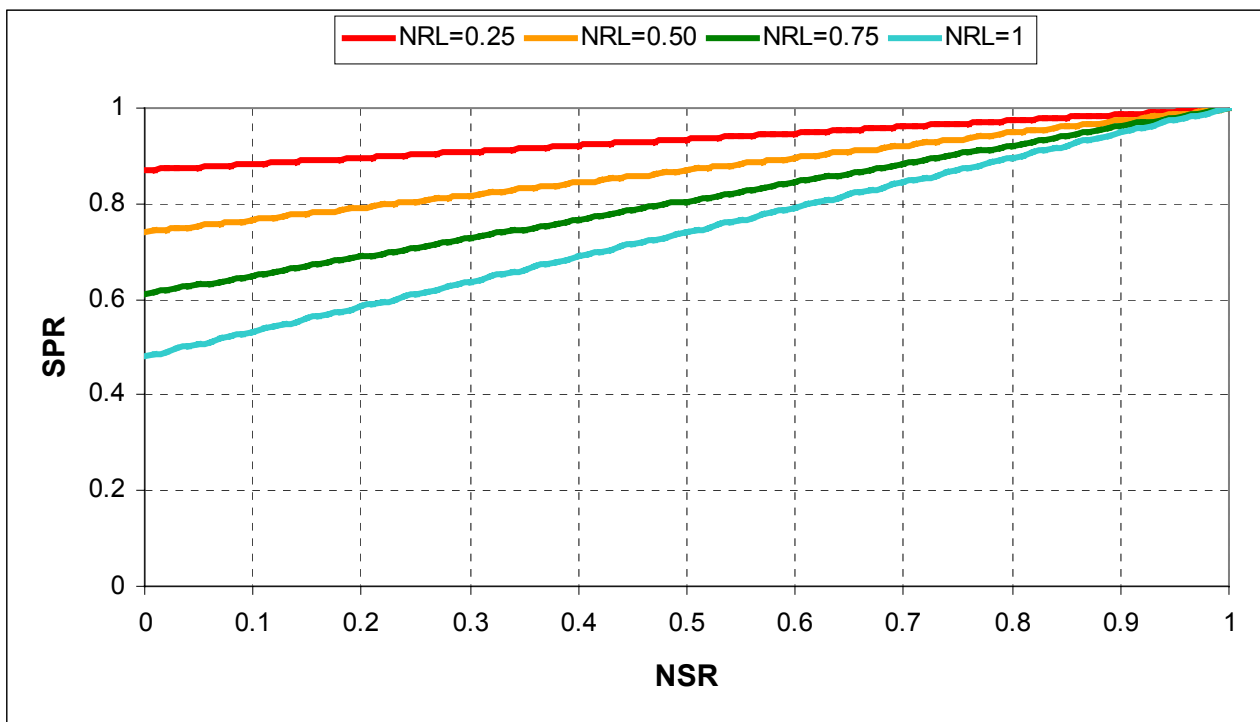


Figura 2.13- Rapporto SPR tra la portata massica di syngas e la portata massica di syngas prodotta nel caso di riferimento in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

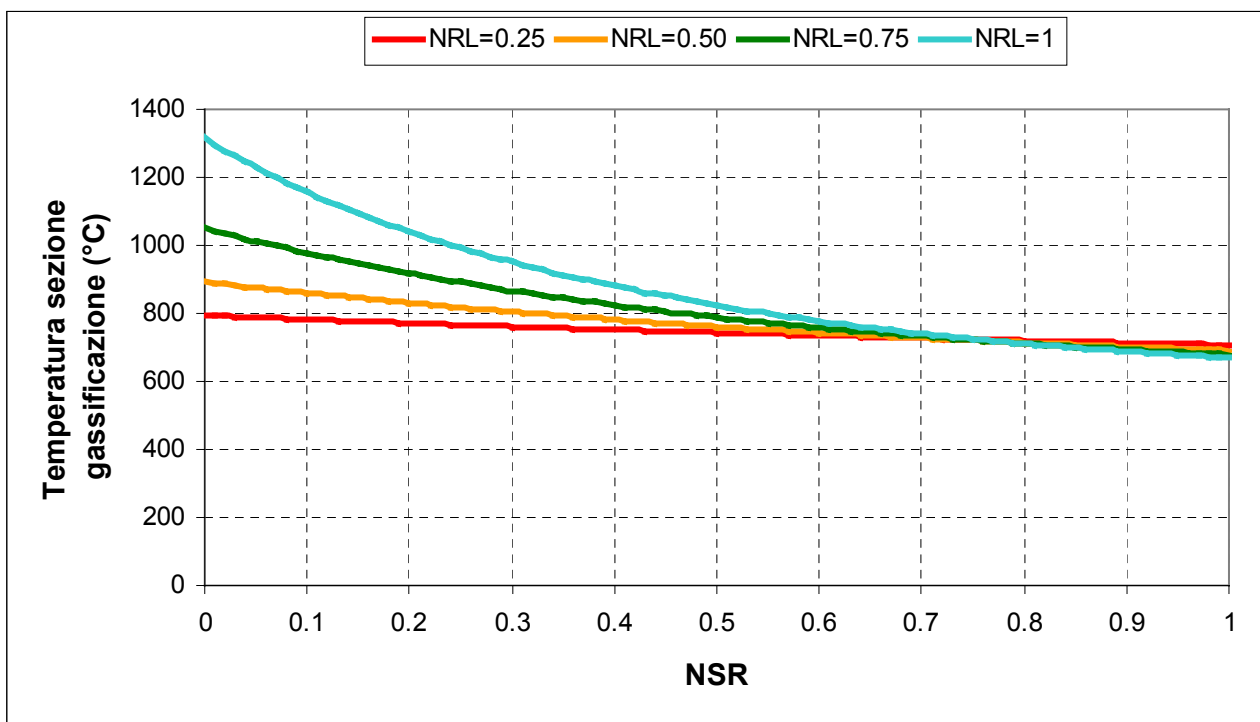


Figura 2.14- Temperatura della sezione di gassificazione in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

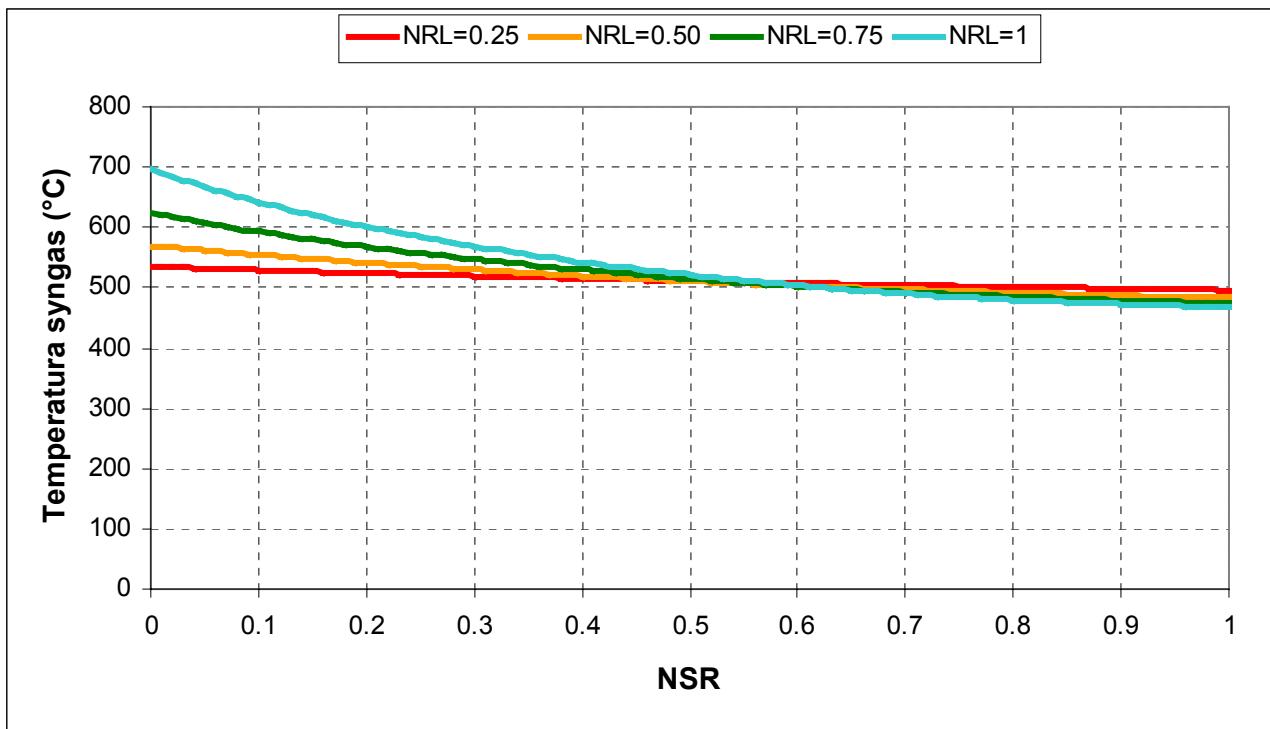


Figura 2.15- *Temperatura del syngas in uscita in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.*

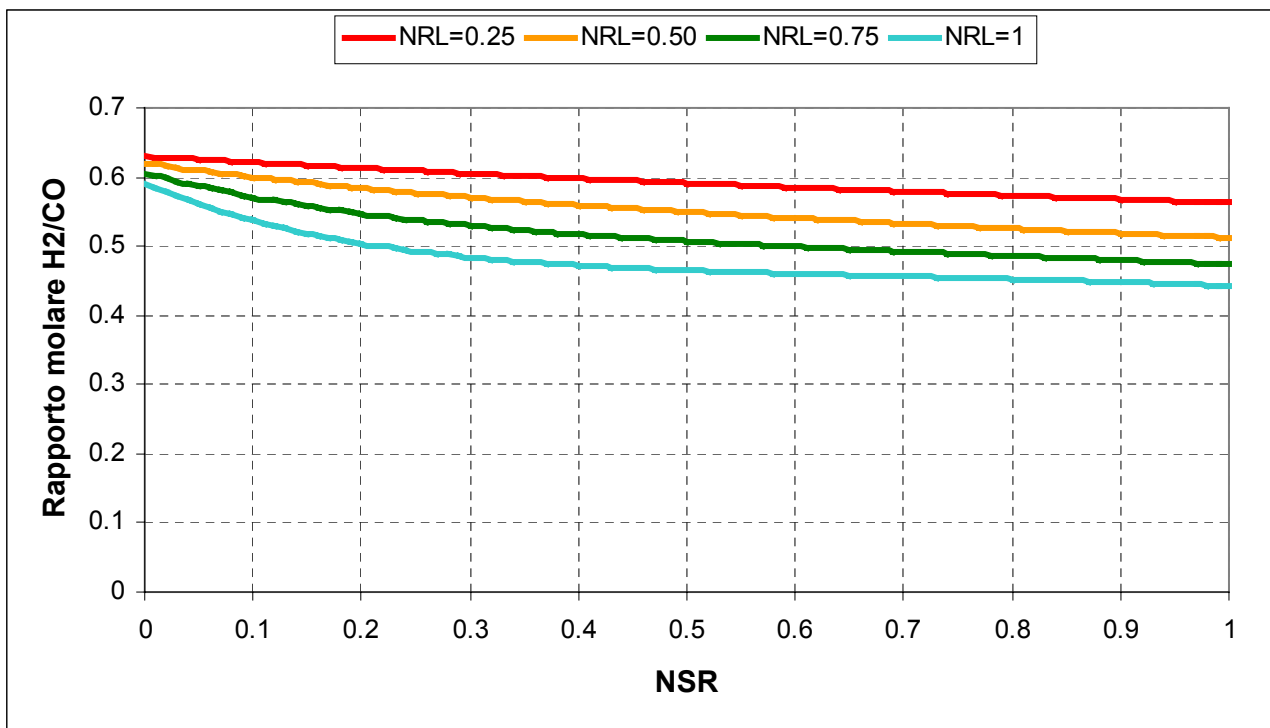


Figura 2.16- *Rapporto molare H₂/CO in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.*

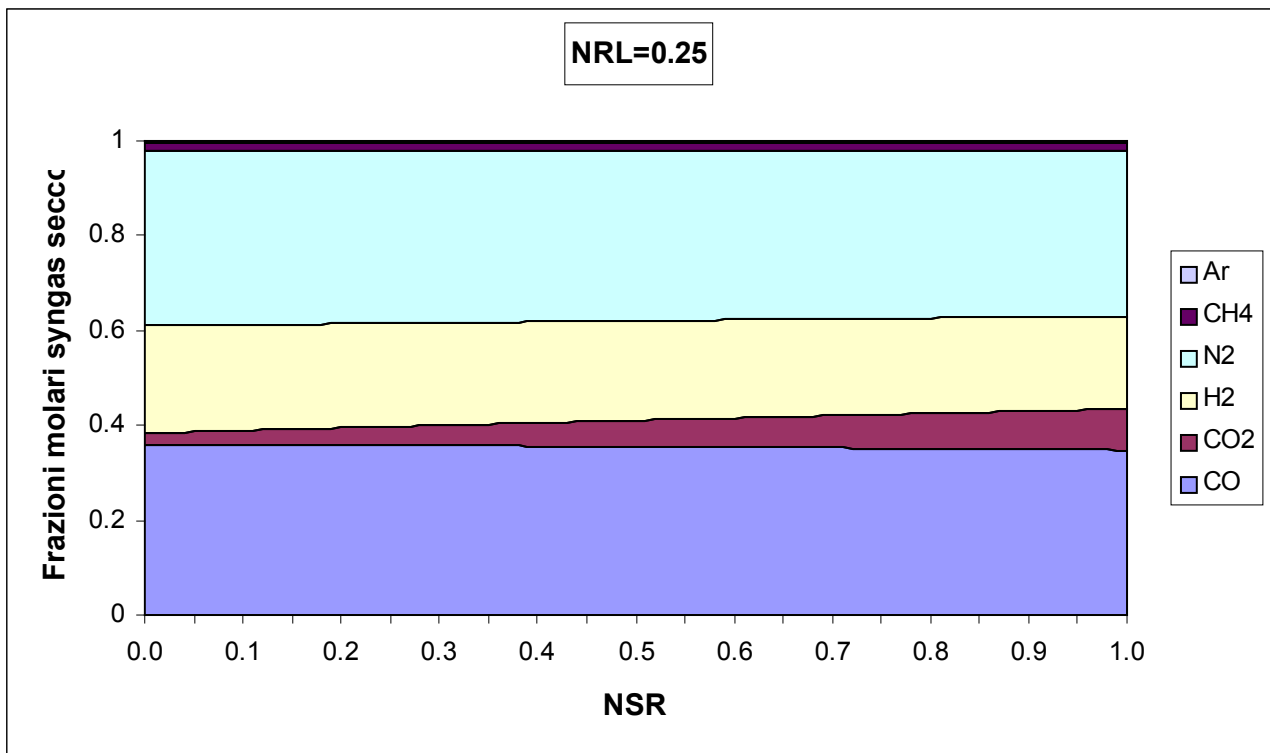


Figura 2.17- Frazioni molari del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 0.25.

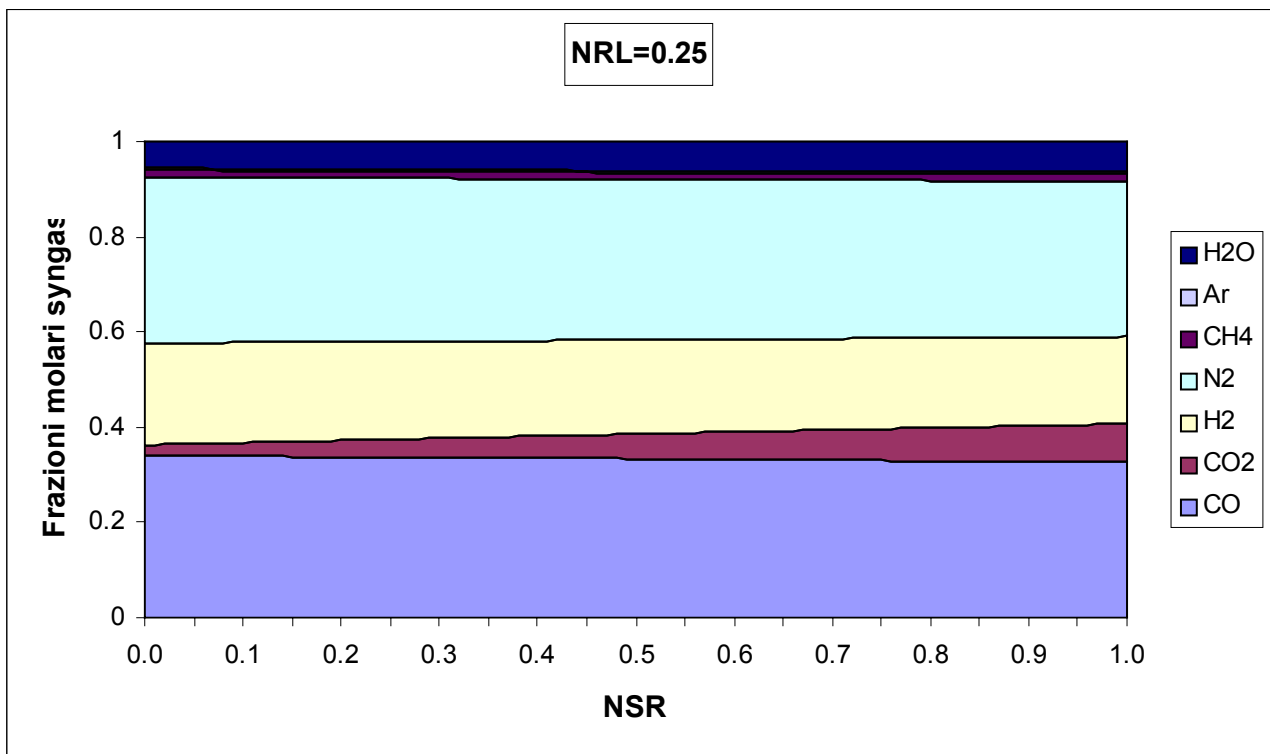


Figura 2.18- Frazioni molari del syngas in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 0.25.

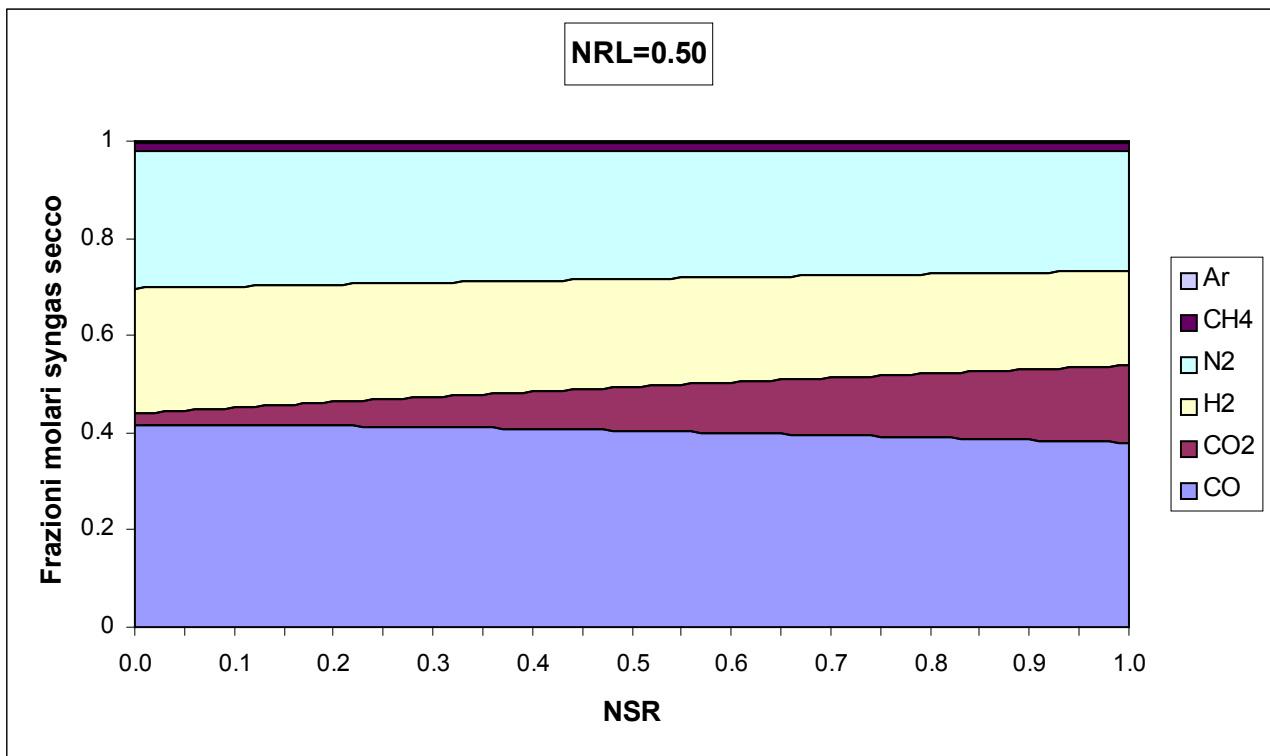


Figura 2.19- Frazioni molari del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 0.50.

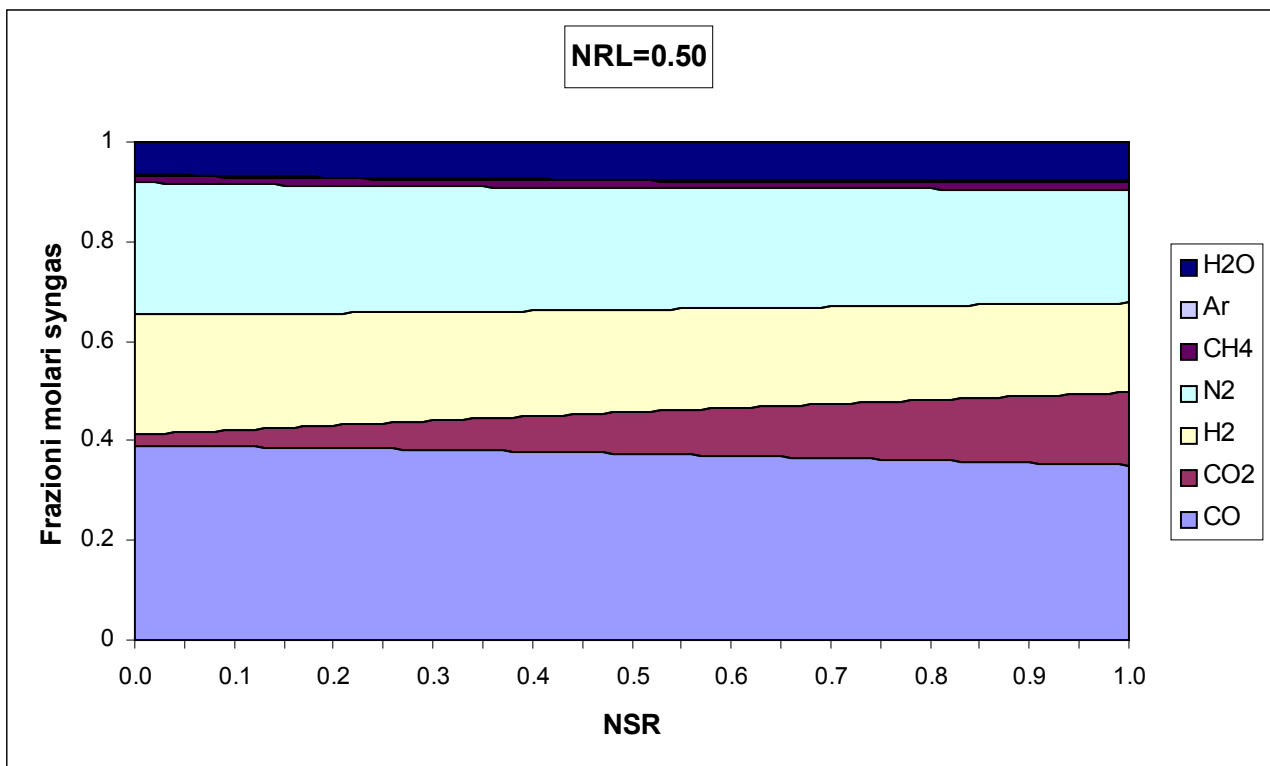


Figura 2.20- Frazioni molari del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 0.50.

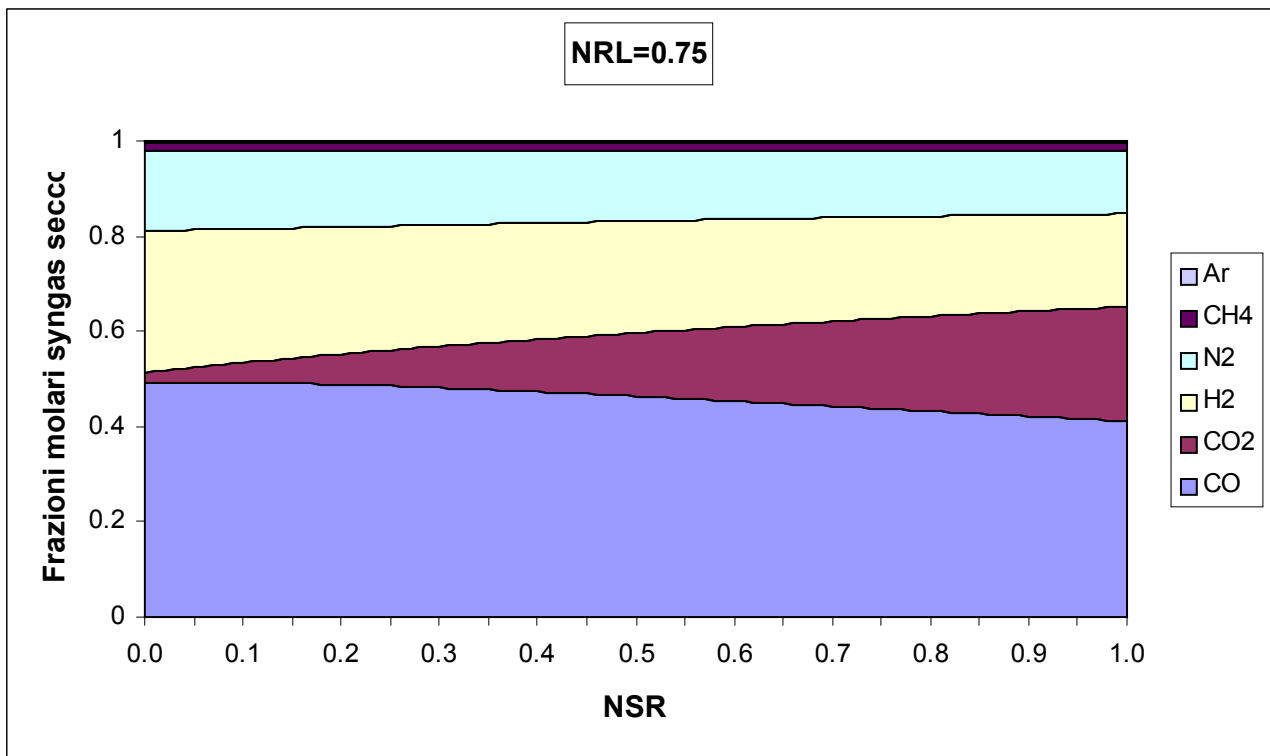


Figura 2.21- Frazioni molari del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 0.75.

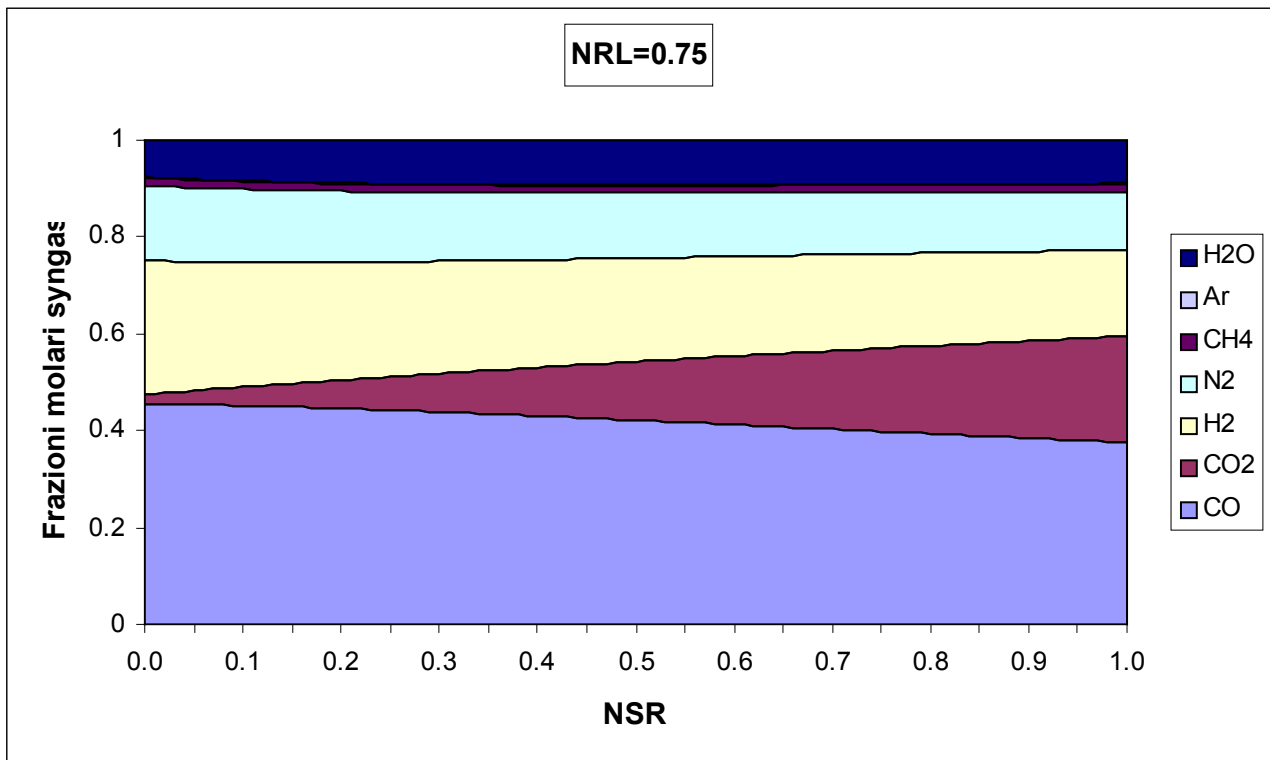


Figura 2.22- Frazioni molari del syngas in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 0.75.

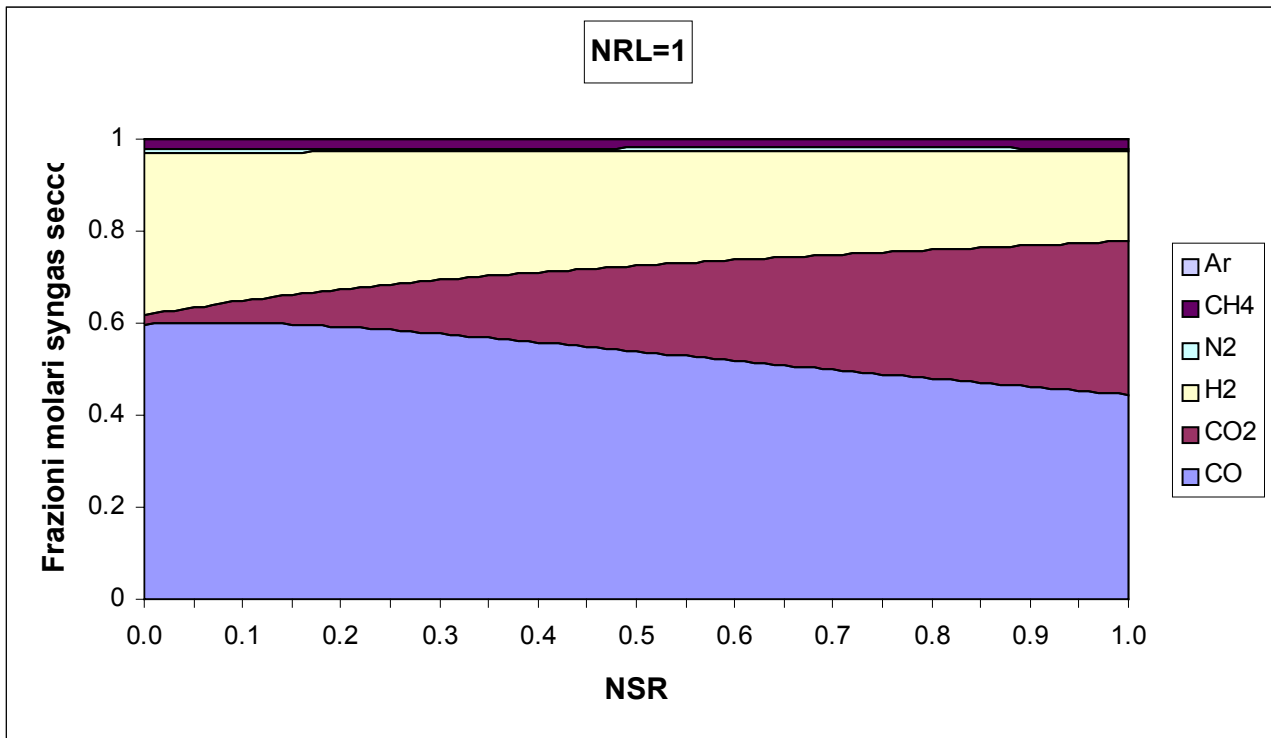


Figura 2.23- Frazioni molari del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari al 100%.

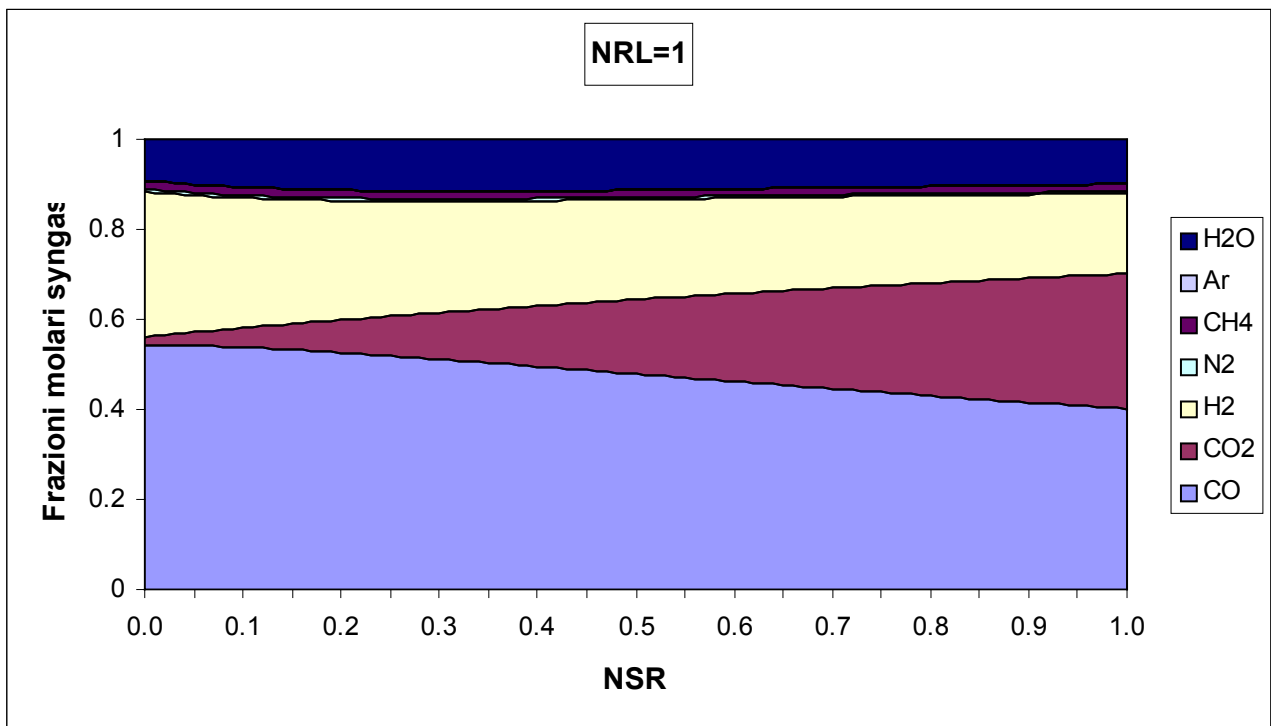


Figura 2.24- Frazioni molari del syngas in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari al 100%.

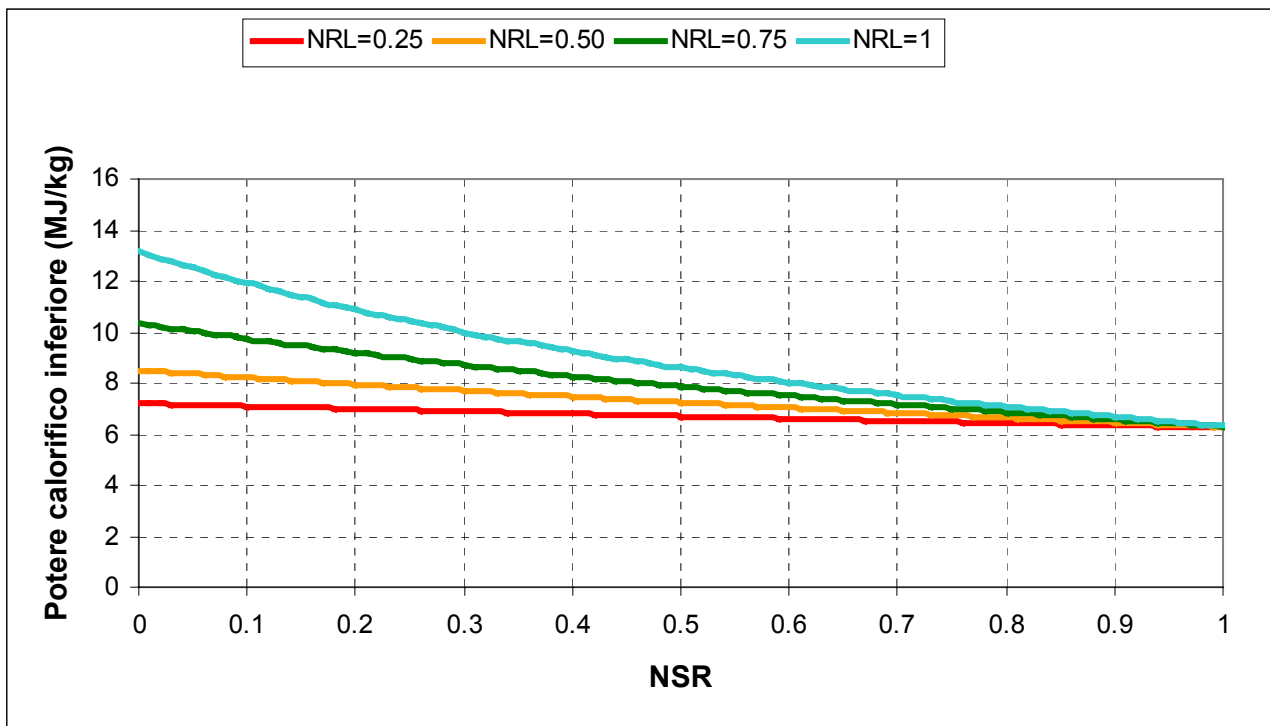


Figura 2.25- Potere calorifico inferiore massico del syngas in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

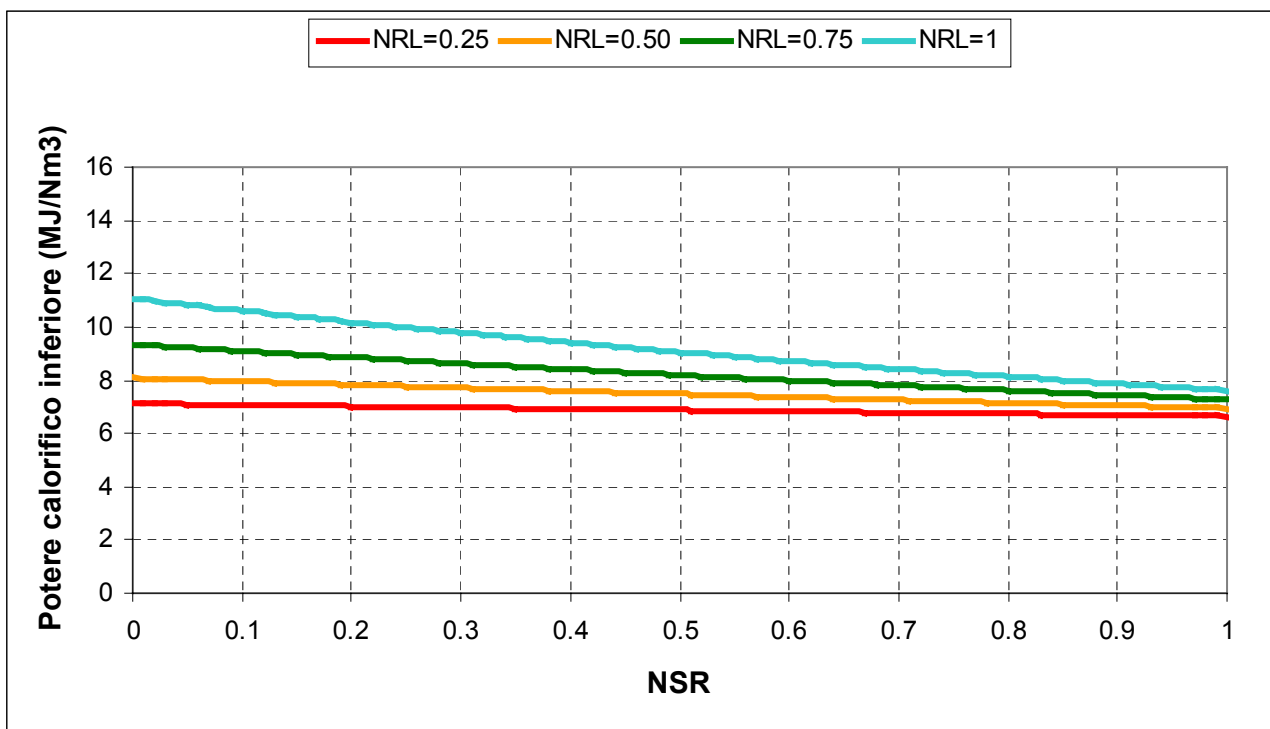


Figura 2.26- Potere calorifico inferiore volumetrico del syngas in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

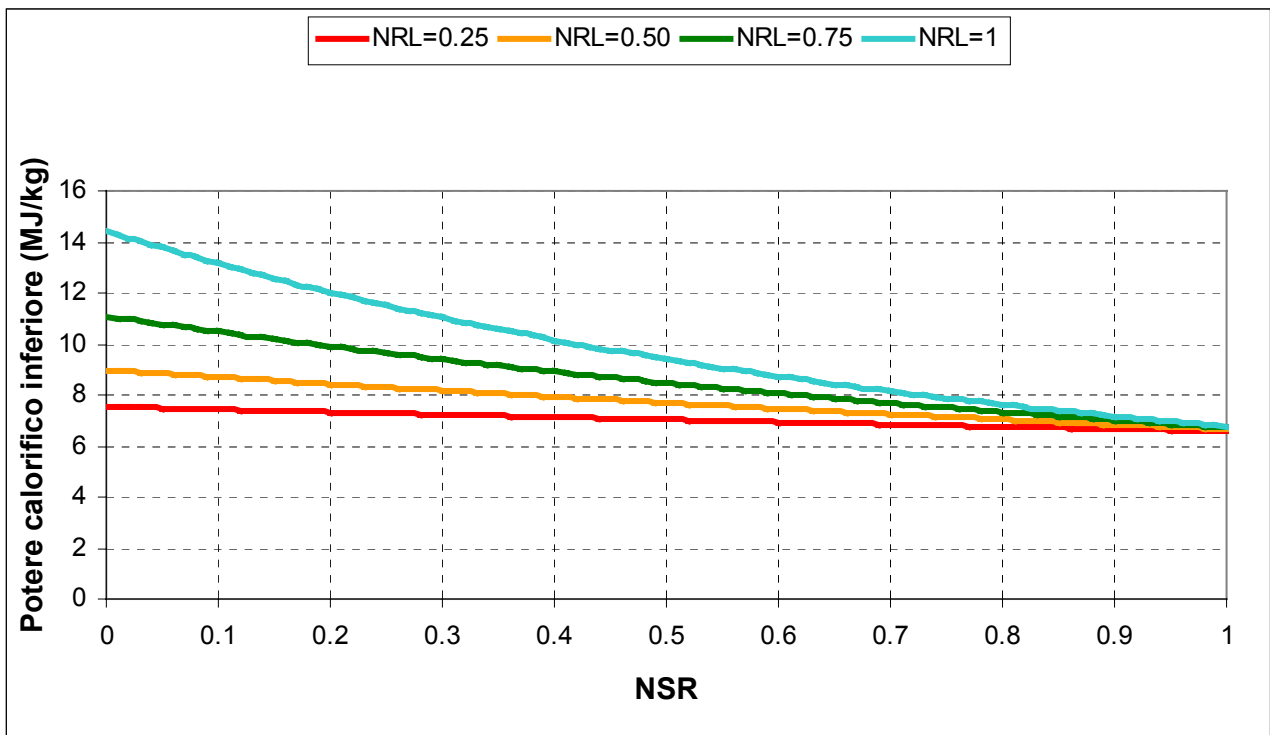


Figura 2.27- Potere calorifico inferiore massico del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

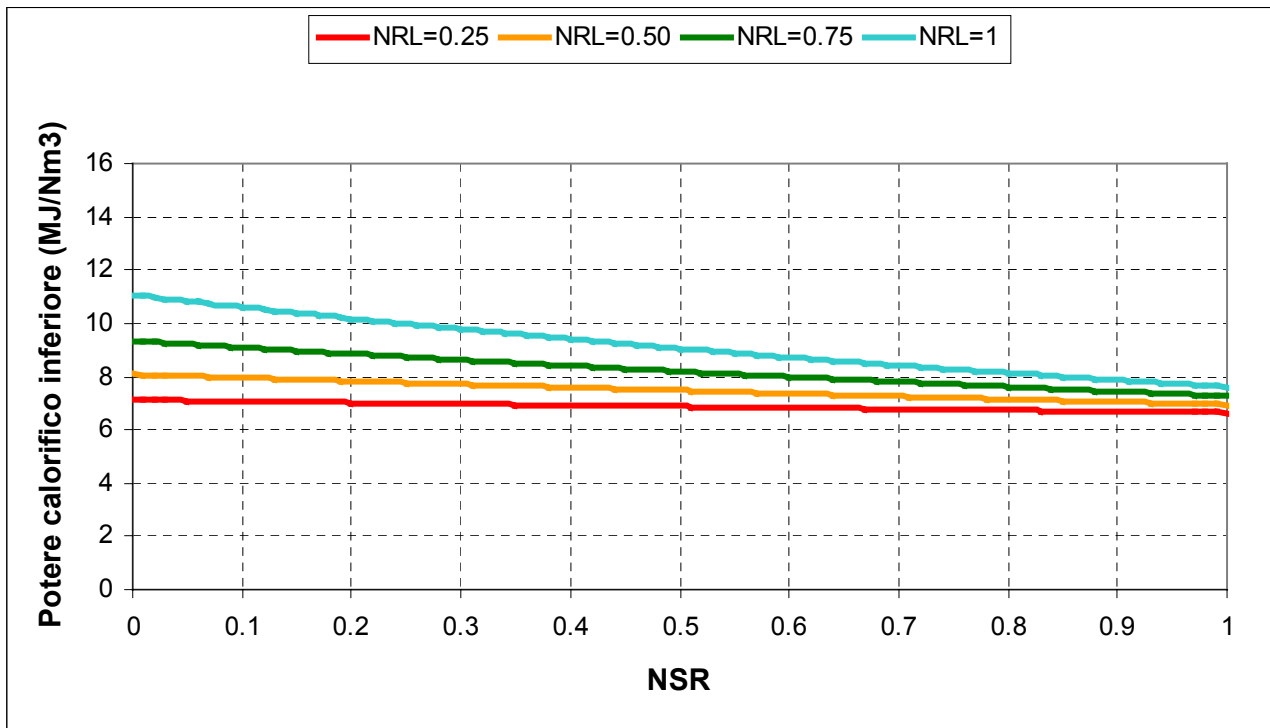


Figura 2.28- Potere calorifico inferiore volumetrico del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

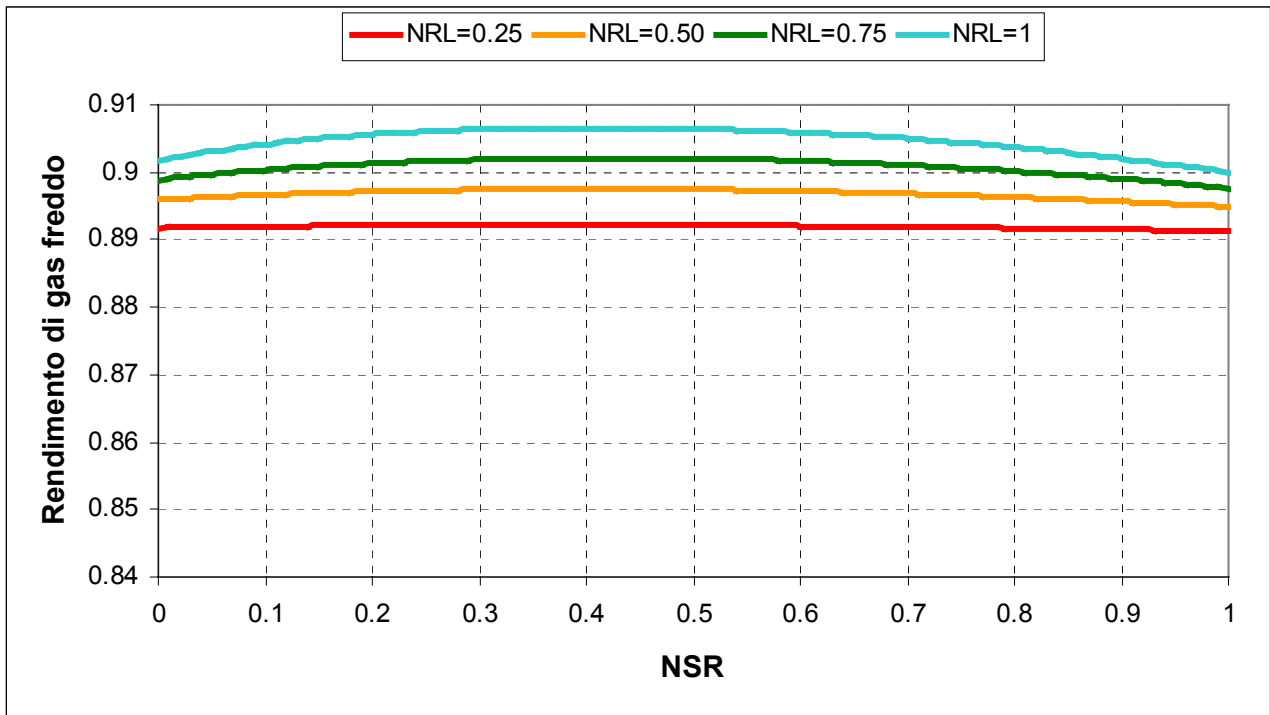


Figura 2.29- Rendimento di gas freddo del gassificatore in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

3. Gassificatore alimentato con vapore d'acqua

Le analisi effettuate sostituendo l'azoto presente nell'aria con il biossido di carbonio sono state ripetute considerando il vapore d'acqua come agente moderatore della temperatura. Sono state nuovamente valutate le principali caratteristiche del gassificatore in termini di parametri operativi (temperatura media della sezione di gassificazione e combustione) e prestazioni (rendimento di gas freddo) e le caratteristiche del syngas prodotto (portata, temperatura, potere calorifico inferiore, composizione, rapporto molare H_2/CO , ..) per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto, NRL (0.25, 0.50, 0.75 e 1).

A differenza del caso precedente con l'azoto sostituito dalla CO_2 , nel presente caso di sostituzione dell'azoto con vapore non è stato possibile valutare, per ogni grado di rimozione dell'azoto, le quantità di vapore necessarie a mantenere costanti, e pari ai valori di riferimento nel caso di alimentazione con aria, la temperatura del syngas in uscita e la temperatura media della sezione di gassificazione e combustione. Infatti è stato possibile ottenere una temperatura della sezione di gassificazione pari o inferiore a 737 °C solamente per valori di NRL superiori al 50%, mentre, qualunque sia stato il grado di rimozione dell'azoto considerato la temperatura del syngas in uscita è sempre risultata maggiore di 518 °C (come è possibile verificare nelle figure del paragrafo 3.1). Pertanto nel presente capitolo viene presentata solamente un'analisi parametrica al variare della portata di vapore d'acqua introdotta espressa in funzione della portata di azoto sostituita, attraverso il parametro NSR.

3.1 Rimozione totale (NRL=1) o parziale (NRL=0.25, 0.50 o 0.75) dell'azoto con introduzione di una portata di vapore d'acqua variabile.

In questo paragrafo vengono presentati i risultati ottenuti con il modello di simulazione nel caso di rimozione totale (NRL=1) o parziale (NRL=0.25, 0.50 e 0.75) dell'azoto e introduzione di una portata di vapore d'acqua variabile, quale agente moderatore della temperatura.

In analogia con il caso di alimentazione con CO_2 per poter effettuare un confronto considerando diversi valori di NRL la portata di vapore è stata adimensionalizzata attraverso il parametro NSR ("Nitrogen Substitution Ratio") definito come il rapporto massico tra la portata di syngas ricircolata e la portata di azoto rimosso.

In figura 3.1 è rappresentato il rapporto massico SPR tra il syngas prodotto nelle condizioni attuali e nel caso di riferimento con gassificatore alimentato ad aria in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL. Per NSR=0, ovvero nessuna introduzione di vapore in sostituzione dell'azoto rimosso, il rapporto massico tra le portate di syngas, come già emerso in figura 2.13 nell'ipotesi di alimentazione con CO_2 , decresce da 0.87 (NRL=0.25) a 0.48 (NRL=1), con valori intermedi pari a 0.74 (NRL=0.50) e a 0.61 (NRL=0.75). Ovviamente all'aumentare di NSR aumenta anche il rapporto tra le portate che raggiunge l'unità per NSR=1, qualunque valore di NRL si consideri.

In figura 3.2 è rappresentata la temperatura media della sezione di gassificazione e combustione in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell' N_2 . L'andamento della temperatura al variare di NSR è analogo a quanto presentato in figura 2.14 per il gassificatore alimentato a CO_2 . Nel caso non si abbia introduzione di vapore in sostituzione dell'azoto rimosso, $NSR=0$, la temperatura della sezione aumenta con la maggiore rimozione dell'azoto, per il minore effetto moderatore, assumendo i valori di 794 °C (NRL=0.25), 892 °C (NRL=0.50), 1052 °C (NRL=0.75), fino a 1315 °C nel caso di alimentazione con puro ossigeno (NRL=100%). All'aumentare di NSR la temperatura della sezione di gassificazione diminuisce per l'effetto moderatore dovuto alla diluizione con vapore e la riduzione di temperatura è più marcata per alti valori di NRL in quanto per lo stesso valore del parametro adimensionale NSR la portata di vapore introdotta è maggiore. Il vapore presenta un effetto moderatore della temperatura maggiore rispetto alla CO_2 , e di conseguenza rispetto all'azoto, per la sua maggiore capacità termica rispetto a CO_2 e N_2 . Pertanto a parità di NSR la temperatura media calcolata per la sezione di gassificazione e combustione è minore. Come già emerso in figura 2.14 nel caso di gassificatore alimentato con CO_2 , per elevati valori del rapporto NSR, quando le portate di agente gassificante introdotto (azoto + vapore) per i diversi valori NRL si avvicinano al valore di riferimento, la situazione si capovolge rispetto al caso con bassi NSR e si ottiene una temperatura media della sezione di gassificazione e combustione leggermente inferiore rispetto al caso di riferimento con gassificatore alimentato con aria e decrescente con NRL.

In figura 3.3 è rappresentata la temperatura in uscita del syngas prodotto in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL. L'andamento delle curve è analogo rispetto alla figura 3.2, ma le differenze di temperatura riscontrate al variare di NRL sono più ridotte. Infatti all'aumentare di NRL diminuisce la portata di syngas che risalendo dalla sezione di gassificazione preriscalda il carbone in ingresso con conseguente aumento della differenza di temperatura del syngas tra la sezione di gassificazione e l'uscita del gassificatore.

L'introduzione di vapore acqueo in sostituzione dell'azoto modifica in maniera marcata gli equilibri termodinamici all'interno del reattore, agendo sia sulla temperatura media della sezione di gassificazione e combustione, che varia sensibilmente rispetto al caso di riferimento, che sulla reazione di shift conversion che è favorita dall'introduzione del vapore acqueo nella sezione di gassificazione con formazione di CO_2 e H_2 a scapito di CO e H_2O .

L'effetto della introduzione di vapore acqueo sul processo di gassificazione è visibile in figura 3.4 dove è rappresentato il rapporto molare H_2/CO in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL. Come già anticipato un aumento della portata di vapore acqueo introdotta favorisce la reazione di shift conversion aumentando il rapporto molare H_2/CO , che cresce sia con NSR che con NRL. Per $NSR=0$ non essendo presente alcuna diluizione con vapore acqueo il rapporto H_2/CO varia leggermente con NRL (crescente da 0.59 a 0.63) solamente per l'effetto dovuto all'influenza della temperatura nella sezione di gassificazione e combustione, che come mostrato in figura 3.2 è funzione di NRL. All'aumentare di NSR il rapporto molare H_2/CO cresce notevolmente soprattutto per elevati valori di NRL. Quando l'azoto rimosso è totalmente sostituito da vapore acqueo ($NSR=1$) il rapporto molare H_2/CO raggiunge valori molto elevati, variabili tra 1.27 (NRL=0.25), 1.95 (NRL=0.50), 2.72 (NRL=0.75) e 3.64 (NRL=1) e quindi anche 5-6 volte superiori ai valori tipici di gassificatori updraft alimentati ad aria.

Nelle figure da 3.5 a 3.12 vengono rappresentate, in funzione del rapporto massico NSR, le frazioni molari, sul secco e sull'umido, dei principali componenti del syngas (CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , N_2 , Ar , H_2O), per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto: $\text{NRL}=0.25$ (figure 3.5 e 3.6), $\text{NRL}=0.50$ (figure 3.7 e 3.8), $\text{NRL}=0.75$ (figure 3.9 e 3.10), $\text{NRL}=1$ (figure 3.11 e 3.12).

Nel syngas prodotto sono presenti anche tracce di composti dello zolfo (H_2S e COS) e dell'azoto (NH_3) che però per semplicità, come già nel caso di alimentazione con CO_2 non vengono riportate nelle figure.

Nel caso di gassificatore alimentato ad aria con i rapporti massici ossigeno/carbone α e vapore/carbone μ rispettivamente pari a 0.56 e a 0.34 la composizione del syngas calcolata dal modello è la seguente: N_2 (41.8%), CO (29.8%), H_2 (18.9%), H_2O (4.9%), CO_2 (2.5%), CH_4 (1.5%) Ar (0.5%) e composti dello zolfo (0.1%).

In figura 3.5 e 3.6 sono rappresentate le frazioni molari del syngas calcolate nel caso di una prima parziale rimozione dell'azoto ($\text{NRL}=0.25$). Con $\text{NSR}=0$ la rimozione dell'azoto non è accompagnata da una introduzione di vapore, pertanto rispetto al caso di riferimento di gassificatore alimentato con aria le frazioni molari di CO , CO_2 , H_2 e H_2O aumentano per la mancata diluizione, anche se non con la stessa proporzione in quanto la differente temperatura che si ottiene all'interno della sezione di gassificazione e combustione modifica leggermente gli equilibri termodinamici all'interno del reattore. Il syngas prodotto è principalmente composto da N_2 (34.9%), CO (34.0%), e H_2 (21.4%), con minori valori di vapore acqueo (5.4%), CO_2 (2.3%), metano (1.4%), argon (0.4%) e H_2S (0.1%). All'aumentare di NSR cresce la frazione molare del vapore, con effetto di diluizione sugli altri componenti. Tuttavia l'effetto positivo che ha l'introduzione di vapore sulla reazione di shift conversion del CO , comporta, nonostante la diluizione, un leggero incremento della frazione molare dell'idrogeno, mentre ovviamente la frazione molare del CO si riduce notevolmente per la doppia penalizzazione (diluizione e effetto negativo della shift conversion) e le due frazioni molari si equivalgono per NSR attorno a 0.6, valore oltre il quale il rapporto molare H_2/CO nel syngas è maggiore di uno (figura 3.4). Quando l'azoto è completamente sostituito da CO_2 ($\text{NSR}=1$) il syngas è principalmente composto da N_2 (29.5%), H_2 (26.2%), CO (20.6%), H_2O (12.0%), CO_2 (10.1%) con ridotte quantità di metano (1.1%), argon (0.3%) e H_2S (0.1%).

Per gli altri valori di NRL considerati nell'analisi (0.50, 0.75 e 1) l'andamento delle frazioni molari dei principali componenti al variare del rapporto massico NSR è simile, anche se la maggiore portata di vapore acqueo introdotto all'aumentare di NRL modifica gli equilibri termodinamici all'interno del reattore favorendo la reazione di shift conversion del CO . In tutti i casi considerati si riscontra un aumento della frazione molare dell' H_2O , una marcata riduzione di CO e N_2 e un aumento della frazione molare di CO_2 e H_2 (che per elevati valori di NRL raggiunge comunque un massimo poco prima di $\text{NSR}=1$). Ovviamente all'aumentare del grado di rimozione NRL si riduce la frazione molare dell'azoto nel syngas, e pertanto le frazioni molari degli altri componenti crescono per effetto della minore diluizione.

In figura 3.7 e 3.8 sono rappresentate le frazioni molari del syngas per $\text{NRL}=0.50$. Con $\text{NSR}=0$ il syngas prodotto è principalmente composto da CO (39.0%), N_2 (26.5%) ed H_2 (24.2%), con minori valori di vapore acqueo (6.3%), CO_2 (2.2%), metano (1.4%), argon (0.3%) e H_2S (0.1%). All'aumentare di NSR la frazione molare del vapore acqueo cresce in maniera più marcata rispetto al caso con $\text{NRL}=0.25$, con maggiori riduzioni della frazione molari di CO ed H_2 rispetto al caso precedente. Quando l'azoto rimosso è sostituito da una portata equivalente di vapore ($\text{NSR}=1$) il

syngas è principalmente composto da H_2 (29.4%), H_2O (21.4%), N_2 (18.7%), CO (15.1%) e CO_2 (14.0%) con ridotte quantità di CH_4 (1.0%), Ar (0.2%) e H_2S (0.1%).

In figura 3.9 e 3.10 sono invece rappresentate le frazioni molari del syngas per $NRL=0.75$. Con $NSR=0$ il syngas prodotto è principalmente composto da CO (45.5%), H_2 (27.6%) ed N_2 (15.5%), con minori valori di vapore acqueo (7.4%), CO_2 (2.0%), metano (1.6%) e H_2S (0.15%). All'aumentare di NSR la frazione molare del vapore cresce in maniera sempre maggiore, con una maggiore diluizione che comporta una molto marcata riduzione della frazione molare del CO e per quanto riguarda l'idrogeno annulla gli effetti benefici prodotti dall'introduzione di vapore sulla reazione di shift conversion del CO e comporta la presenza di un massimo per la frazione molare. Quando l'azoto rimosso è sostituito da una portata equivalente di vapore ($NSR=1$) il syngas è principalmente composto da H_2O (31.2%) e H_2 (30.9%), con minori frazioni molari di CO_2 (16.2%), CO (11.4%) e N_2 (9.4%), mentre la frazione molare del metano scende sotto l'unità (0.9%).

Infine in figura 3.11 e 3.12 sono rappresentate le frazioni molari del syngas nel caso di completa rimozione dell'azoto. Nel caso di alimentazione con ossigeno puro e con $NSR=0$ il syngas prodotto è principalmente composto da CO (54.4%) e idrogeno (32.1%), con minori valori di vapore acqueo (9.0%), metano (1.9%), CO_2 (1.8%), azoto dal carbone (0.6%) e H_2S (0.2%). All'aumentare di NSR si riduce notevolmente la frazione molare del CO , mentre anche la frazione molare dell'idrogeno cresce fino ad un massimo per poi diminuire leggermente per effetto della diluizione con vapore. Quando l'azoto è completamente sostituito da CO_2 ($NSR=1$) il syngas è principalmente composto da H_2O (40.7%) e H_2 (31.6%), CO_2 (17.6%) e CO (8.7%), mentre la frazione molare del metano e dell'azoto scendono sotto l'unità (0.9% e 0.3%).

L'effetto della variazione della composizione del syngas è facilmente visibile nelle figure 3.13 e 3.14 dove vengono rappresentati rispettivamente il potere calorifico massico e il potere calorifico volumetrico del syngas in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell' N_2 . I valori massimi del potere calorifico si ottengono ovviamente per la minore diluizione del gas combustibile prodotto ($NRL=1$ e $NSR=0$), e precisamente 13.2 MJ/kg e 11.1 MJ/Nm³, valori circa doppi rispetto a quelli calcolati per il gassificatore alimentato con aria (6.2 MJ/kg e 6.4 MJ/Nm³). L'aumento del rapporto massico NSR e la minore riduzione del grado di rimozione dell'azoto NRL incidono sensibilmente sui poteri calorifici che nel caso di completa sostituzione dell'azoto con vapore ($NSR=1$) raggiungono valori inferiori a quelli ottenuti con gassificatore alimentato ad aria. Il potere calorifico massico è nell'intorno 5.9-6.1 MJ/kg in funzione del grado di rimozione considerato, mentre il potere calorifico volumetrico varia da 4.9 (NRL=1) a 5.9 (NRL=0.25) per la minore massa molecolare del vapore acqueo rispetto all'azoto.

Nelle figure 3.15 e 3.16 vengono rappresentati rispettivamente il potere calorifico massico e il potere calorifico volumetrico del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL . A differenza di quanto mostrato nel capitolo precedente per il caso con introduzione di CO_2 , nel caso di sostituzione con vapore d'acqua dell'azoto rimosso il potere calorifico inferiore del syngas secco è notevolmente superiore a quello del syngas umido. Infatti al crescere di NSR il potere calorifico del syngas è notevolmente penalizzato dalla diluizione con vapore, il cui effetto non viene però computato nel calcolo del potere calorifico del syngas secco. Tuttavia il potere calorifico mostra ancora un andamento

decescente con NSR in quanto l'introduzione di vapore favorisce la reazione di shift conversion del CO con conseguente formazione di CO₂ e riduzione del potere calorifico del syngas.

In figura 3.17 è rappresentato il rendimento di gas freddo del gassificatore in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'N₂. Il rendimento di gas freddo è funzione del potere calorifico del syngas e della sua portata massica; all'aumentare di NSR si verificano due effetti contrastanti, ad una riduzione del potere calorifico si accompagna infatti un aumento della portata di syngas disponibile all'uscita del gassificatore. Tuttavia nel caso di alimentazione con vapore, al contrario di quanto avveniva nel caso di alimentazione con CO₂, l'effetto dovuto alla riduzione del potere calorifico è sempre prevalente e il rendimento di gas freddo è pertanto sempre decrescente con NSR. L'andamento decrescente è comune a tutti e quattro i valori di NRL considerati, ma per i maggiori valori di NRL, la riduzione è più marcata a causa di una minore portata di syngas disponibile in uscita. Pertanto se per NSR=0 il rendimento di gas freddo maggiore si ha per NRL=1 per NSR=1 la situazione si ribalta e il rendimento di gas freddo maggiore si ha per NRL=0.25.

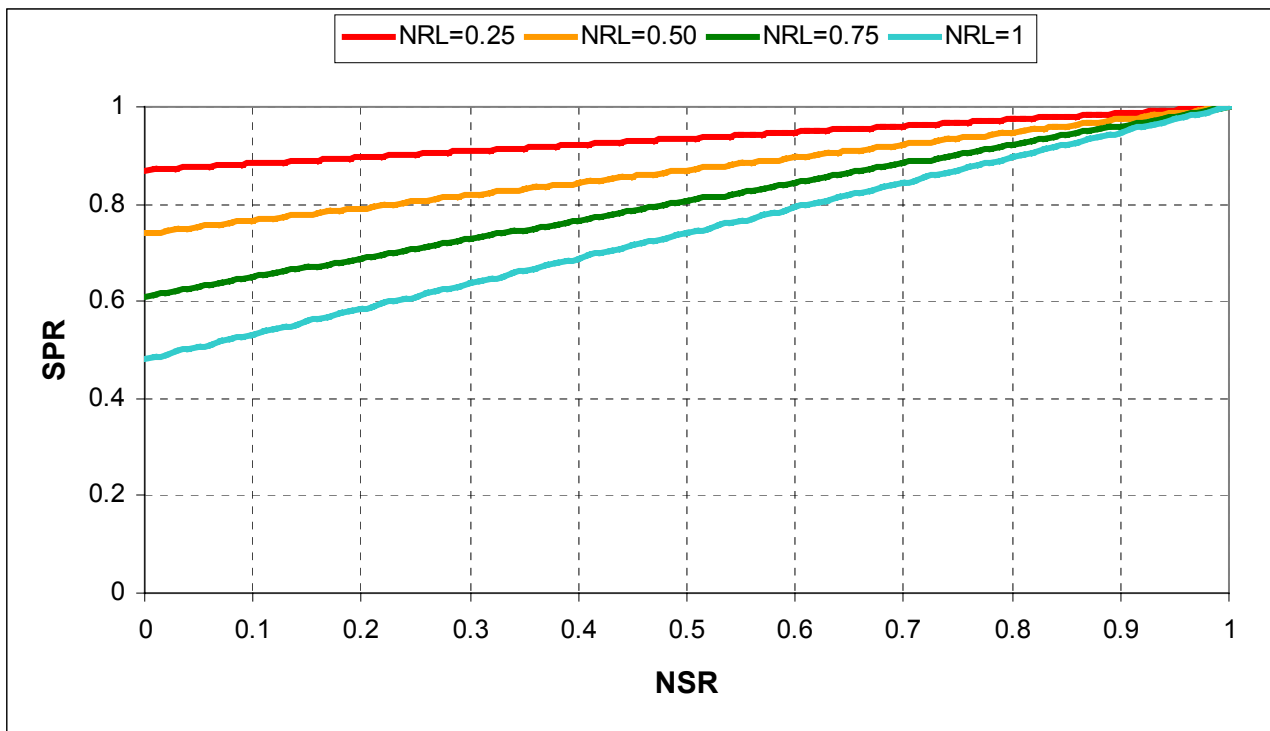


Figura 3.1- Rapporto SPR tra la portata massica di syngas e la portata massica di syngas prodotta nel caso di riferimento in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

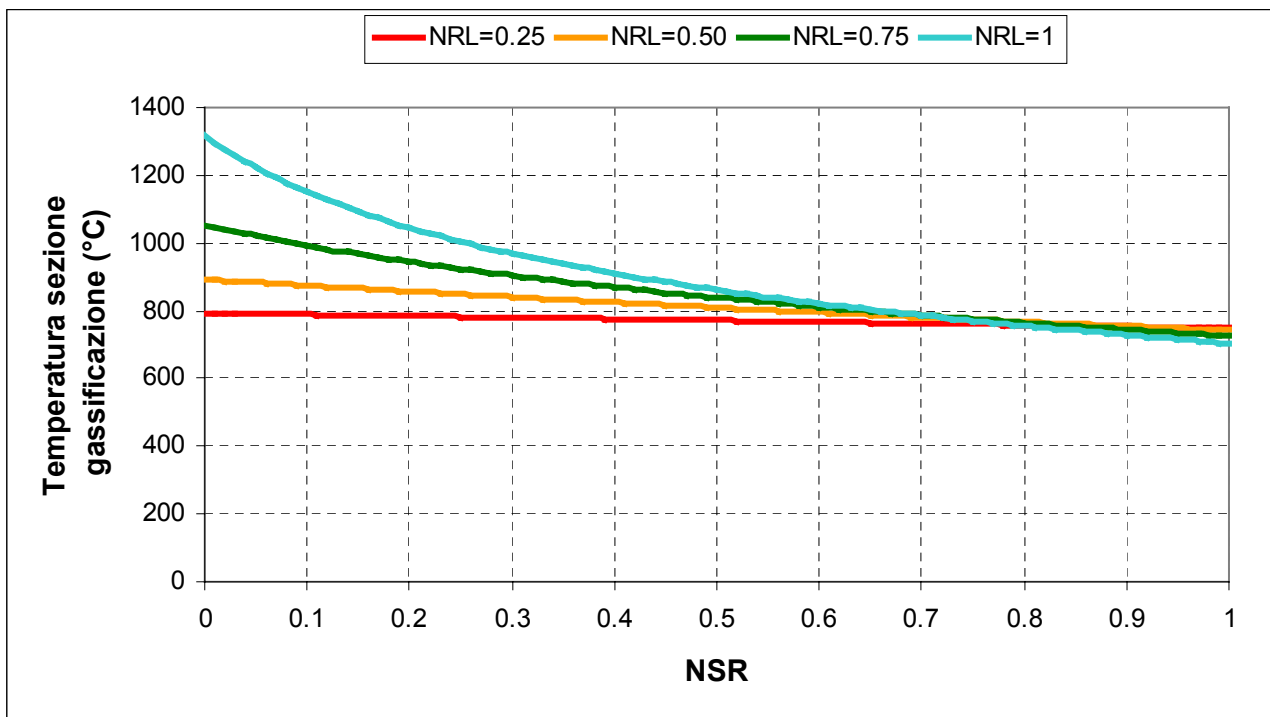


Figura 3.2- Temperatura della sezione di gassificazione in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

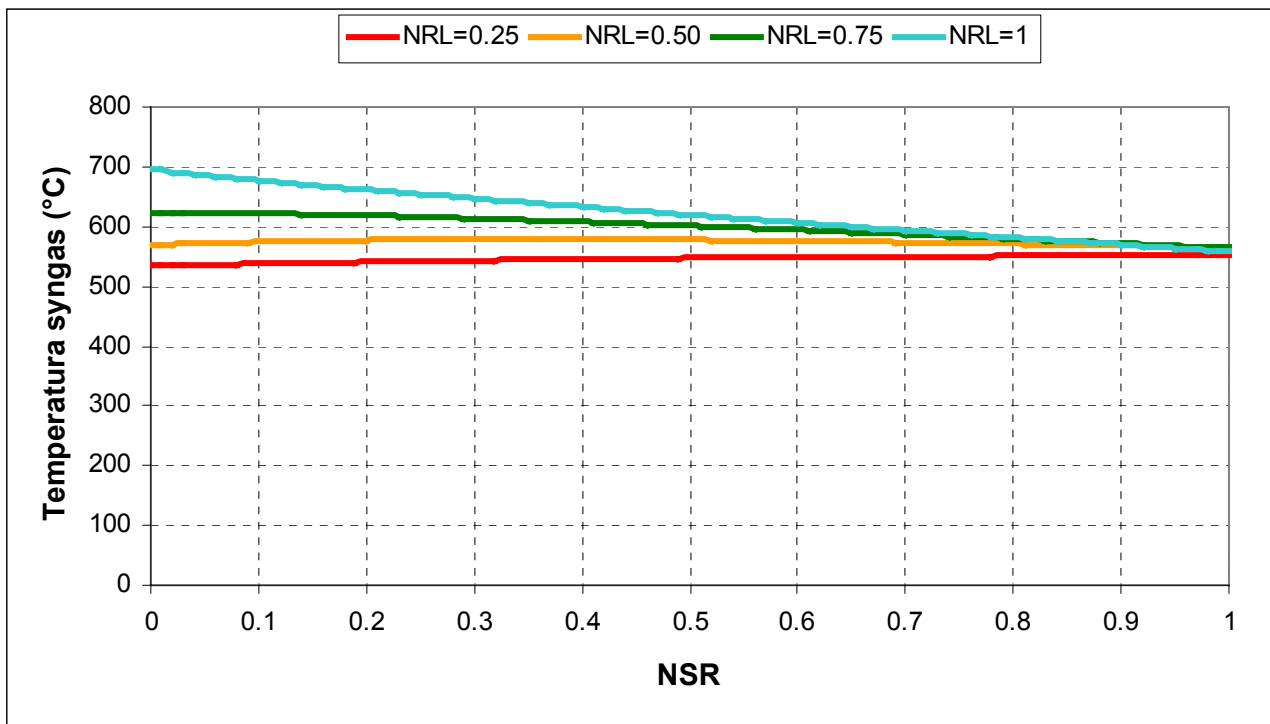


Figura 3.3- Temperatura del syngas in uscita in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL

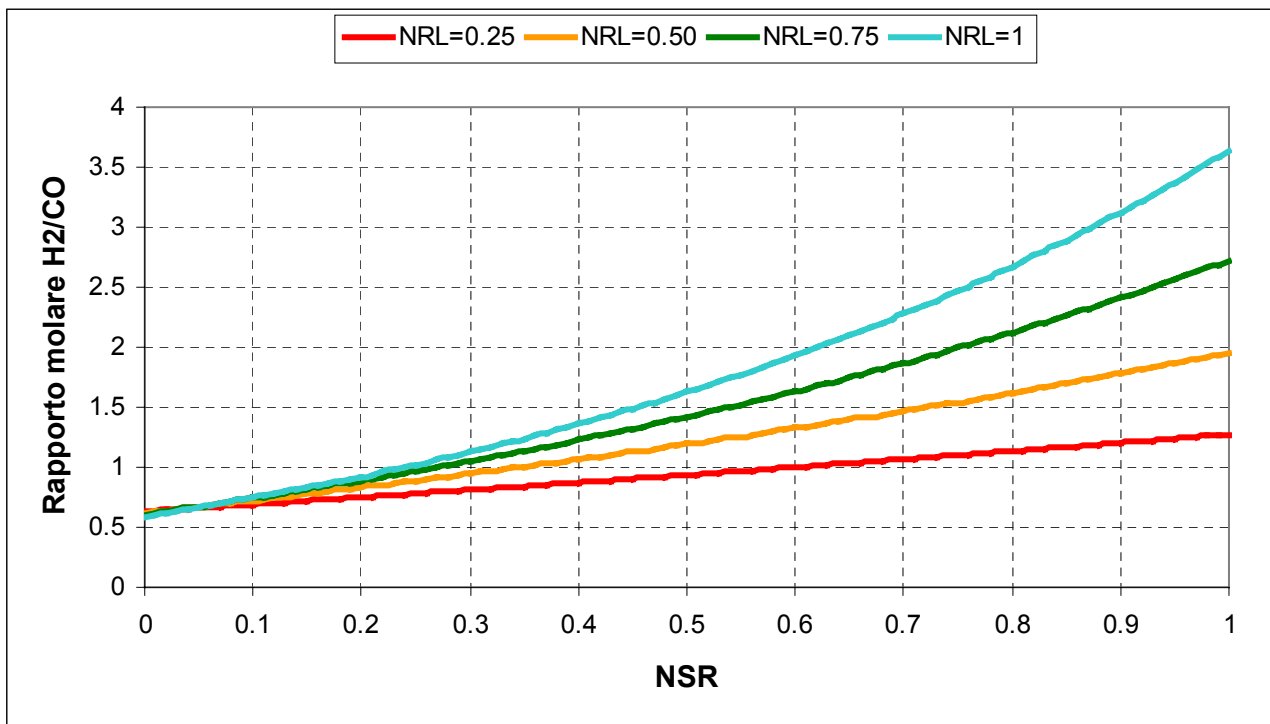


Figura 3.4- Rapporto molare H₂/CO in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

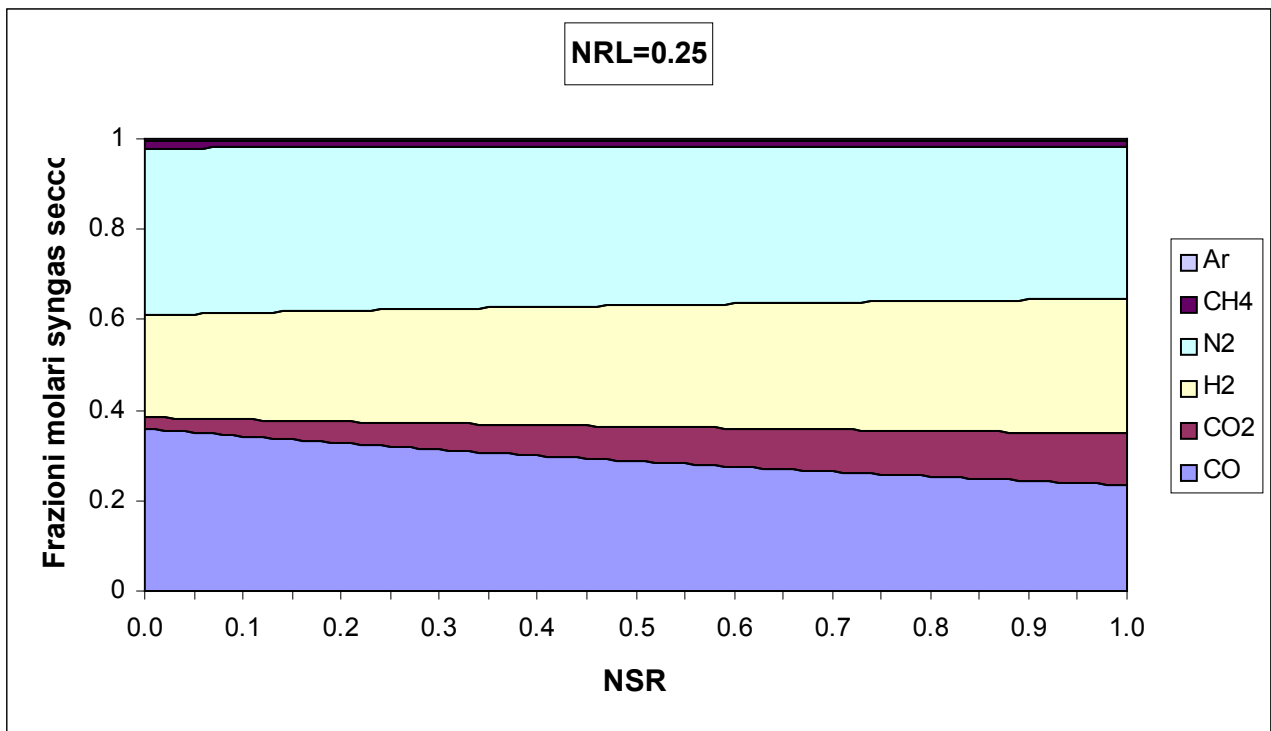


Figura 3.5- Frazioni molari del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari 0.25.

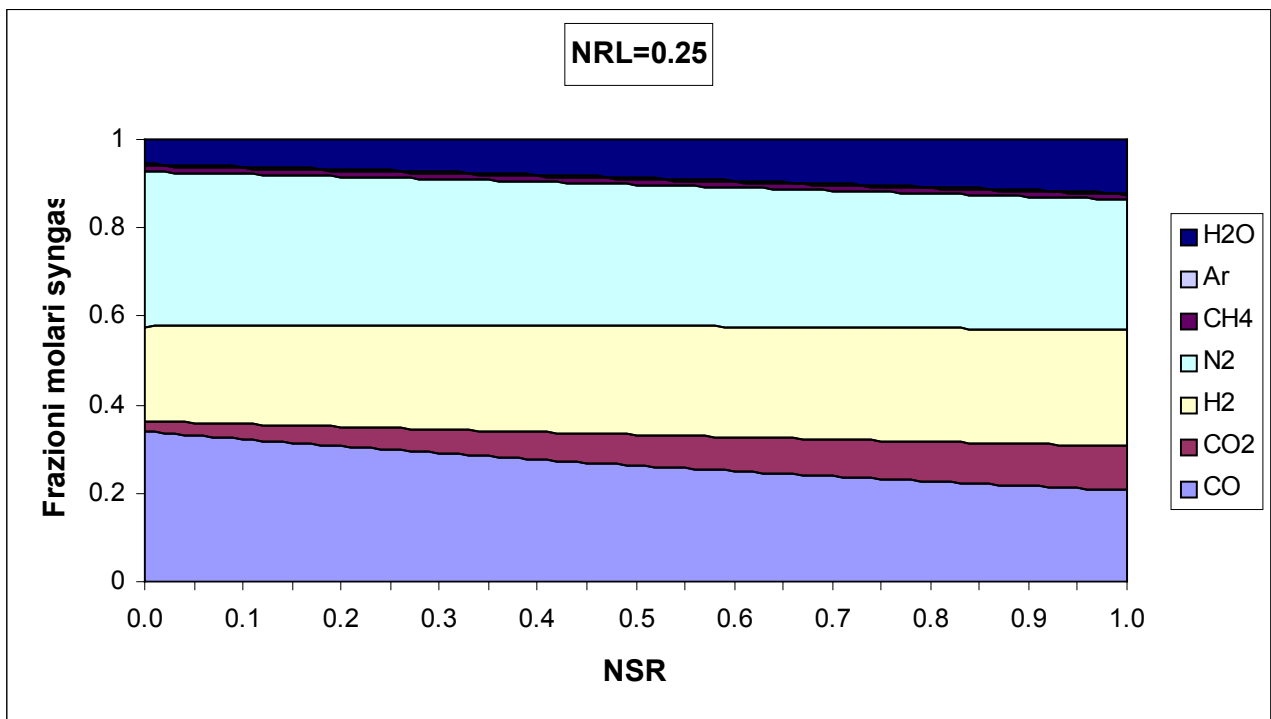


Figura 3.6- Frazioni molari del syngas in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari 0.25.

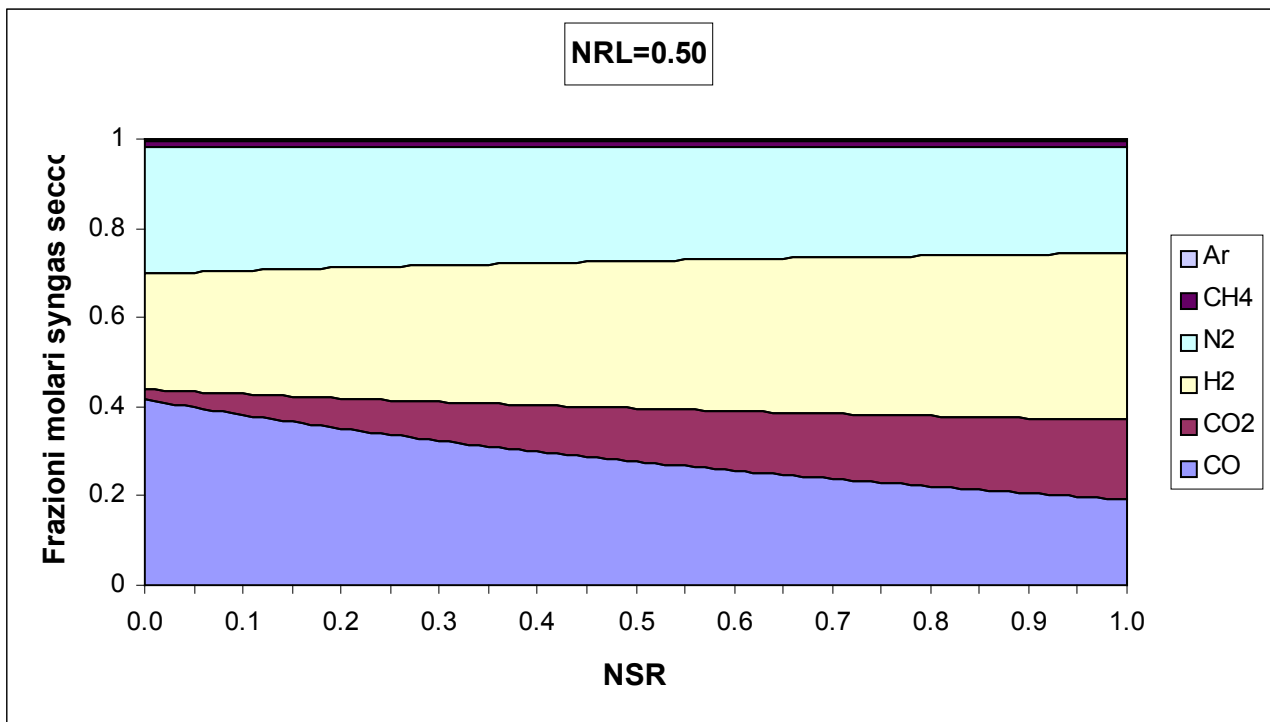


Figura 3.7- Frazioni molari del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 0.50.

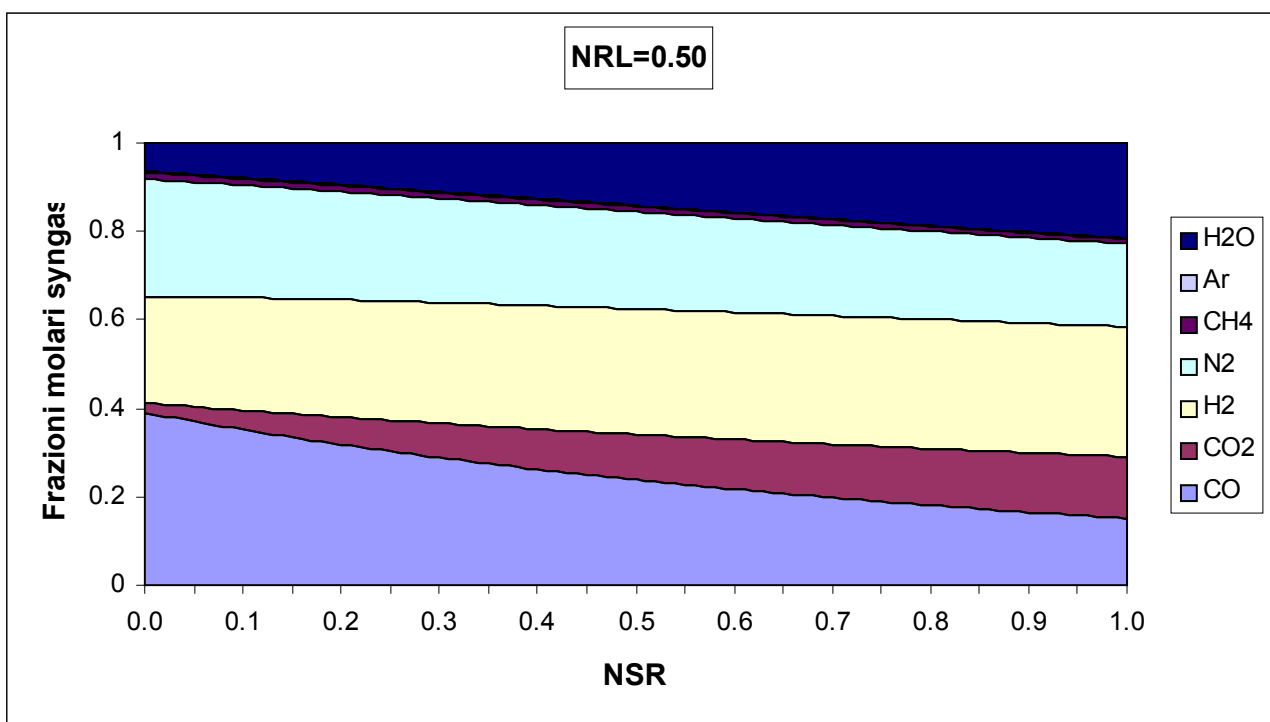


Figura 3.8- Frazioni molari del syngas in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 0.50.

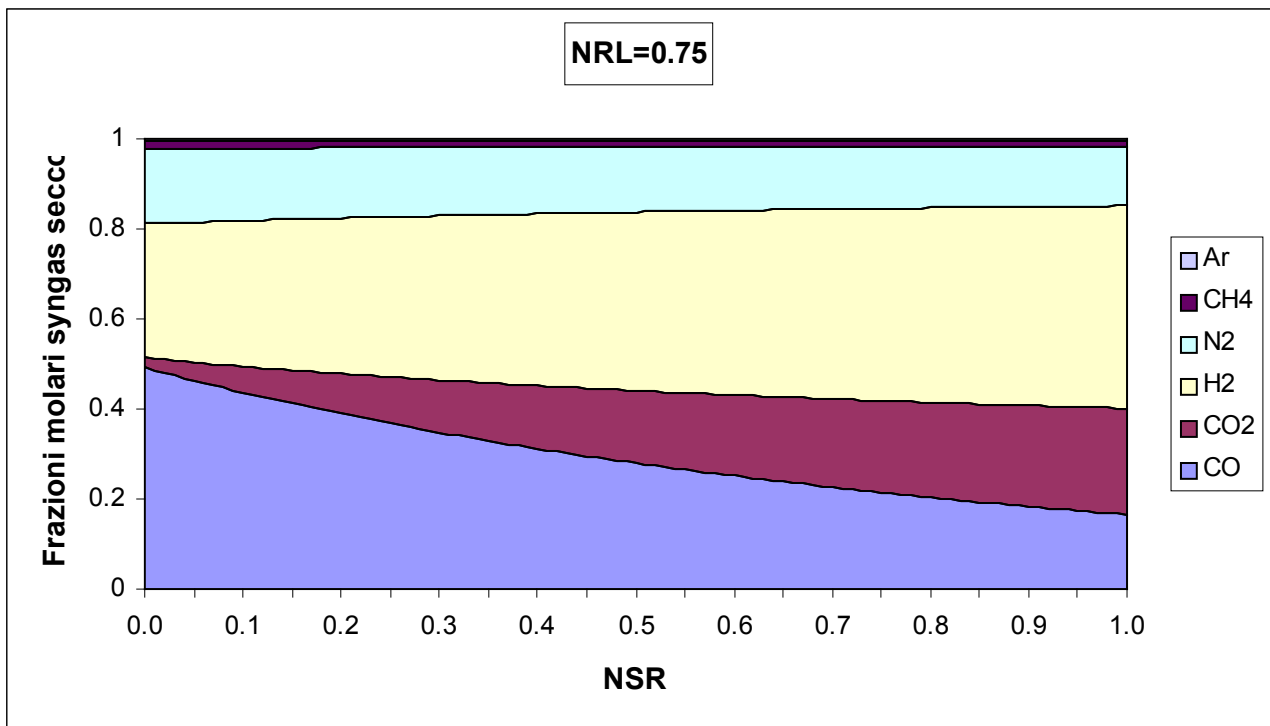


Figura 3.9- Frazioni molari del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 0.75.

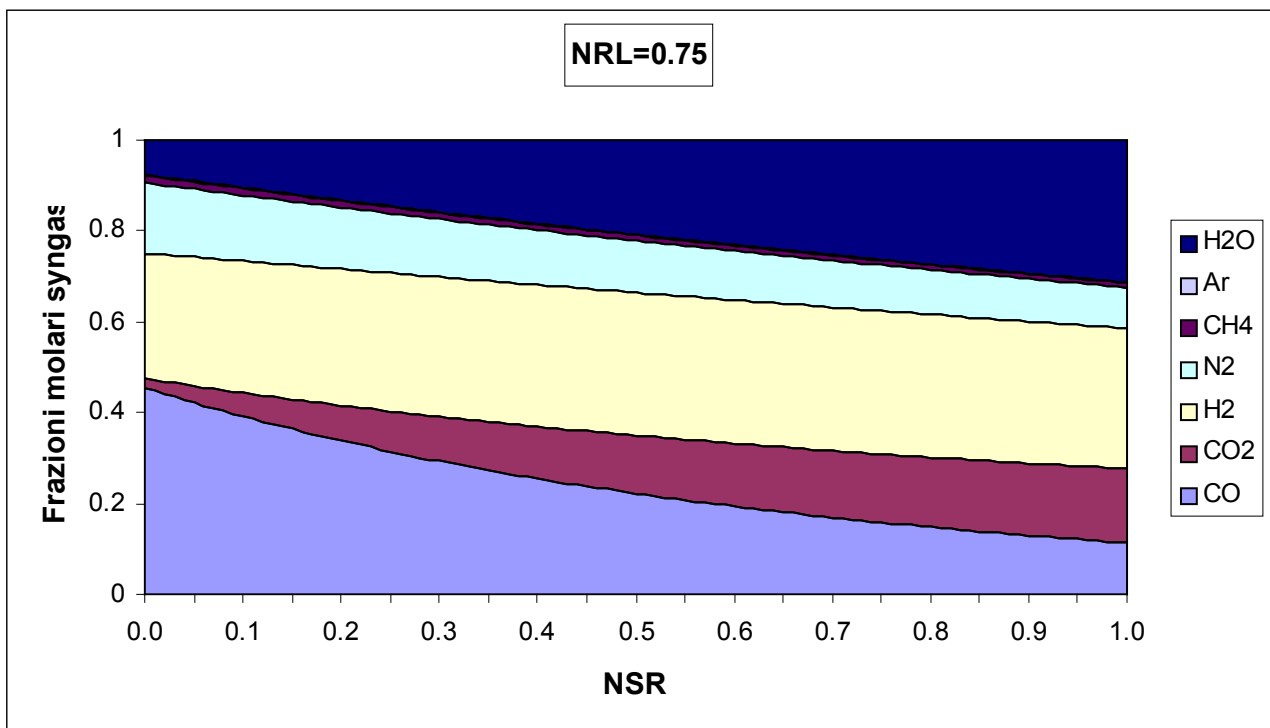


Figura 3.10- Frazioni molari del syngas in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 0.75.

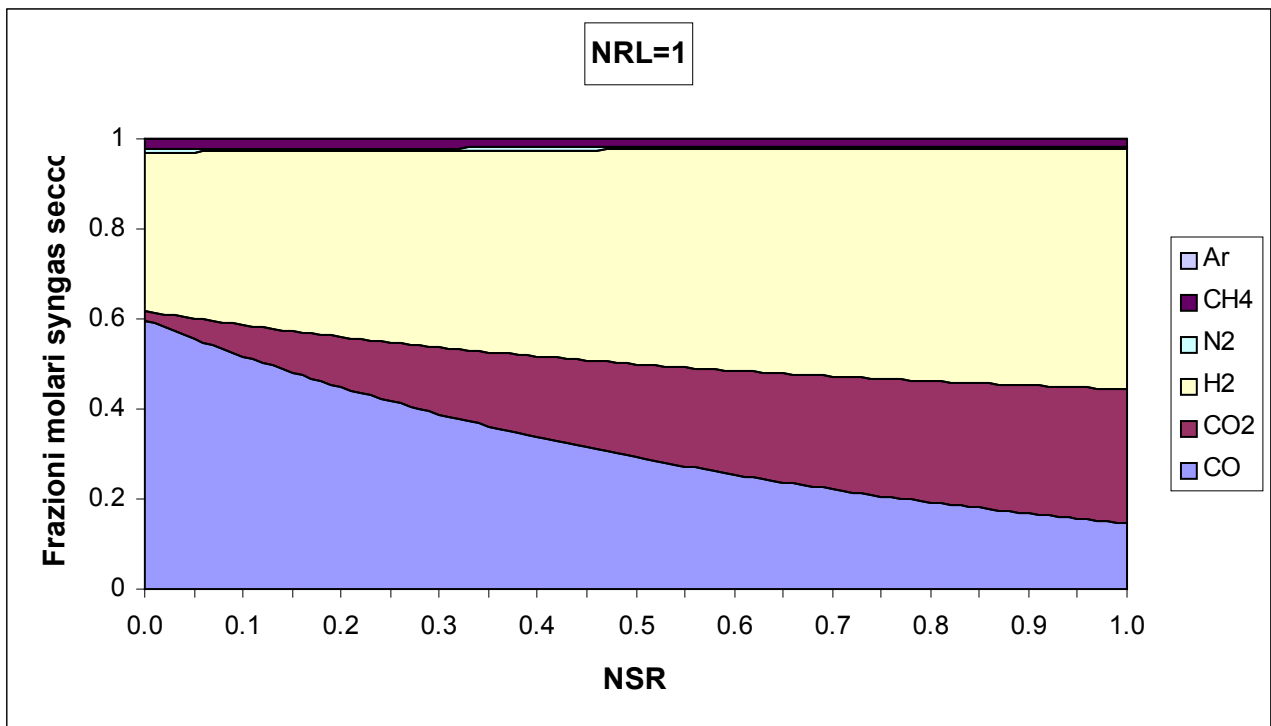


Figura 3.11- Frazioni molari del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 1.

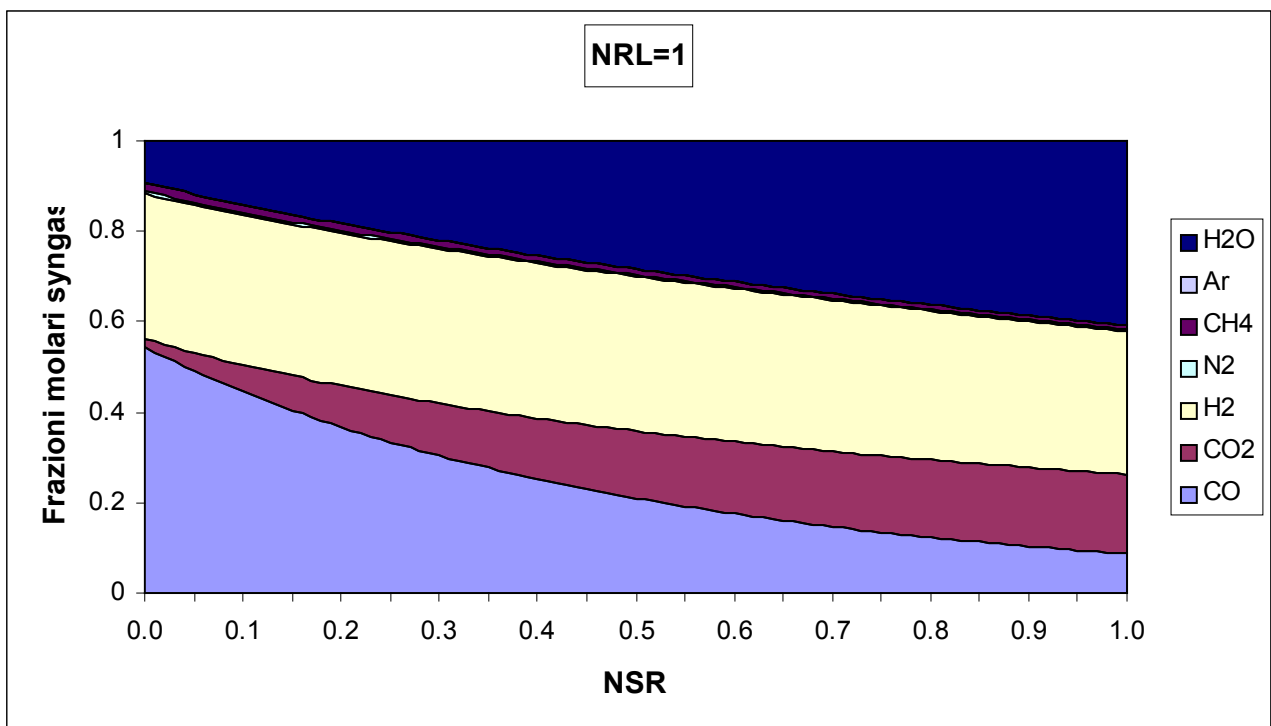


Figura 3.12- Frazioni molari del syngas in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 1.

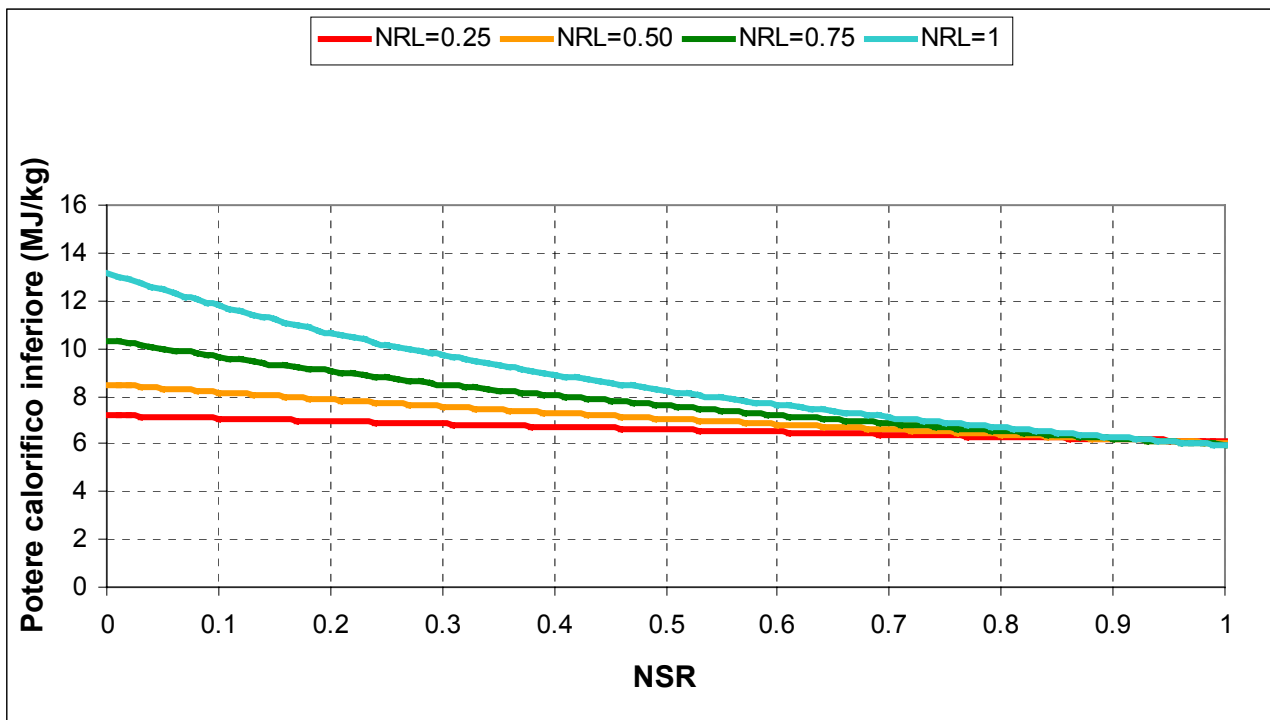


Figura 3.13- Potere calorifico inferiore massico del syngas in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

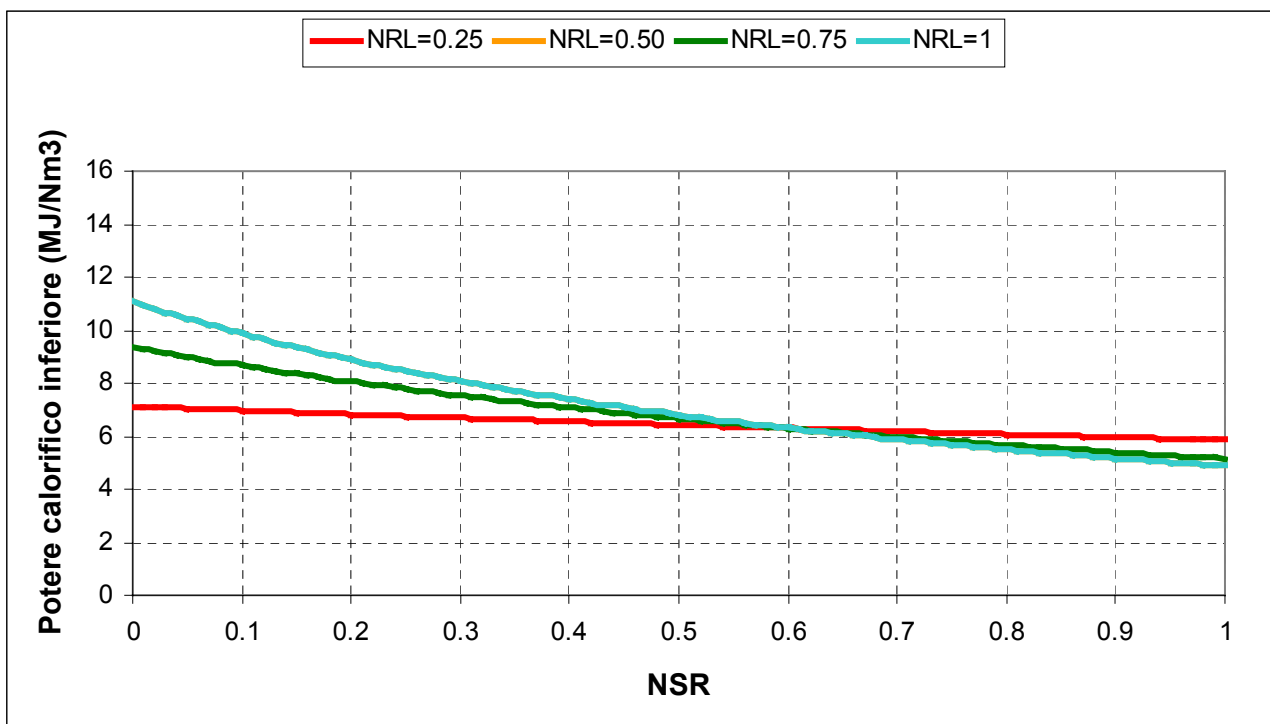


Figura 3.14- Potere calorifico inferiore volumetrico del syngas in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

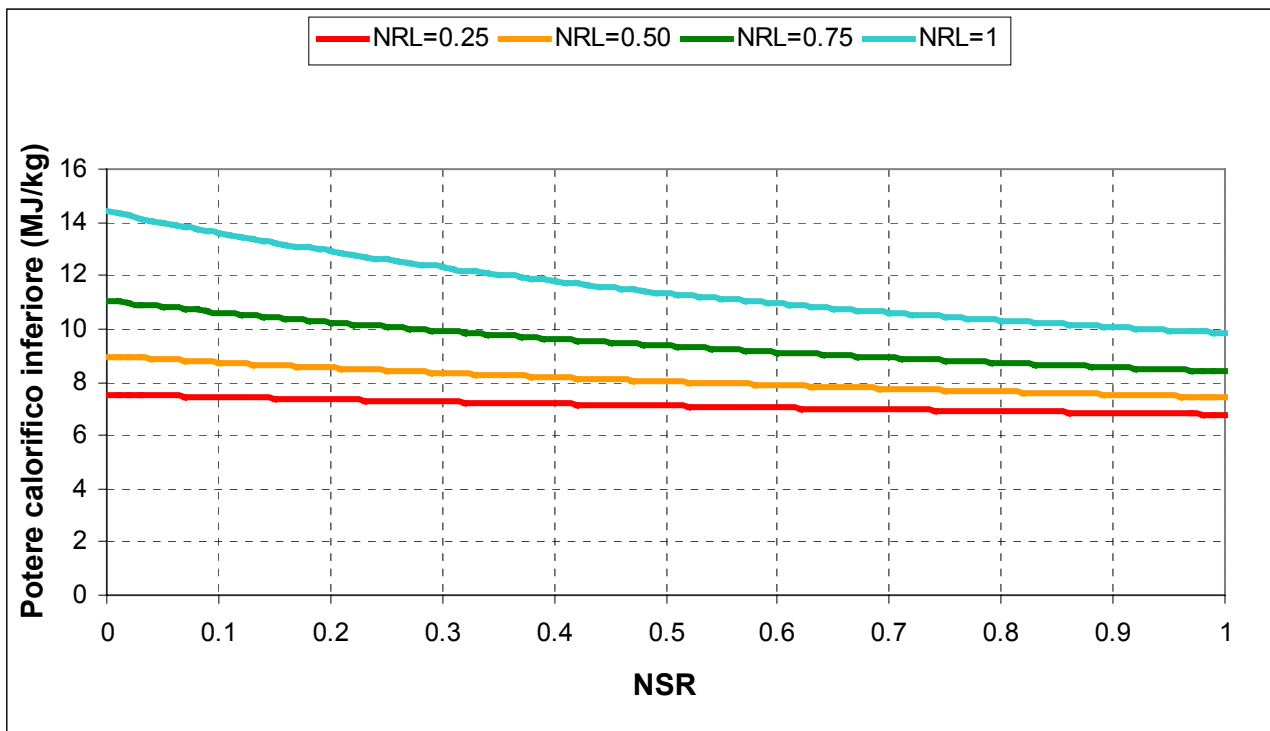


Figura 3.15- Potere calorifico inferiore massico del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

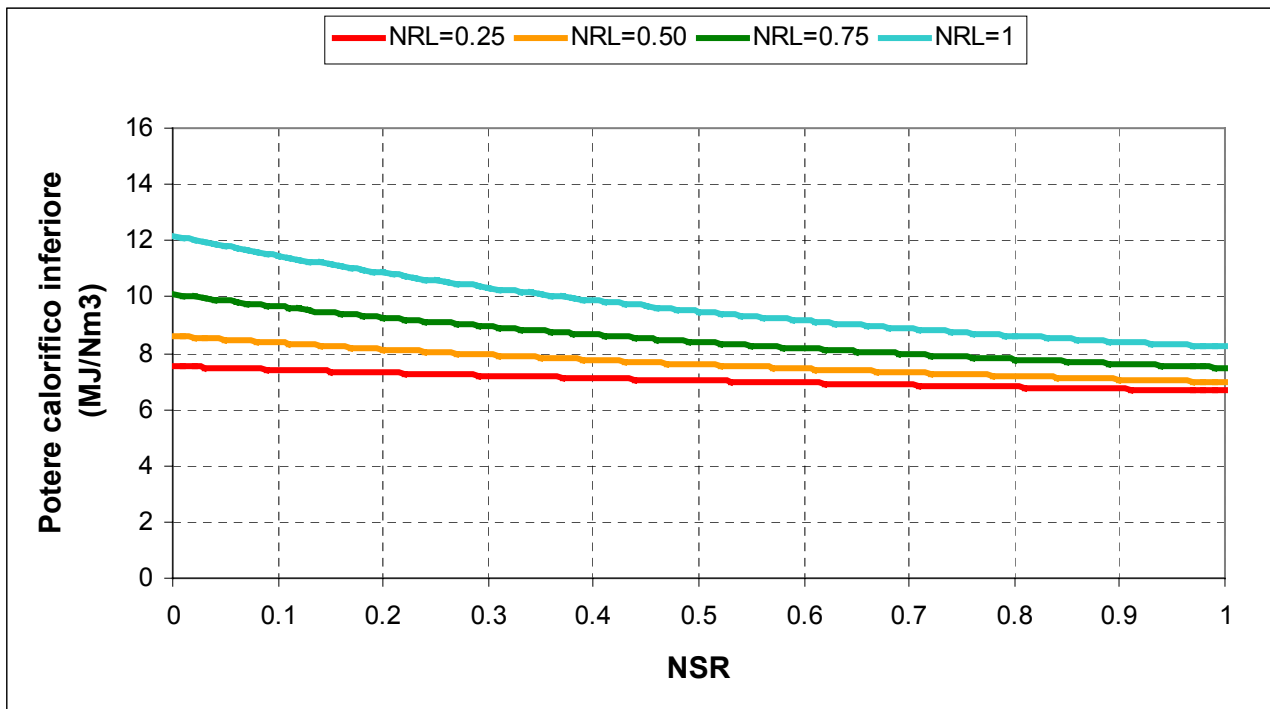


Figura 3.16- Potere calorifico inferiore volumetrico del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

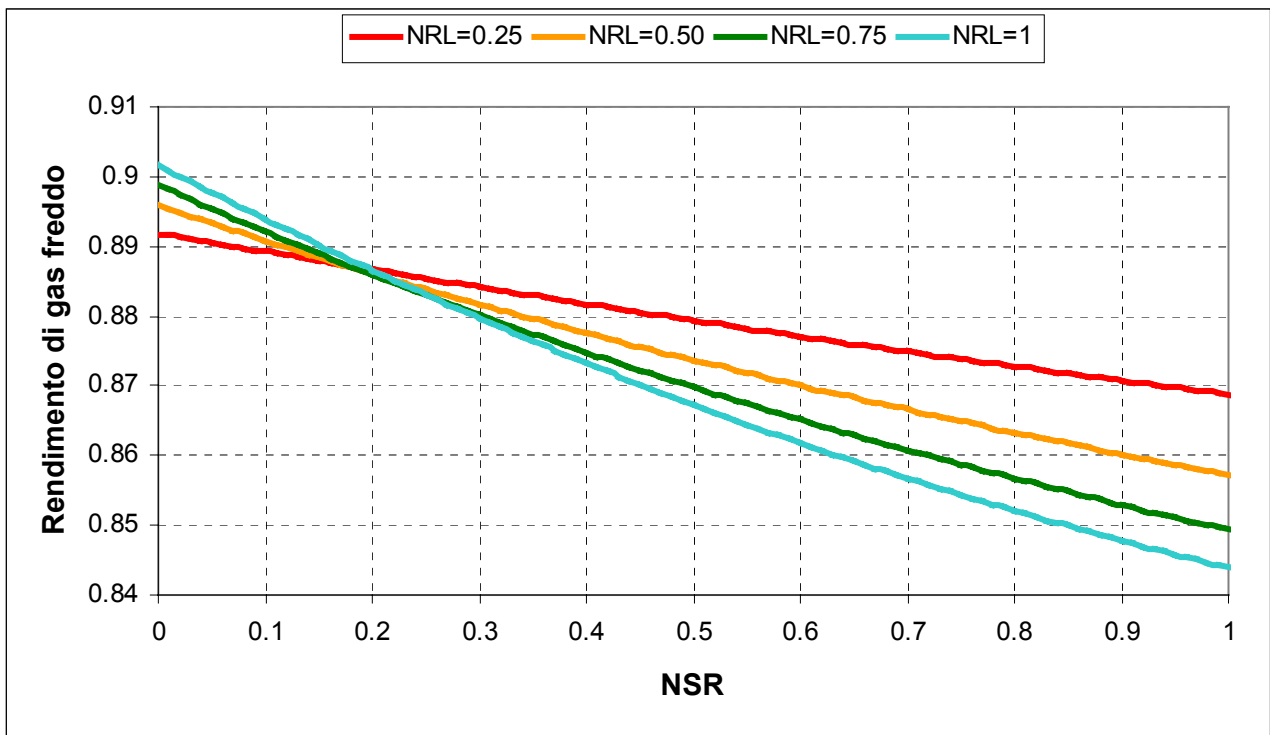


Figura 3.17- Rendimento di gas freddo del gassificatore in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

4. Gassificatore alimentato con syngas ricircolato

Le analisi effettuate sostituendo l'azoto presente nell'aria con il biossido di carbonio e il vapore acqueo sono state ripetute considerando il ricircolo di una frazione del syngas prodotto al fine da utilizzarlo come agente moderatore della temperatura. Il syngas è introdotta nel gassificatore alla stessa temperatura e pressione dell'azoto sostituito (tabella 2) e i rapporti massici ossigeno/carbone e vapore/carbone sono stati mantenuti costanti ($\alpha=0.56$ e $\mu=0.34$). Sono state nuovamente valutate le principali caratteristiche del gassificatore in termini di parametri operativi (temperatura media della sezione di gassificazione e combustione e frazione di syngas ricircolata) e prestazioni (rendimento di gas freddo) e le caratteristiche del syngas prodotto (portata, temperatura, potere calorifico inferiore, composizione, rapporto molare H_2/CO , etc.) per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto, NRL (0.25, 0.50, 0.75 e 1). Allo scopo di effettuare un opportuno confronto con il caso di riferimento (gassificatore alimentato con aria quale agente moderatore della temperatura) e con il caso di gassificatore alimentato con CO_2 sono state valutate le prestazioni nelle modalità operative presentate nel capitolo due. Le prestazioni sono state valutate, per ogni grado di rimozione dell'azoto, ricircolando la portate di syngas necessarie a mantenere costante, e pari alla temperatura del caso di riferimento di alimentazione con aria, dapprima la temperatura del syngas in uscita e successivamente la temperatura media della sezione di gassificazione e combustione. Infine è stata effettuata un'analisi parametrica al variare della portata di syngas ricircolata espressa in funzione della portata di azoto sostituita attraverso il parametro NSR.

4.1 Sostituzione progressiva dell'azoto con il syngas con temperatura del syngas in uscita dal gassificatore costante.

Inizialmente sono state valutate le caratteristiche del syngas prodotto e le prestazioni del gassificatore nel caso di rimozione dell'azoto in ingresso e ricircolo della frazione di syngas prodotto necessaria a mantenere costante (e pari a circa 520 °C) la temperatura del syngas in uscita dal gassificatore. Si è tuttavia verificato come per un grado di rimozione dell'azoto superiore al 50% non sia possibile ottenere questa temperatura, e come la temperatura del syngas in uscita risulti sempre superiore (come è possibile verificare nelle figure del paragrafo 4.3). Infatti il ricircolo di una elevata portata di syngas riduce la temperatura media della sezione di gassificazione e combustione, ma non quella del syngas in uscita, in quanto l'elevato incremento di portata massica influenza la riduzione di temperatura del syngas durante il preriscaldamento del carbone. Per questo caso, in tal senso, non vengono riportati ulteriori approfondimenti.

4.2 Sostituzione progressiva dell'azoto con il syngas con temperatura media della sezione di gassificazione combustione costante.

In questo paragrafo sono presentate le caratteristiche del syngas prodotto e le prestazioni del gassificatore nel caso di parziale o totale rimozione dell'azoto in ingresso e ricircolo della frazione di syngas prodotto necessaria per mantenere costante la temperatura nella sezione di gassificazione e pari alla temperatura prevista per il caso di riferimento (737 °C).

Di seguito, in tabella 4.1, vengono riportate le prestazioni del gassificatore alimentato con il carbone sudafricano nel caso di rimozione dell'azoto presente nell'aria e ricircolo del syngas quale agente gassificante. Anche in questo caso, come per le tabelle 2.1 e 2.2, oltre al caso base con gassificatore alimentato ad aria, sono presentati i casi caratterizzati da un grado di rimozione dell'azoto NRL pari al 0.25, 0.50, 0.75 e 1.

In figura 4.1 sono rappresentati in funzione della percentuale di azoto rimossa tre rapporti massici utili per la valutazione del processo di gassificazione con ricircolo di syngas:

- il rapporto massico NSR (“Nitrogen Substitution Ratio”) tra il syngas ricircolato e l'azoto rimosso;
- il rapporto SPR (“Syngas Production Ratio”) tra il syngas prodotto nelle condizioni attuali e in condizioni di riferimento nel caso di alimentazione del gassificatore con aria;
- il rapporto SRR (“Syngas Recirculation Ratio”) tra il syngas ricircolato e il syngas prodotto.

Dalla figura 4.1 si evince come la portata di syngas ricircolata nel gassificatore necessaria a mantenere costante la temperatura media della sezione di gassificazione e combustione sia, come già avveniva per la alimentazione con biossido di carbonio, inferiore rispetto alla portata di azoto rimossa, qualunque sia la condizione operativa considerata (NRL = 0.25, 0.50, 0.75 o 1). Il valore di NSR è sempre superiore a 0.7 e si riduce all'aumentare del grado di rimozione NRL: decresce da 0.77 (NRL=0.25) fino a 0.70 (NRL=1). Nel caso di ricircolo la portata di syngas disponibile all'uscita è indipendente dal rapporto massico di sostituzione dell'azoto NSR, ma dipende solamente dal grado di rimozione dell'azoto NRL. Infatti la portata di syngas introdotta nel gassificatore accresce solamente la portata di syngas evolvente nel gassificatore, ma, a causa del ricircolo, non quella disponibile all'uscita. Di conseguenza, il rapporto SPR tra la portata di syngas disponibile all'uscita e la portata di syngas disponibile nel caso di alimentazione del gassificatore con aria assume gli stessi valori già calcolati nel caso di alimentazione a biossido di carbonio per NSR=0, ovvero decresce da 1 (NRL=0) a 0.87 (NRL=0.25), a 0.74 (NRL=0.50), a 0.61 (NRL=0.75), fino a 0.48 (NRL=1). Infine nella stessa figura 4.1 viene rappresentato il rapporto SRR tra la portata di syngas ricircolato e la portata di syngas prodotta. Per la necessità di assolvere alla funzione moderatrice della temperatura non più svolta dall'azoto rimosso, questo rapporto è crescente con NRL, passando da 0 (NRL=0) a 0.10 (NRL=0.25) a 0.21 (NRL=0.50) e a 0.32 (NRL=0.75), fino a 0.33 (NRL=1).

In figura 4.2 è riportata la frazione molare dell'ossigeno nell'aria (aria arricchita in ossigeno per NRL>0) in funzione di NRL (crescente dal 20.7% con NRL=0 al 100% con NRL=1). Nella medesima figura è rappresentato anche il rapporto molare H₂/CO nel syngas in uscita in funzione di NRL, rapporto che cresce leggermente con NRL, mantenendosi comunque sempre inferiore a 0.7. Partendo da un valore di 0.63, calcolato per il gassificatore alimentato ad aria si arriva sino a 0.67 (NRL=1).

In figura 4.3 e 4.4 sono rappresentate le frazioni molari dei principali componenti del syngas secco e del syngas umido in funzione della percentuale di azoto rimossa. La riduzione della portata di azoto in ingresso comporta un arricchimento del syngas prodotto che presenta una composizione sempre più pregiata, mentre gli altri componenti vedono crescere le loro frazioni molari per effetto della minore diluizione. Con riferimento alla composizione del syngas secco il CO aumenta la propria frazione molare dal 31.3% (NRL=0) al 53.9% (NRL=1), laddove H₂ e CO₂ crescono rispettivamente dal 19.8% (NRL=0) al 35.8% (NRL=1) e dal 2.7% (NRL=0) al 6.3% (NRL=1).

In figura 4.5 sono invece rappresentati i poteri calorifici massico e volumetrico del syngas in funzione del grado di rimozione dell'azoto. All'aumentare di NRL crescono le frazioni molari di CO, H₂ e CH₄ e pertanto il potere calorifico cresce notevolmente. Il potere calorifico massico va da 6.22 MJ/kg (NRL=0) a 12.90 MJ/kg (NRL=1), laddove invece la crescita del potere calorifico volumetrico è più contenuta per la riduzione della massa molare del syngas con NRL (da 6.36 MJ/kg a 11.08 MJ/Nm³).

In figura 4.6 sono rappresentate la temperatura media della sezione di gassificazione e combustione e la temperatura del syngas in uscita per i differenti valori di NRL considerati nell'analisi. La temperatura media della sezione di gassificazione e combustione viene mantenuta costante e anche la temperatura del syngas in uscita dal gassificatore risulta essere pressoché costante attorno ai 520 °C, dopo lo scambio termico con il carbone. Infatti alla riduzione di portata di syngas evolvente nel gassificatore (figura 4.1) si accompagna un maggior calore specifico del syngas per la riduzione della portata di azoto e l'aumento di altre componenti quali vapore acqueo e CO₂ e i due contributi praticamente si compensano.

CARBONE SUDAFRICANO (Hi = 25,30 MJ/kg)					
Percentuale di N2 rimossa	0	25	50	75	100
Composizione syngas (sul secco)					
CO	0.3133	0.3498	0.3955	0.4554	0.5385
CO2	0.0267	0.0317	0.0387	0.0486	0.0630
H2	0.1984	0.2248	0.2579	0.3004	0.3582
N2	0.4395	0.3705	0.2829	0.1673	0.0066
CH4	0.0157	0.0174	0.0202	0.0245	0.0316
H2S	0.0010	0.0012	0.0013	0.0016	0.0019
COS	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002
Ar	0.0052	0.0044	0.0033	0.0019	0.0000
H2O	0.0489	0.0512	0.0542	0.0583	0.0645
Rapporto ossigeno / carbone [kg/kg]	0.559	0.559	0.559	0.559	0.559
Rapporto vapore / carbone [kg/kg]	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
Rapporto ossigeno / aria [kmol/kmol]	0.2073	0.2586	0.3435	0.5113	1.0000
Temperatura di gassificazione [°C]	736.7	736.7	736.7	736.7	736.7
Potere calorifico inf. [MJ/kg]	6.22	7.15	8.40	10.17	12.90
Rendimento di gas freddo	88.56%	88.58%	88.49%	88.36%	88.18%
Rapporto molare H2/CO	0.633	0.643	0.652	0.660	0.665
Temperatura syngas in uscita [°C]	518.2	518.4	519.6	522.2	526.6
Portata massica syngas [kg/h]	3.60	3.49	3.38	3.24	3.04
Portata massica carbone [kg/h]	1	1	1	1	1
Portata massica syngas (secco) [kg/h]	3.46	3.35	3.22	3.07	2.86
Port. massica syngas / port. massica carbone	3.60	3.49	3.38	3.24	3.04
Port. massica syngas (secco) / port. massica carbone	3.46	3.35	3.22	3.07	2.86
Portata volumetrica syngas [Nm3/h]	3.52	3.51	3.51	3.53	3.54
Portata volumetrica syngas (secco) [Nm3/h]	3.35	3.33	3.32	3.32	3.31
Port. vol. syngas (secco) / port. massica carbone	3.35	3.33	3.32	3.32	3.31
Portata massica syngas disponibile in uscita [kg/h]	3.60	3.13	2.67	2.20	1.73
Potere calorifico inf. [MJ/Nm3]	6.36	7.11	8.07	9.33	11.08
Massa molare (sul secco) [kg/kmol]	23.17	22.53	21.74	20.72	19.35
Massa molare (sul tal quale) [kg/kmol]	22.91	22.30	21.54	20.56	19.26
Densità calcolata (secco) [kg/Nm3]	1.034	1.005	0.970	0.925	0.863
Densità calcolata (tal quale) [kg/Nm3]	1.022	0.995	0.961	0.917	0.859
Resa gassificatore [Nm3/kg]	3.35	3.33	3.32	3.32	3.31
Portata massica agente gassificante [kg/h]	2.77	2.66	2.55	2.41	2.21
Portata massica aria in ingresso [kg/h]	2.43	1.82	1.22	0.61	0.00
Portata massica vapore in ingresso [kg/h]	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
Portata massica O2 in ingresso [kg/h]	0.00	0.14	0.28	0.42	0.56
Portata massica syngas ricircolata in ingresso [kg/h]	0.00	0.36	0.71	1.04	1.31

Tabella 4.1 - *Composizione e caratteristiche principali del syngas prodotto dalla gassificazione del carbone Sudafricano in funzione della percentuale di azoto sostituita da syngas quale agente moderatore della temperatura*

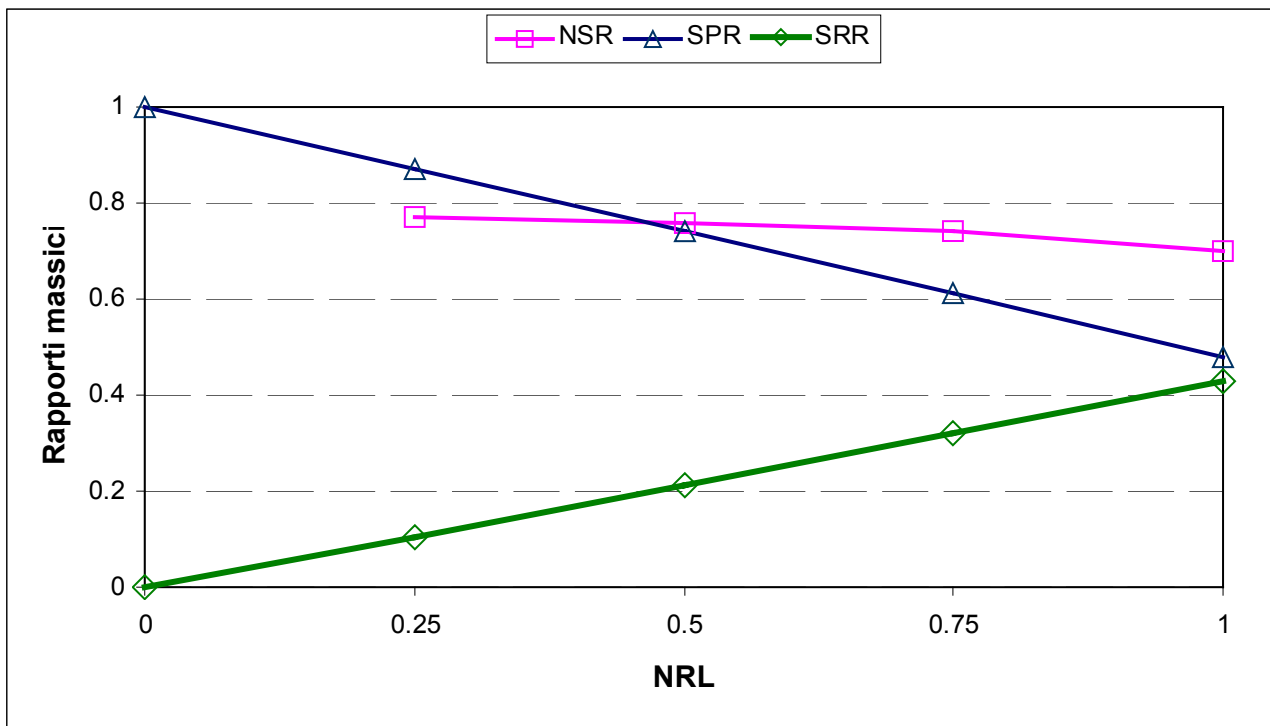


Figura 4.1- Rapporti adimensionali NSR, SPR e SRR in funzione della frazione di azoto rimosso.

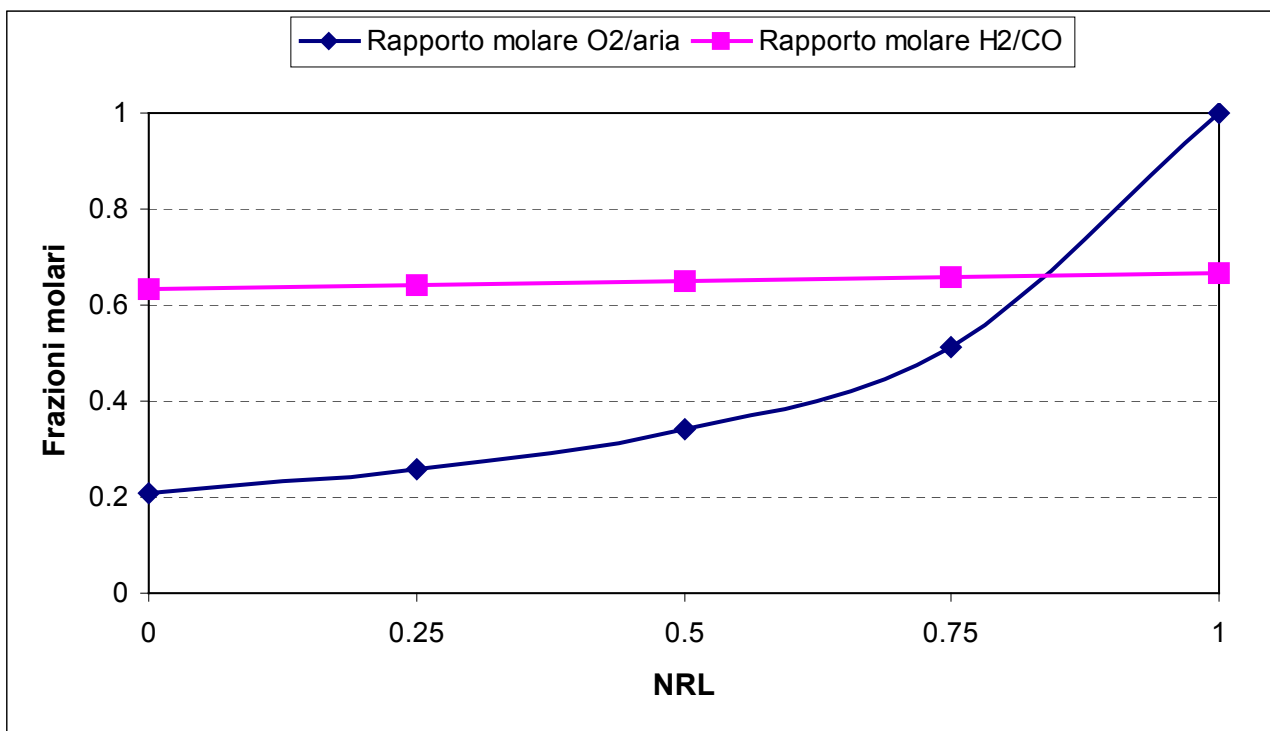


Figura 4.2- Rapporto molare O₂/aria in ingresso e rapporto molare H₂/CO nel syngas in uscita. in funzione della frazione di azoto rimosso.

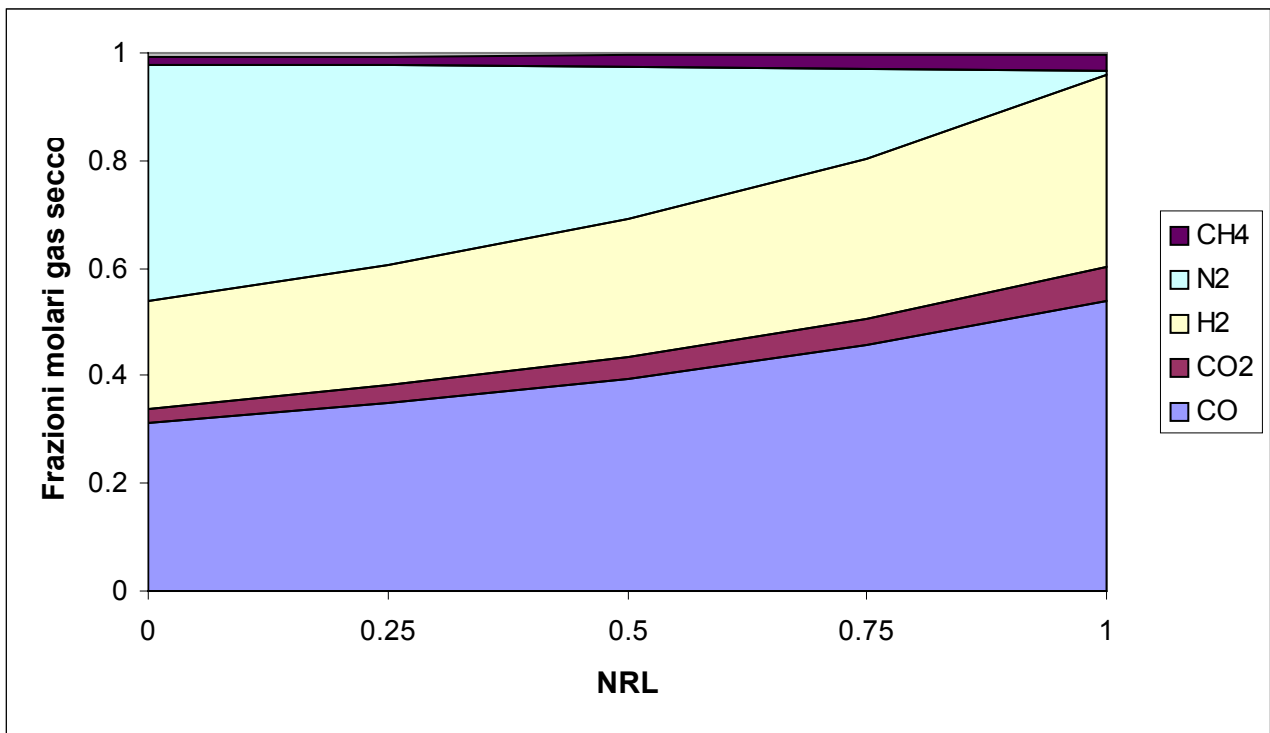


Figura 4.3- Frazioni molari del syngas secco in uscita in funzione della frazione di azoto rimosso.

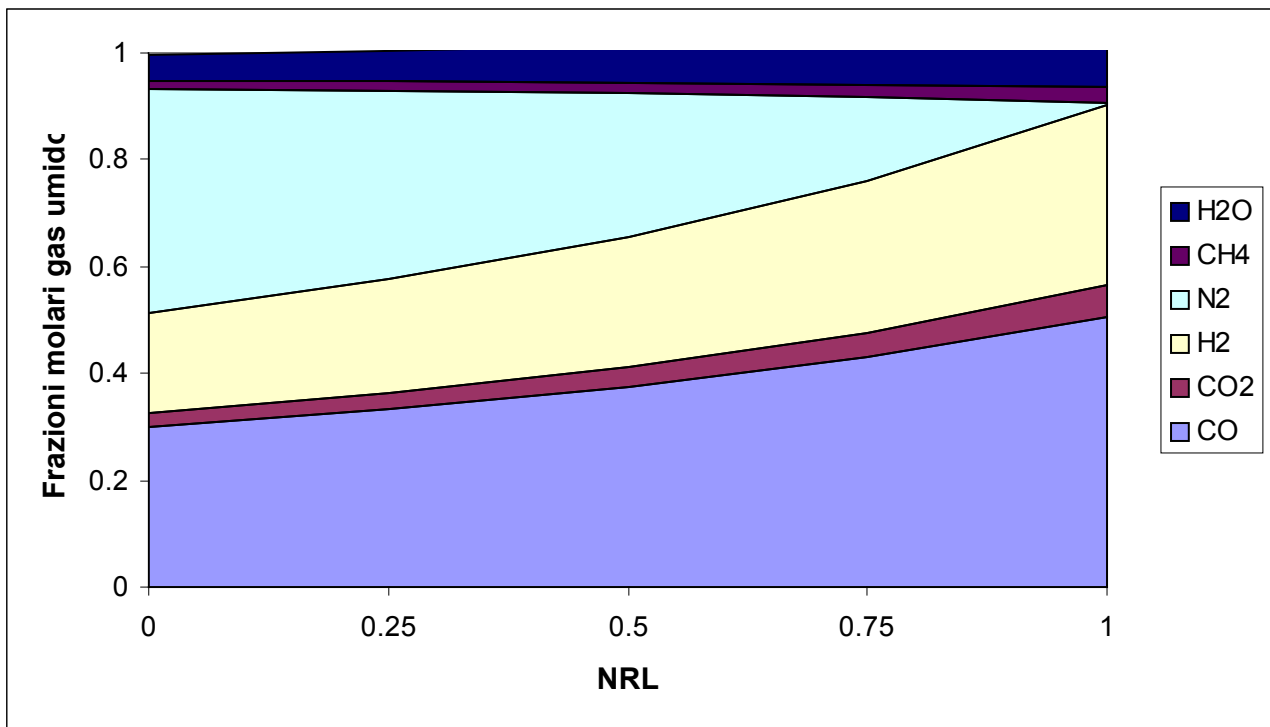


Figura 4.4- Frazioni molari del syngas in uscita in funzione della frazione di azoto rimosso.

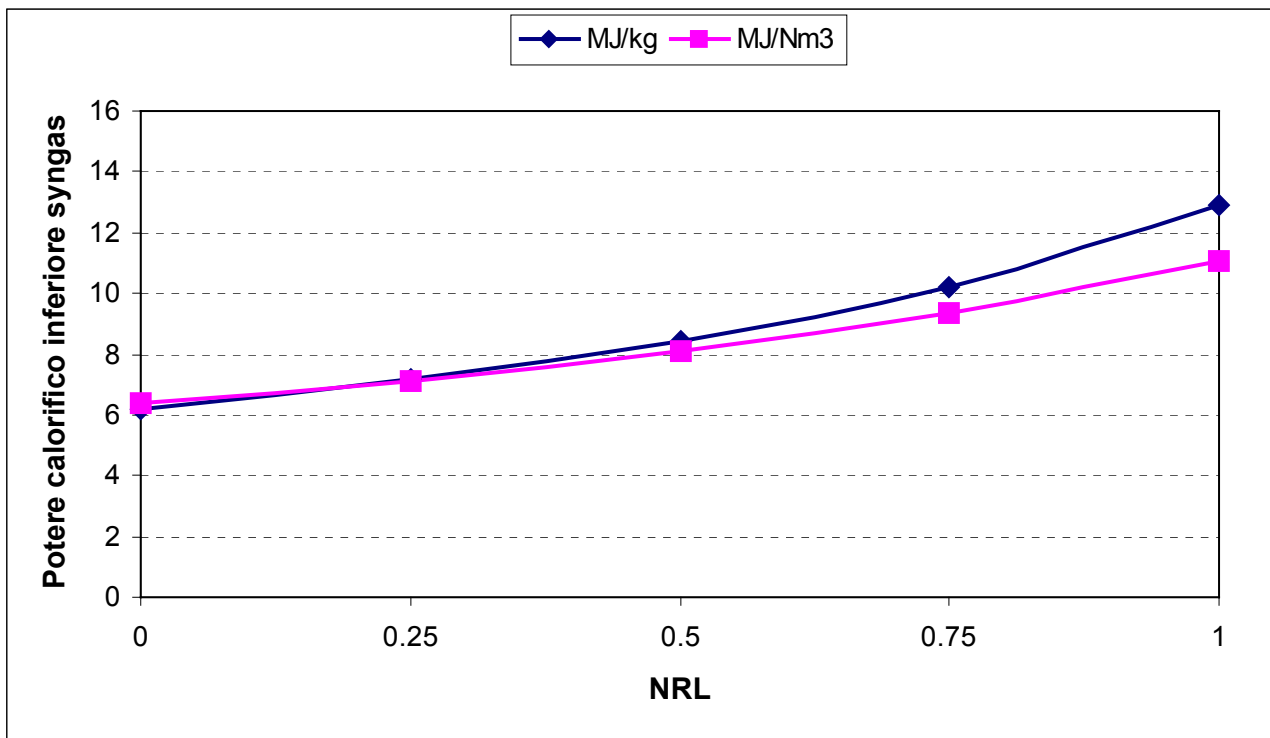


Figura 4.5- Potere calorifico inferiore massico e volumetrico del syngas in funzione della frazione di azoto rimosso.

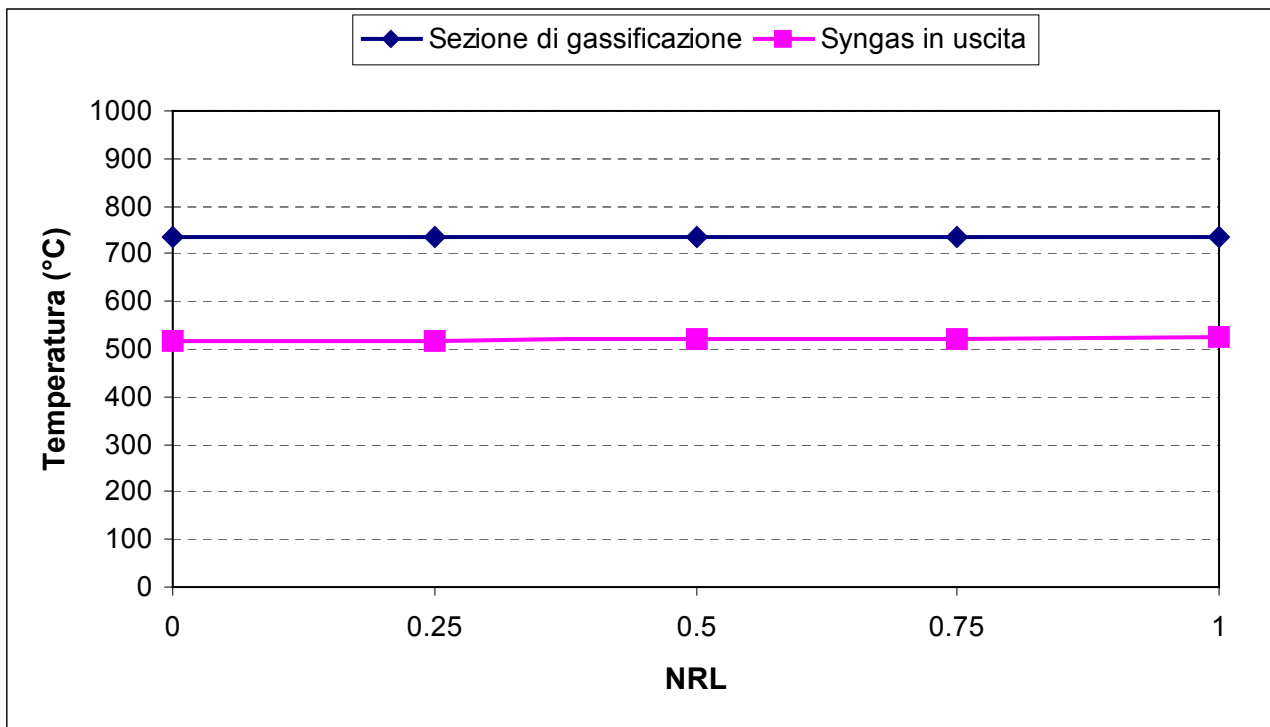


Figura 4.6- Temperatura della sezione di gassificazione e del syngas in uscita in funzione della frazione di azoto rimosso.

4.3 Introduzione di una portata di syngas ricircolata variabile.

In questo paragrafo vengono presentati i risultati ottenuti con il modello di simulazione nel caso di totale $NRL=1$) o parziale ($NRL=0.25, 0.50$ e 0.75) rimozione dell'azoto e sostituzione con una portata variabile di syngas ricircolato, quale agente moderatore della temperatura. In analogia con il caso di alimentazione con CO_2 per poter effettuare un confronto considerando diversi valori di NRL la portata di syngas ricircolato è stata adimensionalizzata attraverso il parametro NSR ("Nitrogen Substitution Ratio") definito come il rapporto massico tra la portata di syngas ricircolata e la portata di azoto rimosso.

In figura 4.7 è rappresentato il rapporto massico SPR (Syngas Production Ratio") tra il syngas prodotto nelle condizioni attuali e il syngas prodotto nel caso di riferimento con gassificatore alimentato ad aria in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL . È importante puntualizzare che nonostante la portata di syngas evolvente nel gassificatore cresca con NSR per la maggiore portata di syngas ricircolata, la portata di syngas in uscita rimane costante e pari al valore ottenuto per $NSR=0$. Come già emerso in figura 2.13 nell'ipotesi di alimentazione con CO_2 , per $NSR=0$ il rapporto massico tra le portate di syngas decresce da 0.87 ($NRL=0.25$) a 0.48 ($NRL=1$), con valori intermedi pari a 0.74 ($NRL=0.50$) e a 0.61 ($NRL=0.75$). Ovviamente all'aumentare di NSR aumenta anche il rapporto tra le portate che raggiunge l'unità per $NSR=1$, qualunque valore di NRL si consideri.

In figura 4.8 è rappresentata la frazione di syngas ricircolata in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL . La frazione di syngas ricircolata cresce sia con NSR che con NRL . Nel caso di completa sostituzione dell'azoto rimosso ($NSR=1$) si ha una frazione di syngas ricircolata che va da 0.13 ($NRL=0.25$) a 0.52 ($NRL=1$) crescendo linearmente con NRL .

In figura 4.9 è rappresentata la temperatura media della sezione di gassificazione e combustione in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL . Nel caso di nessun ricircolo di syngas in sostituzione dell'azoto rimosso, $NSR=0$, la temperatura della sezione raggiunge valori particolarmente elevati soprattutto per elevati gradi di rimozione, come già mostrato nel caso di alimentazione con CO_2 (figura 2.14) o vapore (figura 3.2). La temperatura media della sezione aumenta da 794 °C ($NRL=0.25$), a 892 °C ($NRL=0.50$), a 1052 °C ($NRL=0.75$), fino a 1315 °C nel caso di alimentazione con puro ossigeno ($NRL=1$). All'aumentare di NSR la temperatura della sezione di gassificazione diminuisce per l'effetto moderatore dovuto alla diluizione con il syngas e la riduzione di temperatura è più marcata per alti valori di NRL in quanto per lo stesso valore del parametro adimensionale NSR la portata di syngas ricircolata è maggiore. Come già era emerso nel corso delle precedenti analisi l'effetto moderatore del syngas rispetto all'azoto è maggiore (in figura 4.1 si vede come a parità di temperatura nella sezione di gassificazione la portata di CO_2 introdotta è inferiore rispetto alla portata di azoto sostituita). Questo comporta che per elevati valori del rapporto NSR , quando le portate di agente gassificante introdotto (azoto + syngas ricircolato) sono molto simili al variare di NRL e si avvicinano al valore di riferimento (figura 4.1) la situazione si capovolge rispetto al caso con bassi NSR e si ottiene una temperatura media della sezione di gassificazione e combustione leggermente inferiore rispetto al caso di riferimento con gassificatore alimentato con aria e decrescente con NRL .

In figura 4.10 è rappresentata la temperatura in uscita del syngas prodotto in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL. L'andamento delle curve è analogo rispetto alla figura 4.9, ma le differenze di temperatura riscontrate al variare di NRL sono più ridotte. Infatti all'aumentare di NRL diminuisce la portata di syngas che risalendo dalla sezione di gassificazione preriscalda il carbone in ingresso con conseguente aumento della differenza di temperatura del syngas tra la sezione di gassificazione e l'uscita del gassificatore.

Il ricircolo di syngas in sostituzione dell'azoto modifica gli equilibri termodinamici all'interno del reattore in maniera minore di quanto non accada con l'introduzione di CO₂ o di vapore acqueo. Infatti gli equilibri nella sezione di gassificazione sono funzione della temperatura, che anche con il ricircolo del syngas varia rispetto al caso di riferimento, e della composizione del syngas che nel caso di ricircolo non si modifica come nei casi precedentemente esaminati.

In figura 4.11 è rappresentato il rapporto molare H₂/CO in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL. Come già anticipato non si hanno variazioni significative di tale rapporto, che per qualunque valore di NSR e NRL rimane nell'intorno 0.59-0.67. Per piccoli valori di NRL le variazioni sono molto limitate, mentre all'aumentare di NRL nel syngas ricircolato aumenta la presenza di CO, CO₂, idrogeno e vapore acqueo e pertanto si hanno maggiori effetti sulle reazioni di gassificazione e shift conversion con conseguenti maggiori variazioni della composizione e del rapporto H₂/CO che raggiunge un massimo per NSR=0.75 (NRL=0.75) e per N=0.58 (NRL=1).

Nelle figure da 4.12 a 4.19 vengono rappresentate in funzione del rapporto massico NSR le frazioni molari, sul secco e sull'umido, dei principali componenti del syngas (CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂, Ar, H₂O), per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto: NRL=0.25 (figure 4.12 e 4.13), NRL=0.50 (figure 4.14 e 4.15), NRL=0.75 (figure 4.16 e 4.17), NRL=1 (figure 4.18 e 4.19).

Nel syngas prodotto sono presenti anche tracce di composti dello zolfo (H₂S e COS) e dell'azoto (NH₃) che però per semplicità nelle figure non sono riportati.

Nel caso di gassificatore alimentato con aria, con i rapporti massici ossigeno/carbone α e vapore/carbone μ rispettivamente pari a 0.56 e a 0.34, il syngas prodotto è composto principalmente da N₂ (41.8%), CO (29.8%), e H₂ (18.9%), con minori frazioni molari di H₂O (4.9%), CO₂ (2.5%), CH₄ (1.5%) Ar (0.5%) e composti dello zolfo (0.1%).

In figura 4.12 e 4.13 sono rappresentate le frazioni molari del syngas nel caso di una parziale rimozione dell'azoto (NRL=0.25). Con NSR=0 la rimozione dell'azoto non è accompagnata da un ricircolo del syngas, pertanto rispetto al caso di riferimento di gassificatore alimentato ad aria le frazioni molari di CO, CO₂, H₂ e H₂O aumentano. Il syngas prodotto è principalmente composto da N₂ (34.9%), CO (34.0%), e H₂ (21.4%), con minori valori di vapore acqueo (5.4%), CO₂ (2.3%), metano (1.4%), argon (0.4%) e H₂S (0.1%). All'aumentare di NSR il ricircolo del syngas modifica leggermente gli equilibri nel reattore e la composizione del syngas è influenzata in minima parte; aumenta leggermente la frazione molare del metano e della CO₂, con valori pressoché costanti di idrogeno e azoto, mentre diminuiscono leggermente le frazioni molari di CO e H₂O a causa degli effetti sulla reazione di shift conversion del ricircolo di syngas. Quando l'azoto è completamente sostituito dal syngas ricircolato (NSR=1) il syngas è principalmente composto da N₂ (35.2%), CO (32.9%) e H₂ (21.2%), con minori frazioni molari di vapore (5.1%), CO₂ (3.2%) e CH₄ (1.8%).

In figura 4.14 e 4.15 sono invece rappresentate le frazioni molari del syngas per NRL=0.50. Con NSR=0 il syngas prodotto è ancora principalmente composto da CO (39.0%), N₂ (26.5%) ed H₂

(24.2%), con minori valori di vapore acqueo (6.3%), CO₂ (2.2%), metano (1.4%), argon (0.3%) e H₂S (0.1%). All'aumentare di NSR cresce la portata di syngas ricircolata rispetto al caso con NRL=0.25, ma le variazioni delle frazioni molari dei componenti del syngas sono sempre molto ridotte. Si ha una leggera riduzione della frazione molare di CO ed H₂O, con un aumento di CO₂, CH₄ e in misura molto minore dell'N₂. Quando l'azoto rimosso è sostituito da una portata equivalente di syngas ricircolato (NSR=1) il syngas è principalmente composto da CO (36.8%), N₂ (26.9%) e H₂ (24.0%), con più ridotte quantità di CO₂ (4.2%), H₂O (5.3%) e CH₄ (2.2%).

In figura 4.16 e 4.17 sono rappresentate le frazioni molari del syngas per NRL=0.75. Con NSR=0 il syngas prodotto è principalmente composto da CO (45.5%), H₂ (27.6%) ed N₂ (15.5%), con minori valori di vapore acqueo (7.4%), CO₂ (2.0%), metano (1.6%) e H₂S (0.15%). All'aumentare di NSR aumenta anche la portata di syngas in ingresso al gassificatore, più marcatamente rispetto ai casi con NRL uguale a 0.25 e 0.50 e ciò comporta un forte spostamento delle reazioni verso la formazione di CO₂ e metano, con effetti sulla riduzione della frazione molari di CO ed H₂O. Quando l'azoto rimosso è sostituito da una portata equivalente di syngas ricircolato (NSR=1) il syngas è principalmente composto da CO (41.7%), CO₂ (5.7%), H₂ (27.4%) e N₂ (16.0%), mentre il vapore acqueo cresce (8.7%) e il metano si mantiene pressoché costante (1.6%).

In figura 4.18 e 4.19 sono infine rappresentate le frazioni molari del syngas nel caso di completa rimozione dell'azoto (NRL=1). Nel caso di alimentazione con ossigeno puro e con NSR=0 il syngas prodotto è principalmente composto da CO (54.4%) e idrogeno (32.1%), con minori valori di vapore acqueo (9.0%), metano (1.9%), CO₂ (1.8%), azoto dal carbone (0.6%) e H₂S (0.2%). All'aumentare di NSR, essendo per NRL=1 massima la portata di syngas ricircolata, si esaspera ancora più la tendenza alla formazione di CO₂ e metano a scapito del CO. Quando l'azoto è completamente sostituito da CO₂ (NSR=1) il syngas è principalmente composto da CO (48.4%), e H₂ (31.7%), con minori frazioni molari di CO₂ (8.1%) H₂O (6.3%) e CH₄ (4.6%).

L'effetto della variazione della composizione del syngas è facilmente visibile nelle figure 4.20 e 4.21 dove vengono rappresentati rispettivamente il potere calorifico massico e il potere calorifico volumetrico del syngas in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL. Entrambi i poteri calorifici aumentano notevolmente con NRL per la minore diluizione con l'azoto e mentre il potere calorifico massico decresce leggermente con NSR per l'incremento della frazione massica della CO₂ e la riduzione di CO, il potere calorifico volumetrico si mantiene pressoché costante al variare di NSR perché l'aumento della frazione molare della CO₂ provoca un aumento della massa molecolare del syngas. Come già mostrato nelle figure 2.25 e 2.26 i valori massimi del potere calorifico si ottengono per la minore diluizione del gas combustibile prodotto (NRL=1 e NSR=0) e sono pari a 13.2 MJ/kg e a 11.1 MJ/Nm³, valori circa doppi rispetto a quelli calcolati per il gassificatore alimentato con aria (6.2 MJ/kg e 6.4 MJ/Nm³). Come detto la riduzione del potere calorifico massico è molto ridotta con NSR e, ad esempio, nel caso di alimentazione con ossigeno (NRL=1) e completa sostituzione dell'azoto con CO₂ (NSR=1) il potere calorifico massico è circa pari a 12.7 MJ/kg.

Nelle figure 4.22 e 4.23 vengono rappresentati rispettivamente il potere calorifico massico e il potere calorifico volumetrico del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL. Nel caso ricircolo del syngas in sostituzione dell'azoto rimosso, il potere calorifico inferiore del syngas secco è leggermente superiore a quello del syngas umido per l'assenza di diluizione con vapore, tuttavia gli andamenti delle curve riportate

nelle figure sono analoghi a quelli riportati nelle figure 4.20 e 4.21, essendo la frazione molare del vapore nel syngas abbastanza costante con NSR, per ogni valore di NRL.

In figura 4.24 è rappresentato, infine, il rendimento di gas freddo del gassificatore in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL. Il rendimento di gas freddo è funzione del potere calorifico massico del syngas e pertanto essendo la portata in uscita dal gassificatore costante al variare di NSR decresce proporzionalmente alla riduzione di questo con NSR. La riduzione è più marcata per elevati valori di NRL per i quali il potere calorifico massico decresce maggiormente con NSR; mentre con bassi valori di NSR si hanno rendimenti di gas freddo superiori per alti NRL al crescere di NSR la situazione si capovolge. Inoltre per bassi valori di NSR il rendimento di gas freddo è superiore al rendimento calcolato per gassificatori alimentati ad aria (88.5%), mentre si ottiene un valore inferiore al caso di riferimento per NSR pari a 0.83 (NRL=0.25), a 0.75 (NRL=0.50), a 0.70 (NRL=0.75) e a 0.64 (NRL=1).

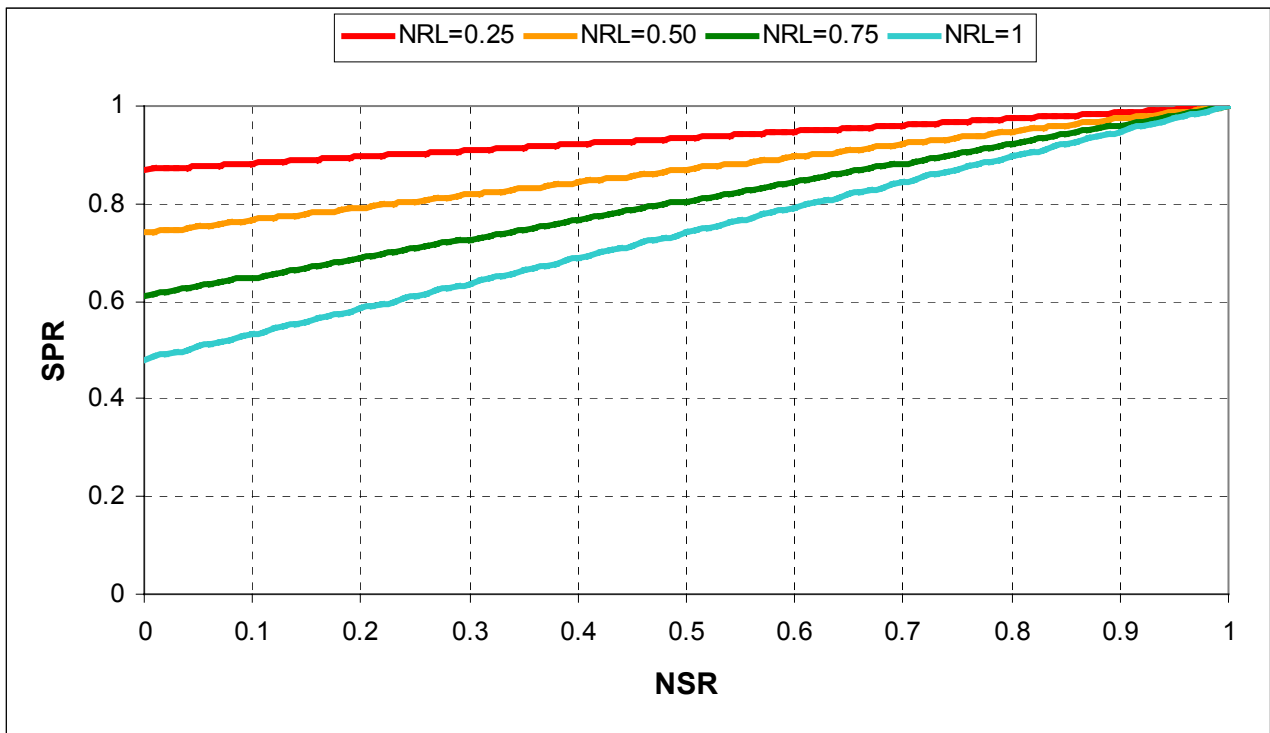


Figura 4.7- Rapporto SPR tra la portata massica di syngas e la portata massica di syngas prodotta nel caso di riferimento in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

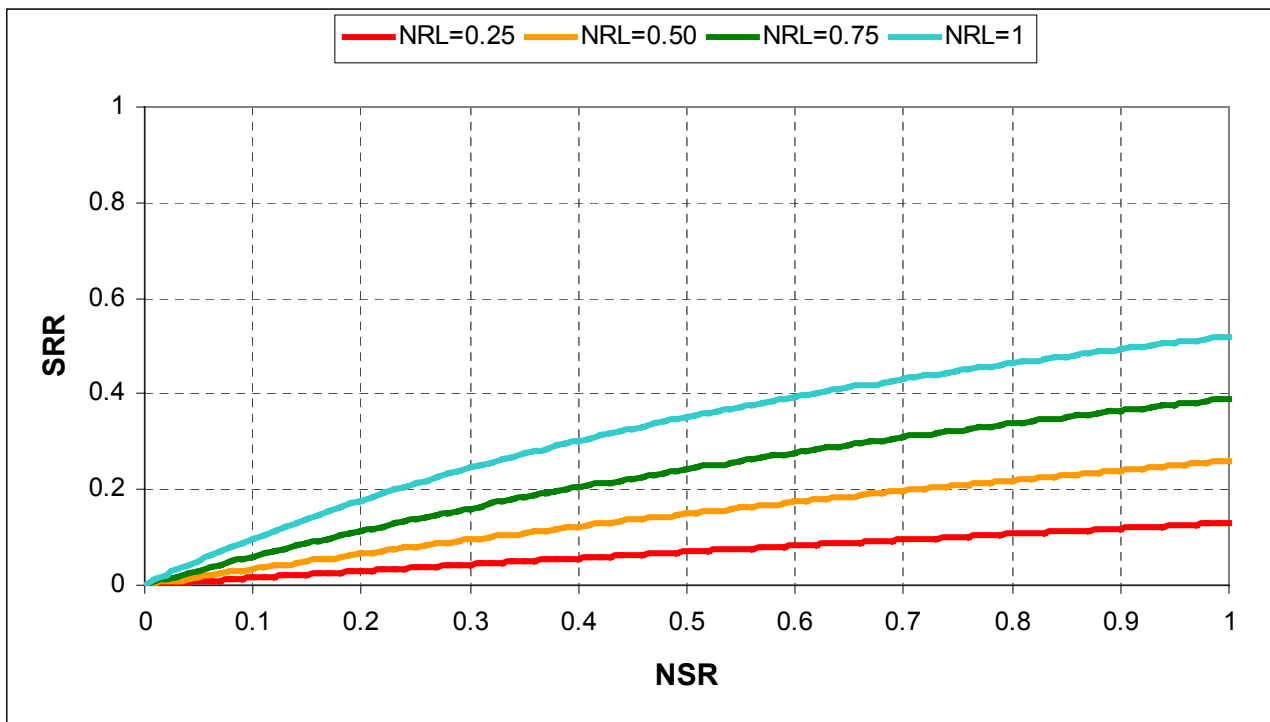


Figura 4.8- Frazione di syngas ricircolata in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

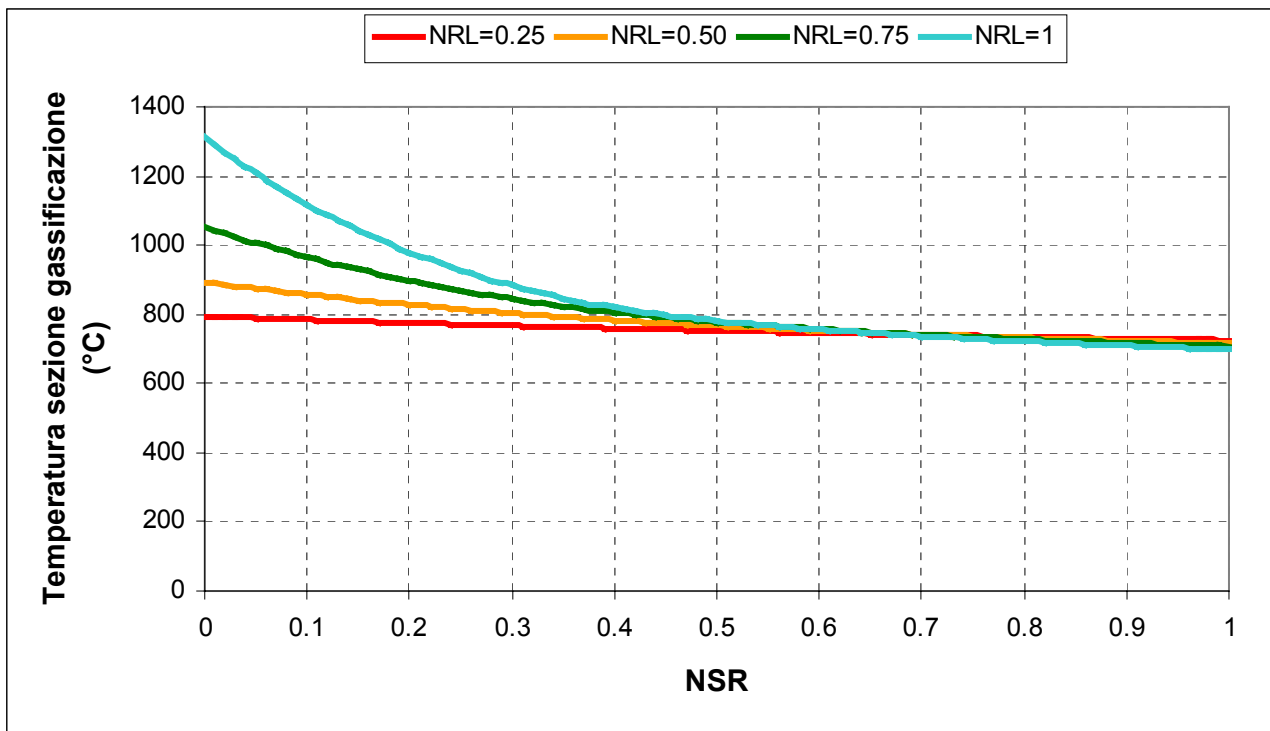


Figura 4.9- Temperatura della sezione di gassificazione in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

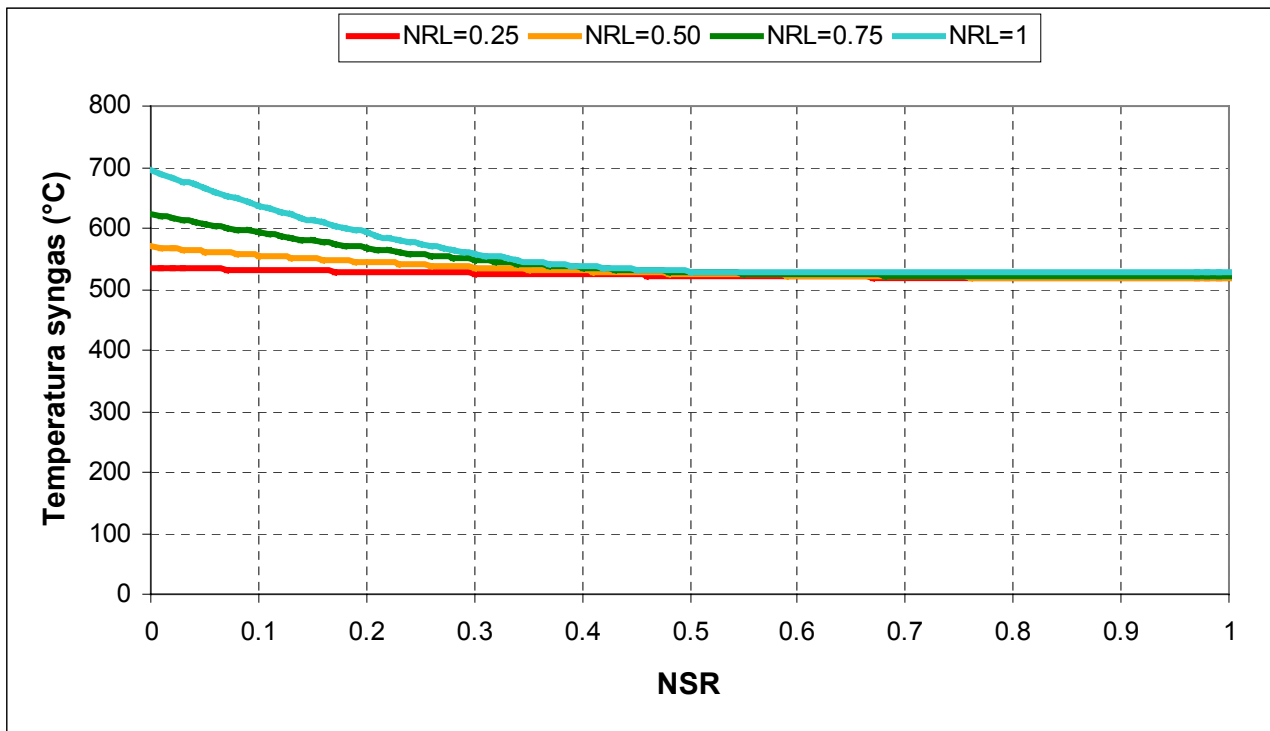


Figura 4.10- Temperatura del syngas in uscita in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL

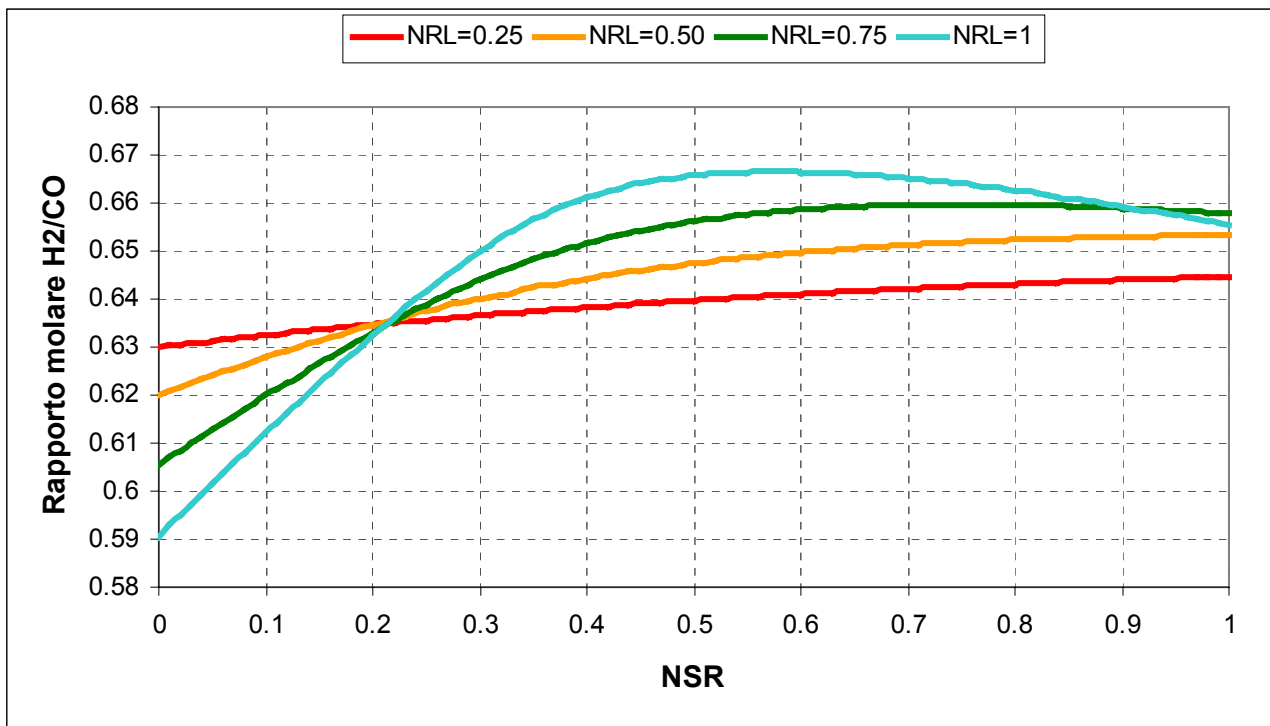


Figura 4.11- Rapporto molare H_2/CO in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL .

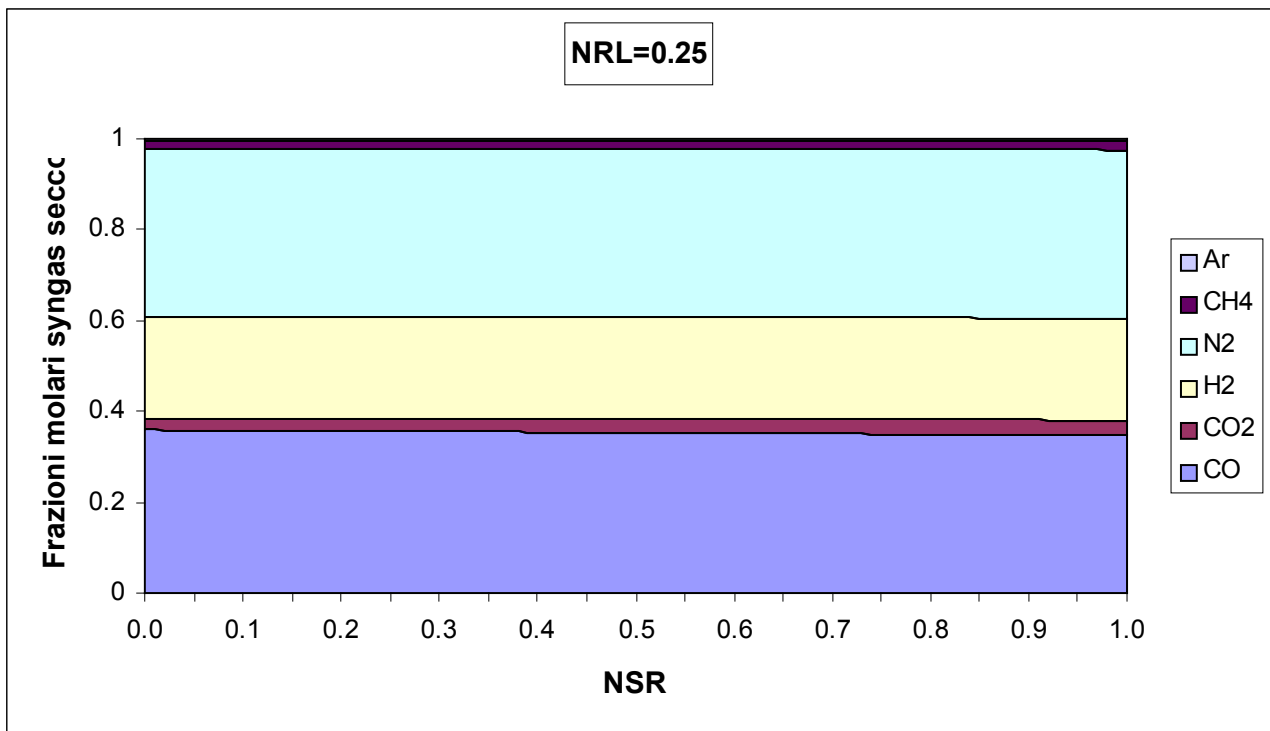


Figura 4.12- Frazioni molari del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 0.25.

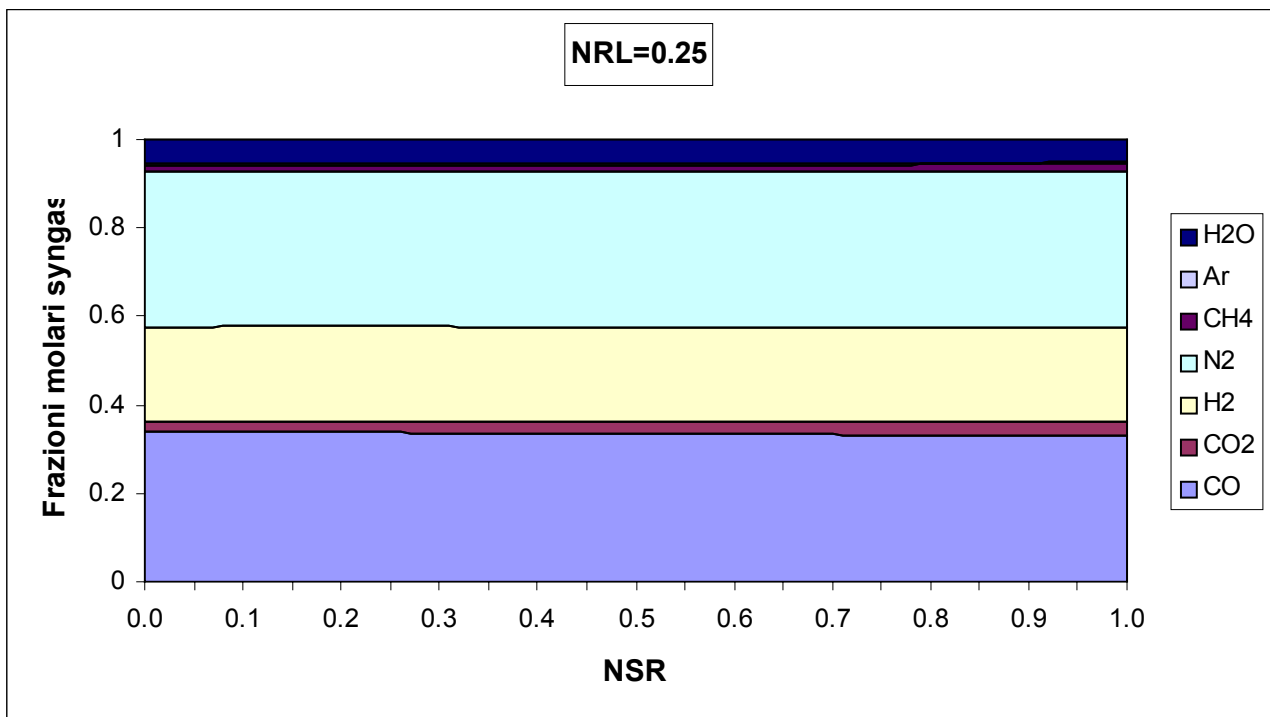


Figura 4.13- Frazioni molari del syngas in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 0.25.

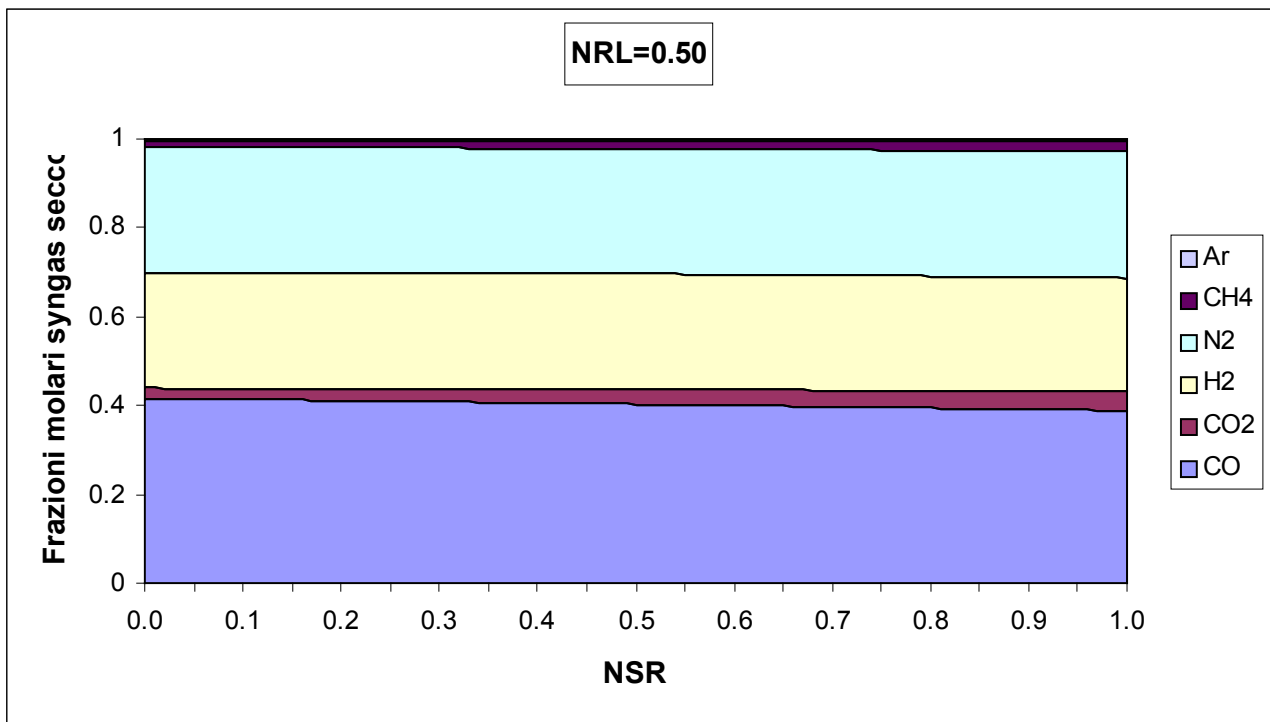


Figura 4.14- Frazioni molari del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 0.50.

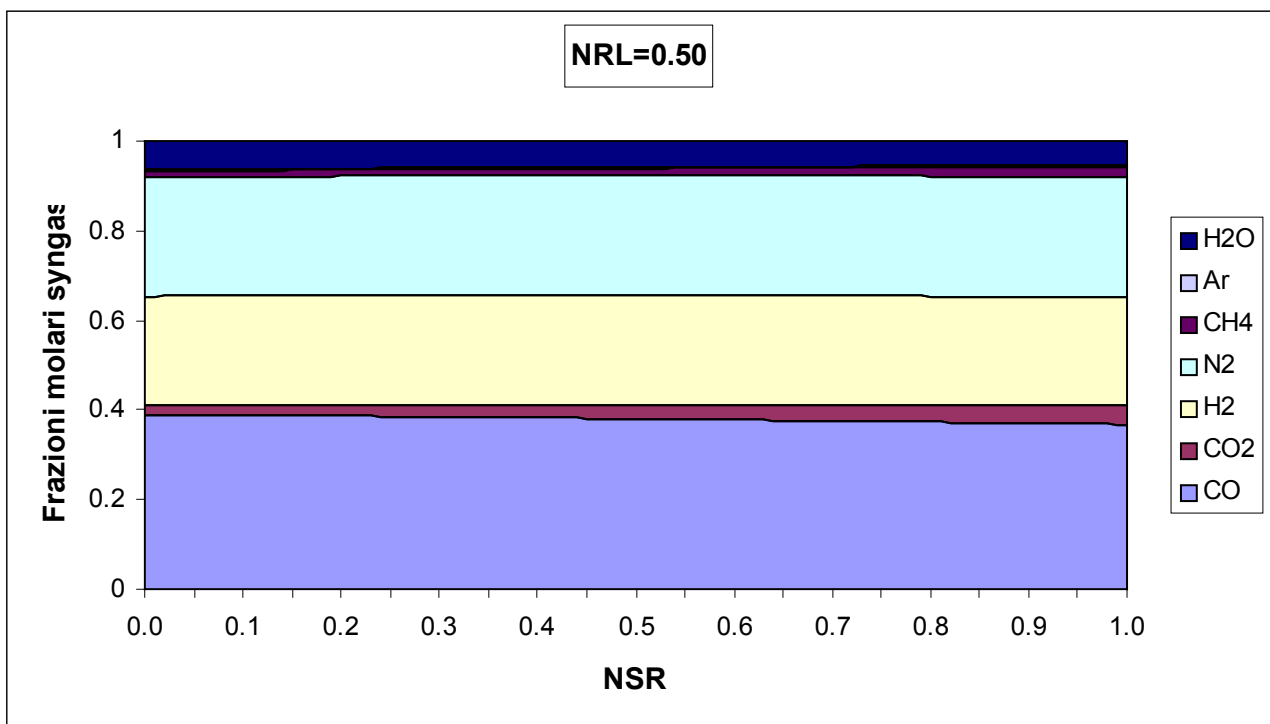


Figura 4.15- Frazioni molari del syngas in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 0.50.

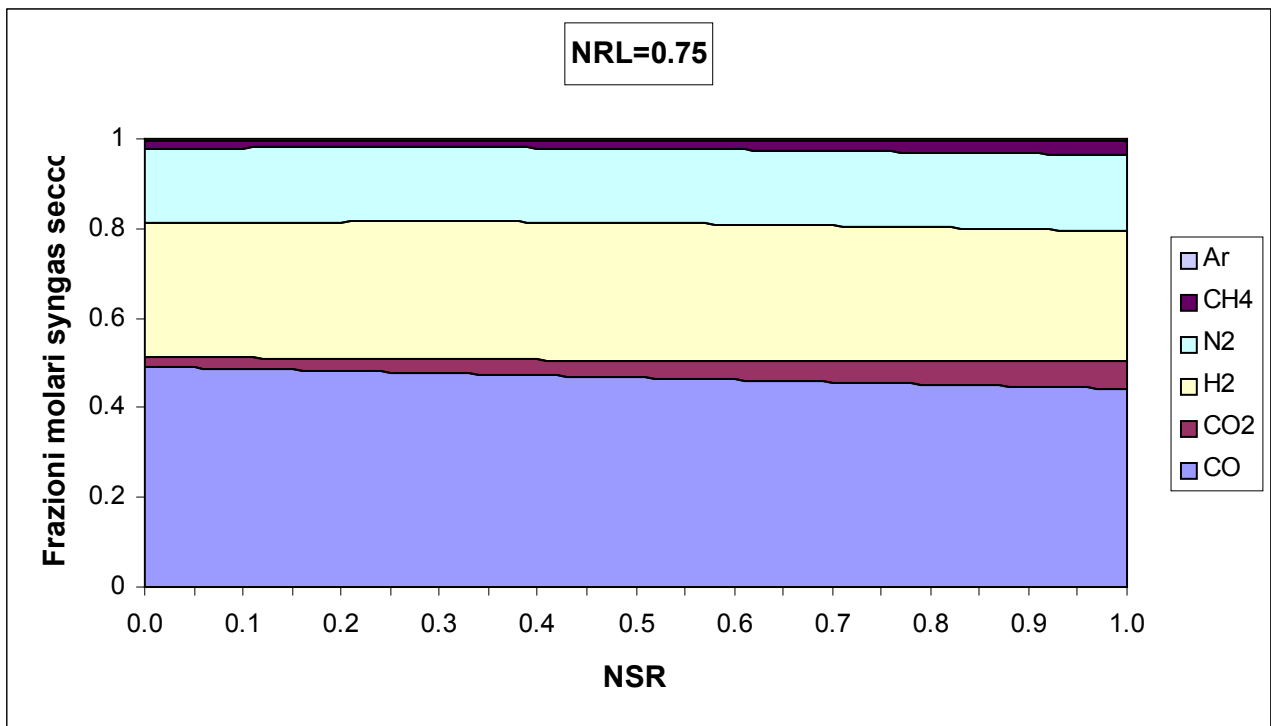


Figura 4.16- Frazioni molari del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 0.75.

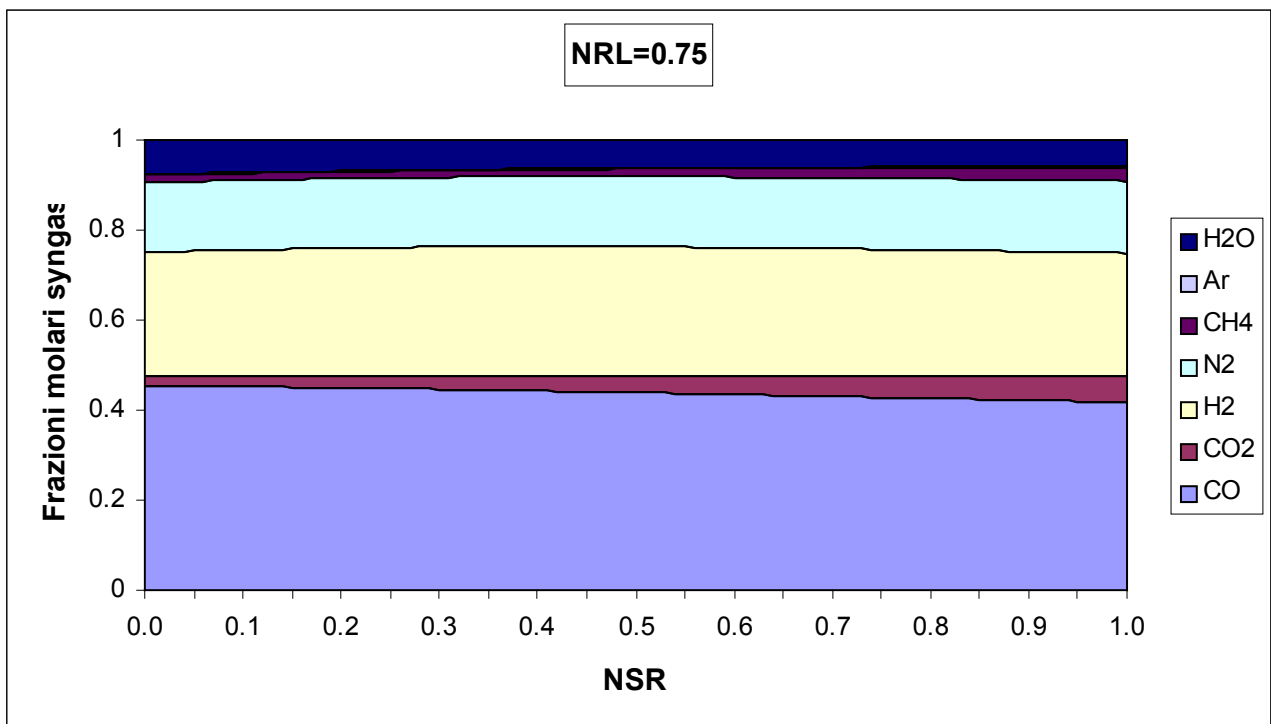


Figura 4.17- Frazioni molari del syngas in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 0.75.

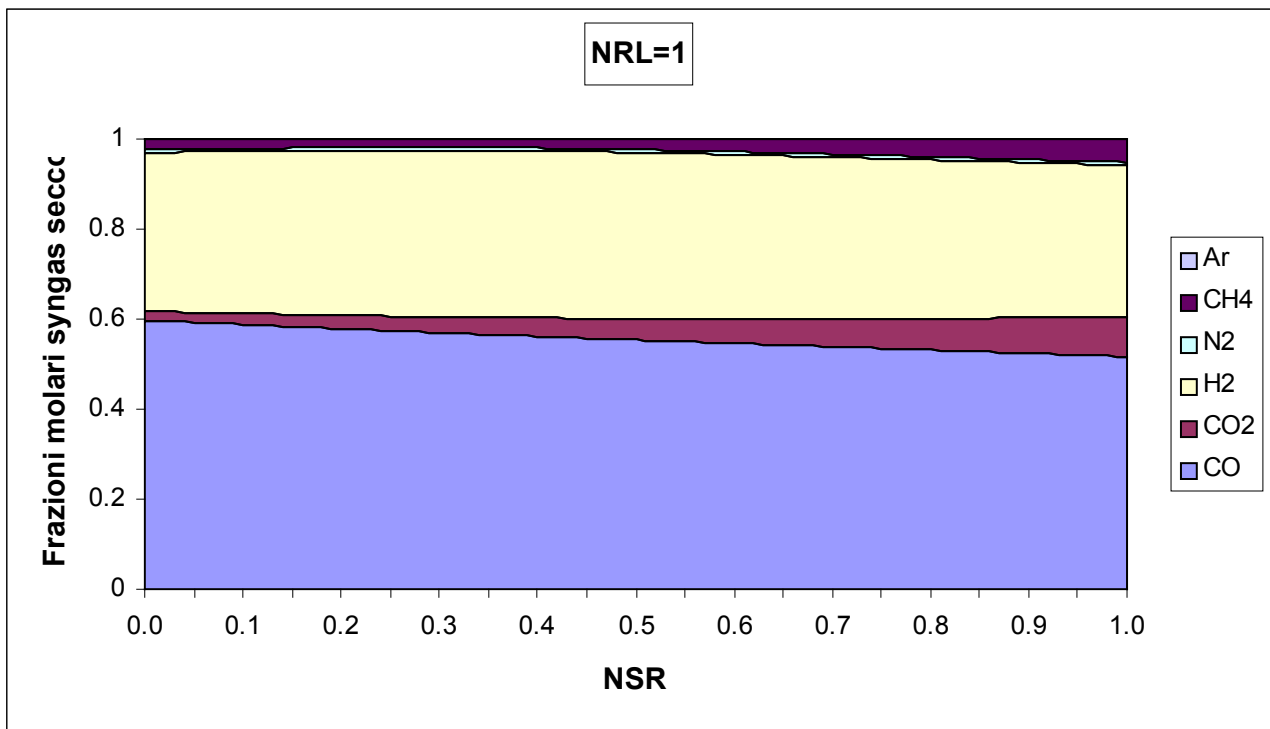


Figura 4.18- Frazioni molari del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 1.

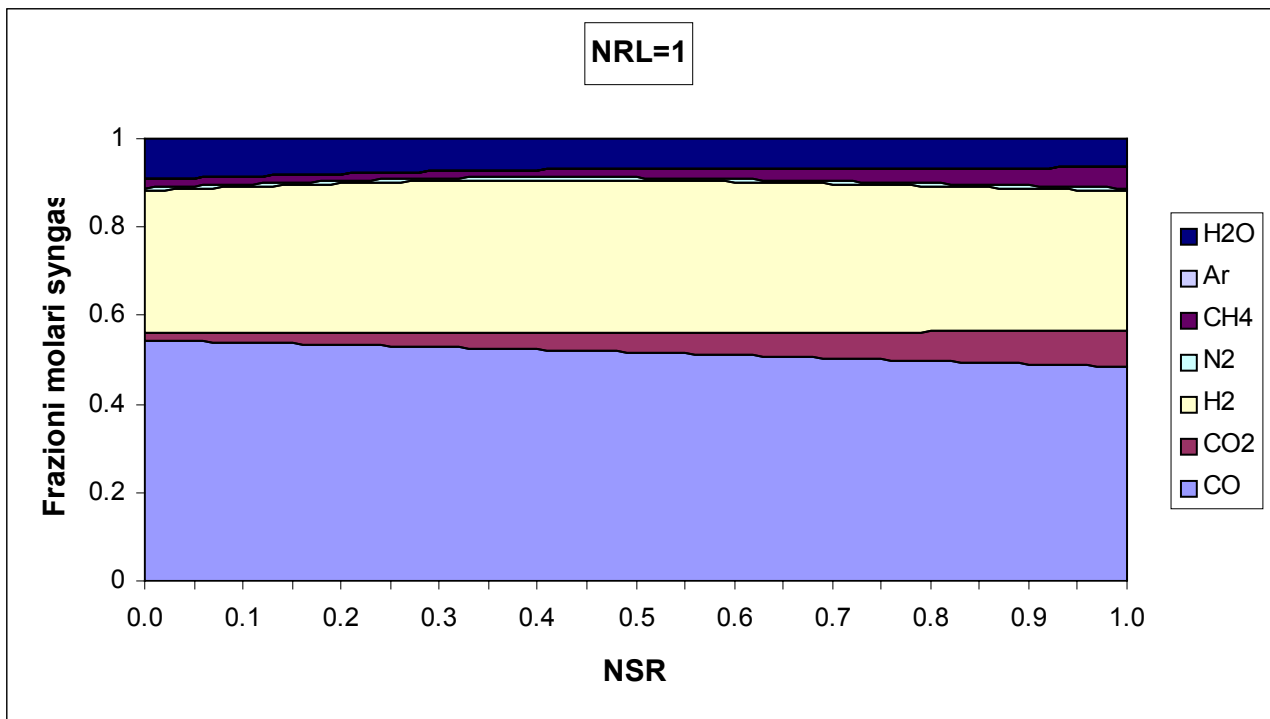


Figura 4.19- Frazioni molari del syngas in funzione del rapporto massico NSR per un grado di rimozione dell'azoto NRL pari a 1.

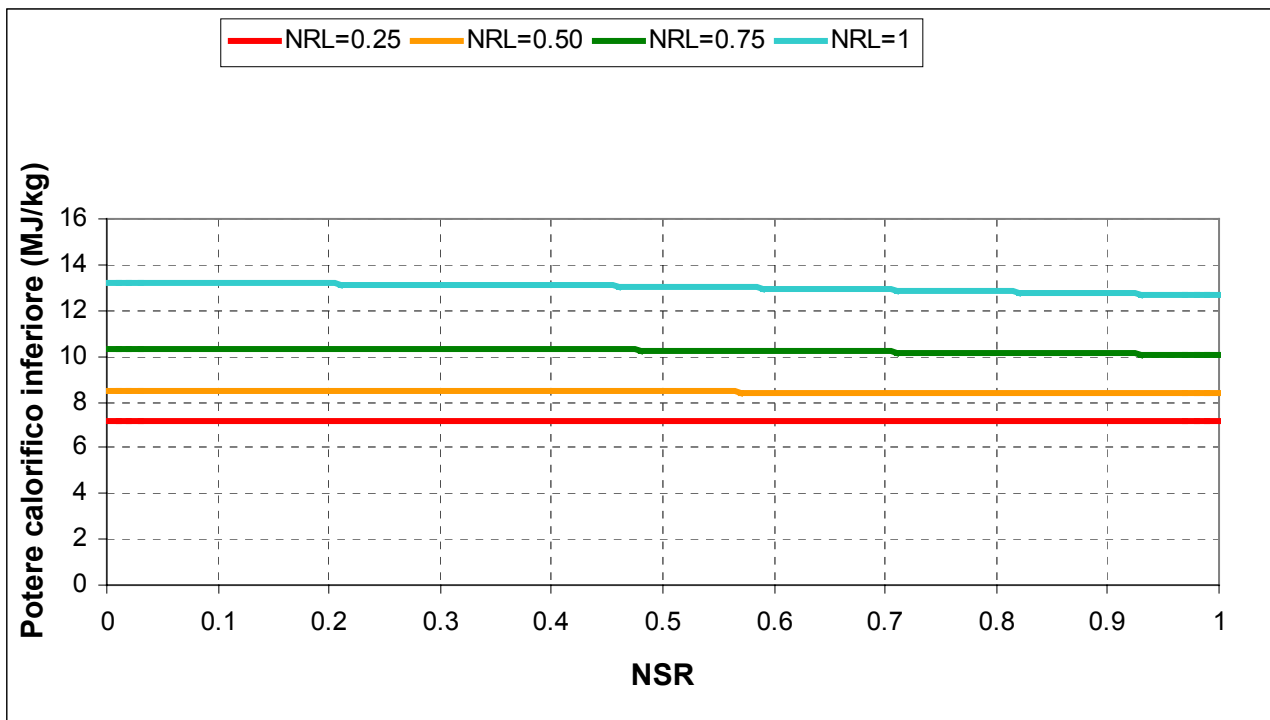


Figura 4.20- Potere calorifico inferiore massico del syngas in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

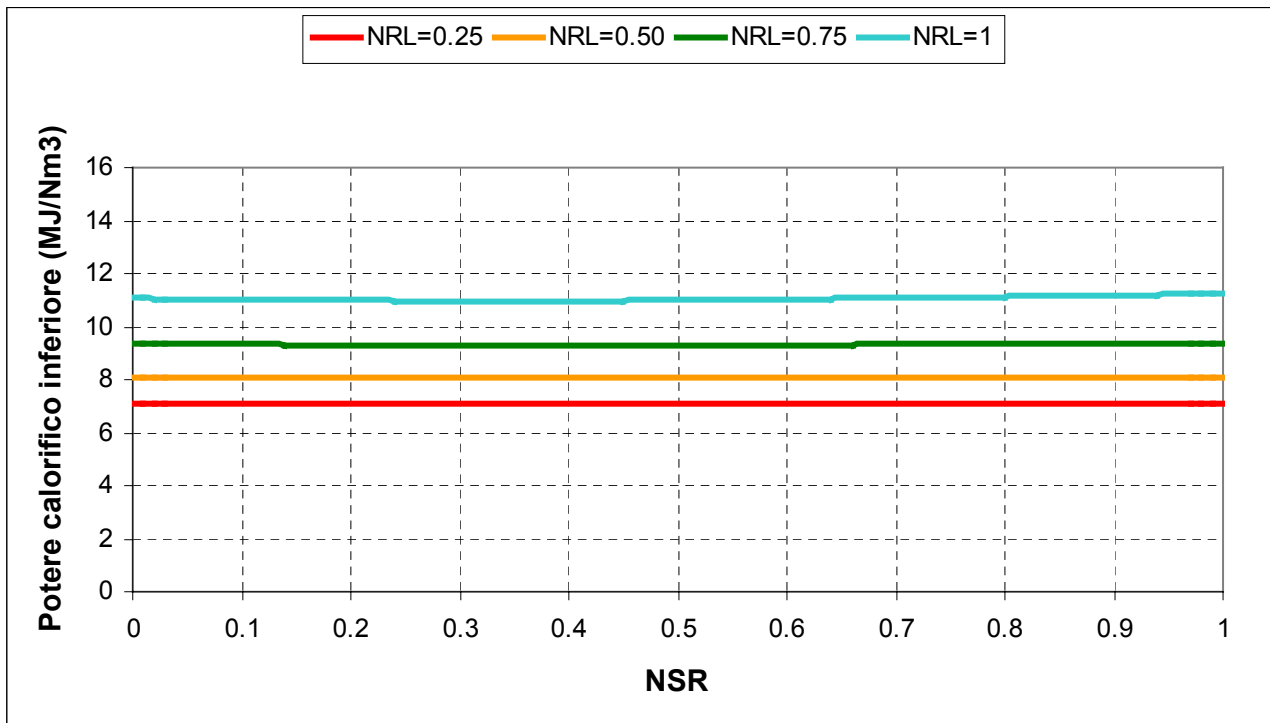


Figura 4.21- Potere calorifico inferiore volumetrico del syngas in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

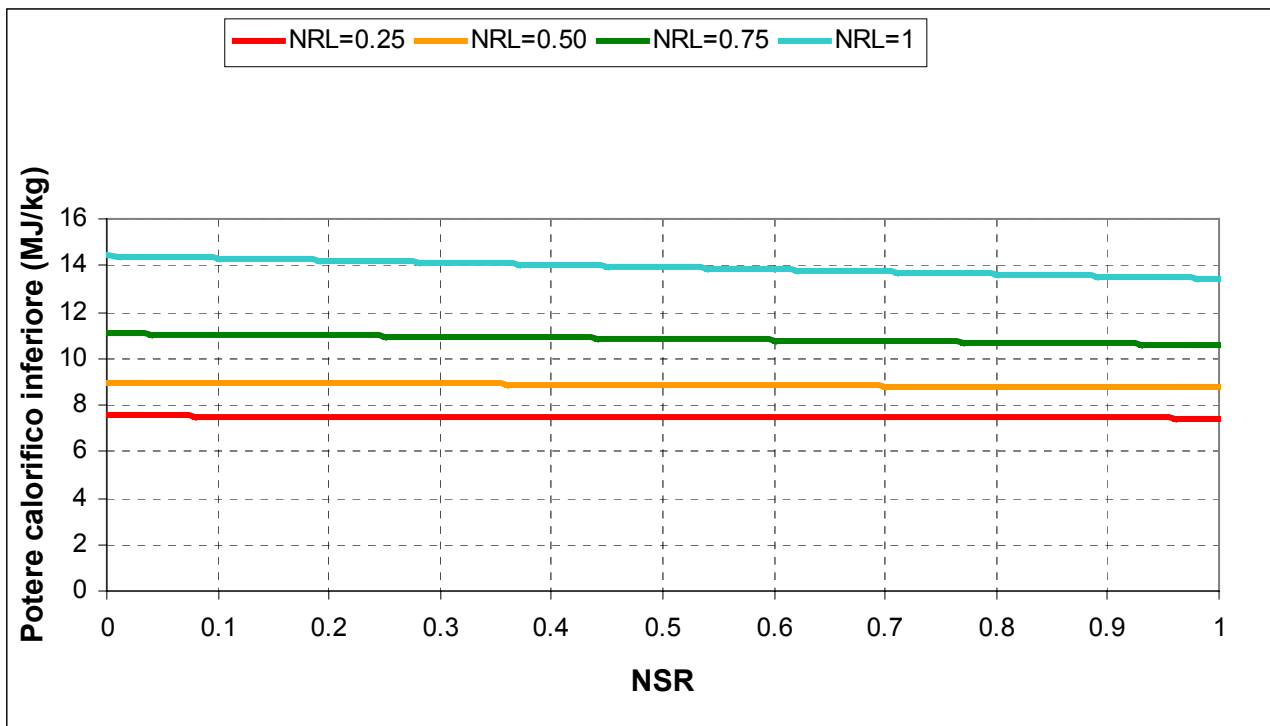


Figura 4.22- Potere calorifico inferiore massico del syngas in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

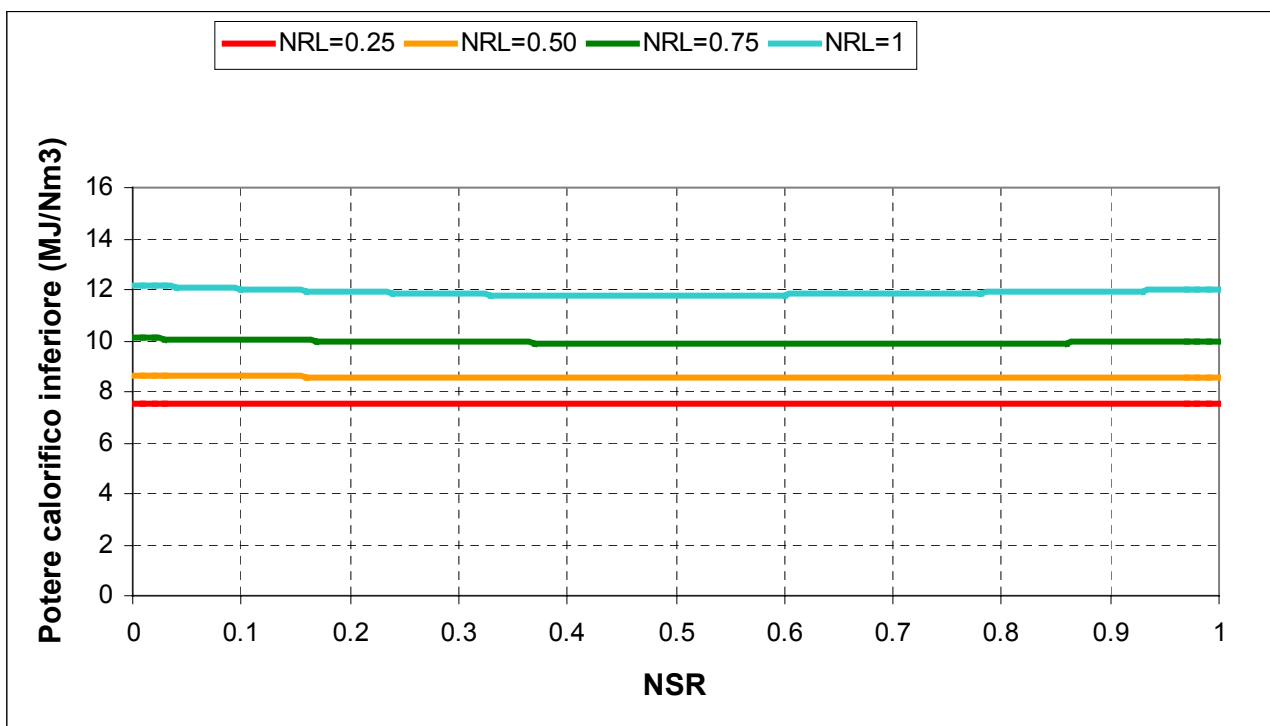


Figura 4.23- Potere calorifico inferiore volumetrico del syngas in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

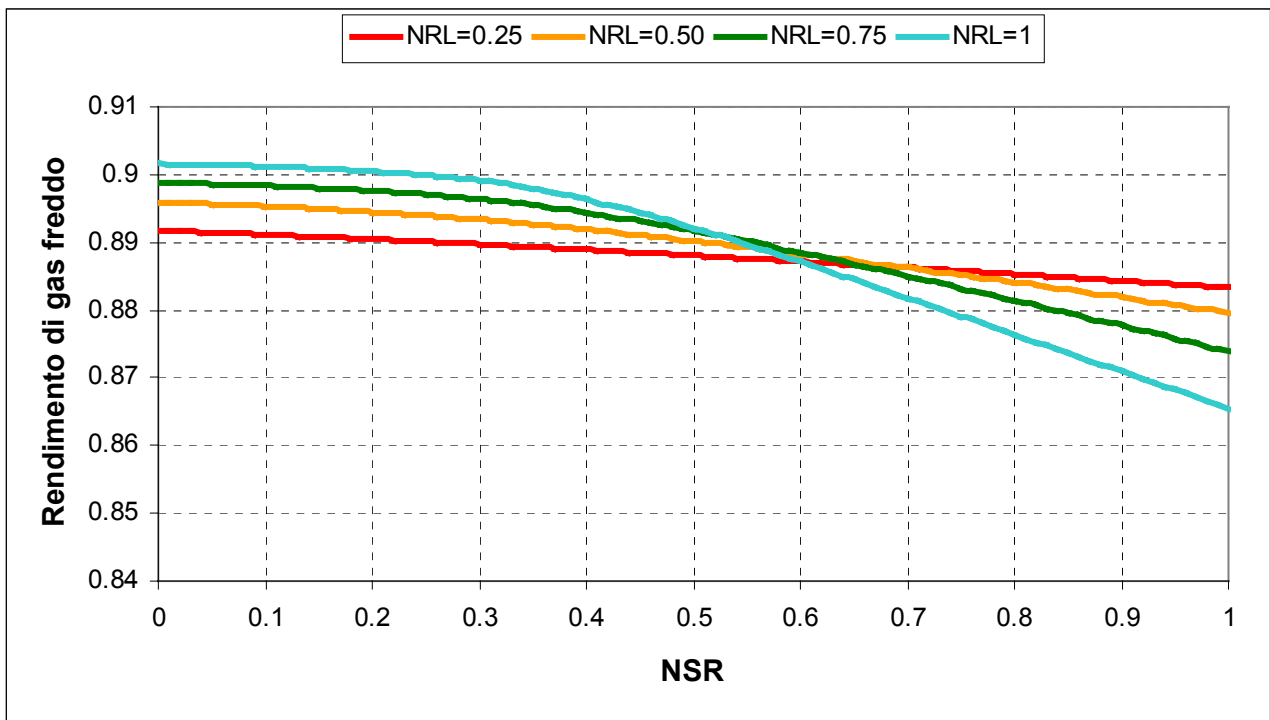


Figura 4.24- Rendimento di gas freddo del gassificatore in funzione del rapporto massico NSR per differenti valori del grado di rimozione dell'azoto NRL.

5. Gassificatore alimentato a CO₂, vapore o syngas ricircolato con totale rimozione dell'azoto (NRL=1)

In questo capitolo vengono confrontate le principali caratteristiche del gassificatore in termini di parametri operativi (temperatura media della sezione di gassificazione e combustione) e prestazioni (rendimento di gas freddo) e le caratteristiche del syngas prodotto (temperatura, potere calorifico inferiore, composizione, rapporto molare H₂/CO, ..) per le tre differenti condizioni operative considerate in sostituzione dell'azoto rimosso: introduzione di CO₂, introduzione di vapore e ricircolo di syngas. Viene analizzato solamente il caso di completa rimozione dell'azoto (NRL=1). Le figure da 5.1 a 5.5 mostrano la temperatura media della sezione di gassificazione-combustione e del syngas prodotto, il potere calorifico massico del syngas (sul tal quale e sul secco), il rendimento di gas freddo del gassificatore e il Rapporto molare H₂/CO in funzione del rapporto massico NSR tra l'agente diluente introdotto e l'azoto rimosso. In particolare le prestazioni mostrate in figura sono state valutate con valori di NSR da 0 (nessuna sostituzione dell'azoto rimosso) a 1 (completa sostituzione con un altro diluente dell'azoto rimosso).

Come è emerso già dai capitoli precedenti quando il gassificatore è alimentato con solo ossigeno, senza introduzione di CO₂, vapore o syngas ricircolato, la portata massica di syngas in uscita è circa la metà della portata di syngas prodotta nel caso di gassificatore alimentato con aria (esattamente il 48.5%). Alimentando il gassificatore con CO₂ o vapore la portata di syngas in uscita cresce con NSR e per NSR=1 raggiunge il valore calcolato per il gassificatore alimentato ad aria. Al contrario nessuna variazione nella portata di syngas disponibile si riscontra per il gassificatore alimentato a syngas ricircolato, in quanto la portata di syngas aumenta solamente all'interno del reattore.

La figura 5.1 mostra la temperatura media della sezione di gassificazione e combustione in funzione del rapporto massico NSR. Come già osservato l'utilizzo di ossigeno puro senza alcuna introduzione di un agente diluente (NSR=0) genera temperature troppo elevate (superiori a 1300 °C) che confermano la necessità di introdurre un agente diluente. La figura 5.1 mostra che vapore, biossido di carbonio e syngas ricircolato svolgono meglio la funzione moderatrice della temperatura rispetto all'azoto dell'aria. Infatti nel caso di completa sostituzione dell'azoto rimosso (NSR=1) il loro utilizzo riduce la temperatura media della sezione di gassificazione e combustione e pertanto il regime termico del gassificatore può essere ottenuto con un valore di NSR inferiore a uno e quindi con minor diluizione. Per ottenere la temperatura media calcolata per il gassificatore alimentato con aria (circa 740 °C) NSR deve essere pari a 0.86 alimentando il gassificatore con il vapore e a 0.70 se l'alimentazione avviene con il syngas ricircolato o con CO₂.

La figura 5.1 mostra anche la temperatura del syngas in uscita in funzione del rapporto massico NSR. La differenza tra la temperatura media della sezione di gassificazione e combustione e la temperatura del syngas in uscita rappresenta la riduzione di temperatura subita dal syngas durante il processo di scambio termico tra il syngas e il carbone (o le specie chimiche componenti o derivate dalla sua decomposizione) nelle differenti zone del reattore. A dispetto di una elevata temperatura media della sezione di gassificazione e combustione con bassi valori di NSR, la temperatura del syngas in uscita è solamente 100-200 °C superiore alla temperatura di riferimento (gassificatore alimentato ad aria) per la minore portata di syngas che è deputata a preriscaldare una portata di

carbone che è invece mantenuta costante. I valori più elevati di temperatura in uscita del syngas si ottengono introducendo vapore per la sua elevata capacità termica.

La figura 5.2 mostra il potere calorifico massico del syngas in funzione del rapporto massico NSR. Come era emerso già nelle figure 2.25 e 3.13, quando il gassificatore è alimentato da vapore acqueo o biossido di carbonio, l'incremento di NSR comporta una riduzione del potere calorifico per la maggiore diluizione del syngas. A partire da un potere calorifico di circa 13.2 MJ/kg (gassificatore alimentato con solo ossigeno), l'introduzione di vapore riduce il potere calorifico fino a 5.9 MJ/kg per NSR=1. Valori leggermente più elevati (circa 6.3 MJ/kg per NSR=1) si ottengono sostituendo l'azoto con CO₂. Al contrario il ricircolo del syngas permette di raggiungere elevati valori del potere calorifico anche aumentando NSR (circa 12.7 MJ/kg per NSR=1) per la minore presenza di diluente (Cfr. fig. 4.20). Infatti ricircolando una frazione del syngas prodotto, insieme con CO₂ e vapore viene ricircolata anche una quantità significativa di CO ed idrogeno aumentando il potere calorifico rispetto al gassificatore alimentato con CO₂ e vapore.

La figura 5.3 mostra il potere calorifico massico del syngas secco in funzione del rapporto massico NSR. L'assenza di diluizione con vapore acqueo comporta un aumento del potere calorifico, e, come già emerso nei precedenti capitoli, questo incremento risulta abbastanza contenuto, e sostanzialmente non influenzato da NSR, nel caso di gassificatore alimentato con CO₂ o syngas, mentre risulta molto marcato e crescente con NSR nel caso di gassificatore alimentato con vapore d'acqua. Pertanto considerando syngas secco il potere calorifico inferiore nel caso di introduzione di vapore (circa 9.8 MJ/kg per NSR=1) risulta essere notevolmente superiore a quello del caso di introduzione di CO₂ (circa 6.8 MJ/kg per NSR=1)

La figura 5.4 mostra il rendimento di gas freddo del gassificatore in funzione del rapporto massico NSR. Alimentando il gassificatore con syngas ricircolato e con vapore il rendimento di gas freddo decresce con NSR, rispettivamente anche di circa 4-6 punti rispetto al rendimento di gas freddo del gassificatore alimentato a puro ossigeno. Nel caso di ricircolo di syngas essendo la massa di syngas disponibile in uscita costante la riduzione del rendimento di gas freddo è semplicemente dovuta alla leggera riduzione del potere calorifico massico mostrata in figura 5.2. Introducendo vapore invece l'effetto dovuto alla crescita della portata di syngas prodotto con NSR non è sufficiente a pareggiare l'effetto negativo dato dalla riduzione del potere calorifico e pertanto globalmente il rendimento di gas freddo si riduce. Al contrario, nel caso di alimentazione con CO₂, grazie al maggiore potere calorifico (in funzione di NSR, tra 0.1 e 0.4 MJ/kg rispetto al caso di alimentazione con vapore) l'effetto positivo dell'aumento di portata prevale sino a NSR=0.5, con la presenza di un massimo, e poi si ha una riduzione dei valori del rendimento di gas freddo che si mantiene comunque superiore a quello del gassificatore alimentato ad aria (88.5%) qualunque valore di NSR si consideri. Invece nel caso di utilizzo di vapore o di syngas ricircolato il rendimento di gas freddo è superiore al rendimento di un impianto alimentato ad aria solamente per NSR inferiori rispettivamente a 0.22 e 0.63. Nel caso di completa sostituzione dell'azoto rimosso (NSR=1) il rendimento di gas freddo del gassificatore è circa pari al 90% con alimentazione a CO₂ e leggermente superiore a 84% e 86% con vapore e syngas ricircolato.

La figura 5.5 mostra il rapporto molare H₂/CO in funzione del rapporto massico NSR. Un gassificatore a letto fisso alimentato ad aria è caratterizzato tipicamente da un rapporto molare H₂/CO è attorno a 0.6, valore che viene mantenuto pressoché costante con il ricircolo del syngas, mentre l'introduzione di CO₂ provoca una riduzione del rapporto fino a valori inferiori a 0.5 (0.44

per $NSR=1$) e al contrario l'introduzione di vapore acqueo, favorendo la reazione di shift conversion del CO, incrementa notevolmente il rapporto che supera 3.5 (3.63 per $NSR=1$).

L'utilizzo di ossigeno invece che di aria influenza gli equilibri chimici nella sezione di gassificazione e combustione e perciò la composizione del syngas. Le figure da 5.6 a 5.8 mostrano la composizione del syngas in funzione del rapporto di sostituzione dell'azoto NSR rispettivamente per CO_2 , vapore e syngas ricircolato.

Alimentando il gassificatore con ossigeno puro e con $NSR=0$ il syngas prodotto è composto principalmente da CO (54.4%) e idrogeno (32.1%), con minori quantità di vapore (9.0%), metano (1.9%), CO_2 (1.8%), azoto presente nel carbone (0.6%) e H_2S (0.2%).

La figura 5.6 mostra che nel caso di alimentazione con CO_2 all'aumentare di NSR si riducono le frazioni molari di CO e soprattutto idrogeno con conseguente riduzione del potere calorifico. Quando l'azoto è completamente sostituito da CO_2 ($NSR=1$) il syngas è principalmente composto da CO (39.9%), CO_2 (30.4%) and H_2 (17.7%), mentre il metano si mantiene circa pari all'1.8%.

La figura 5.7 mostra come l'introduzione di vapore favorisca la gassificazione e la reazione di shift conversion aumentando la produzione di CO_2 e riducendo la frazione molare di CO. Globalmente la frazione molare dell'idrogeno si mantiene abbastanza costante sopra il 32% (con un massimo di attorno al 34% per $NSR=0.4$) perché all'effetto benefico dato dalla reazione di shift conversion del CO si contrappone la diluizione con vapore. Quando la sostituzione dell'azoto rimosso è completa ($NSR=1$) il syngas è principalmente composto da vapore acqueo (40.6%) e idrogeno (31.7%). Le frazioni molari di monossido di carbonio e biossido di carbonio sono pari solamente all'8.6% e al 17.7%, mentre il metano si attesta sull'1%.

La figura 5.8 mostra come all'aumentare del rapporto NSR in un gassificatore alimentato da syngas ricircolato si abbia solamente una piccola modifica della composizione del syngas in uscita dal gassificatore. In particolare l'aumento di NSR accresce le frazioni molari di CO_2 e CH_4 e riduce leggermente sia la frazione molare del CO che del vapore, mentre il contenuto di idrogeno mostra un massimo per $NSR=0.4$. Questa piccola variazione nella composizione del syngas causa la leggera riduzione del potere calorifico con NSR mostrata nella figura 5.2. Quando la sostituzione dell'azoto rimosso è completa ($NSR=1$) il syngas è principalmente composto da CO (48.2%) e idrogeno (31.5%), con ridotti contenuti di CO_2 (8.2%), vapore d'acqua (6.4%) e metano (4.8%).

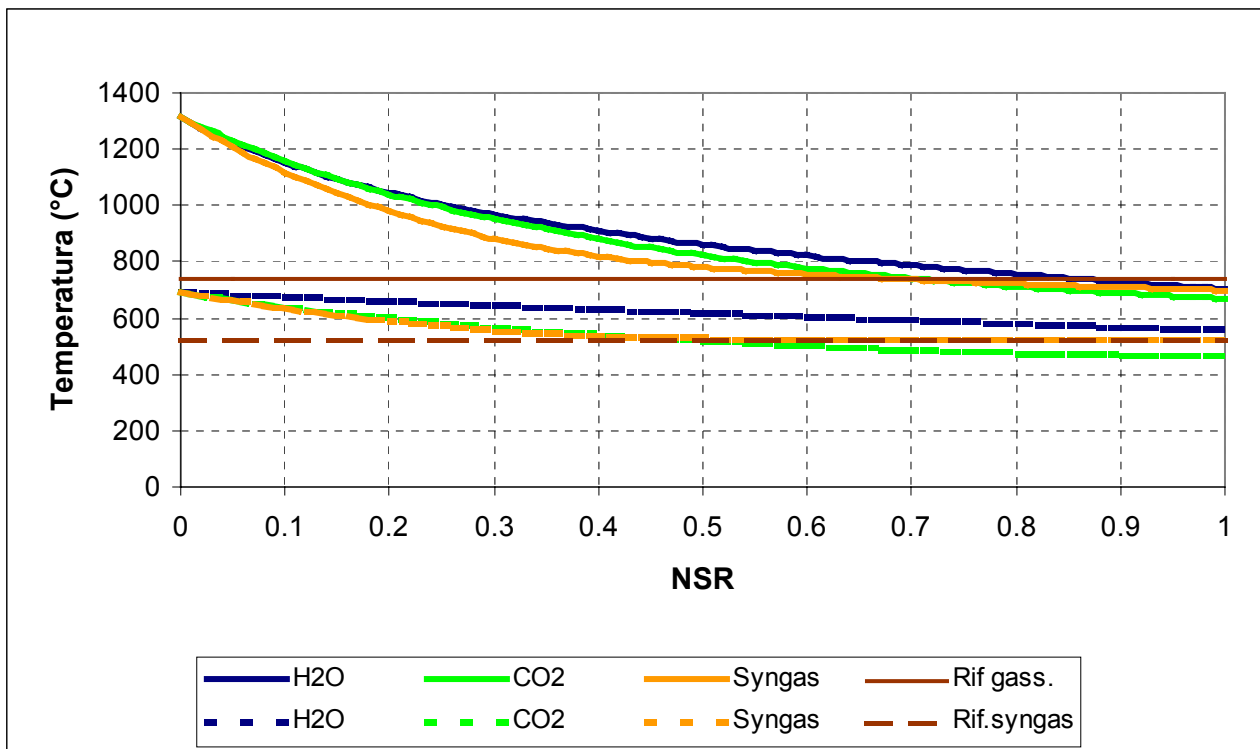


Figura 5.1- Temperatura della sezione di gassificazione e del syngas prodotto in funzione del rapporto NSR

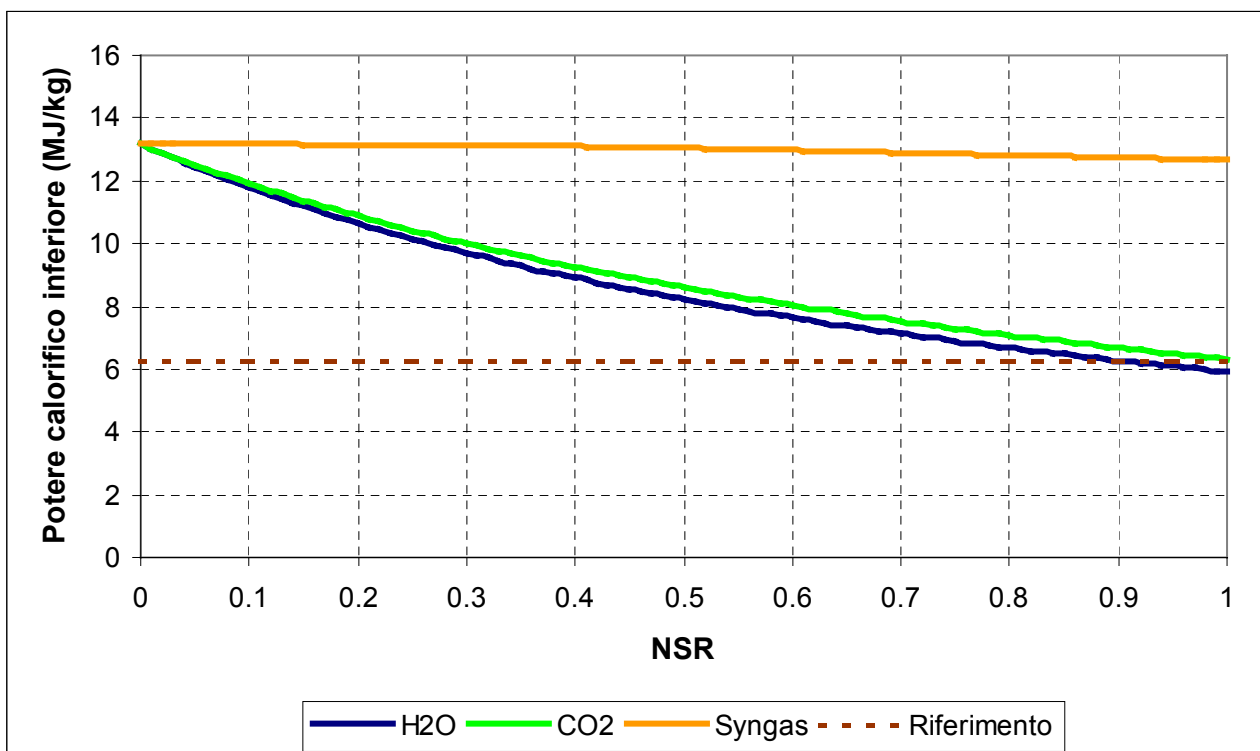


Figura 5.2- Potere calorifico inferiore del syngas in funzione del rapporto NSR.

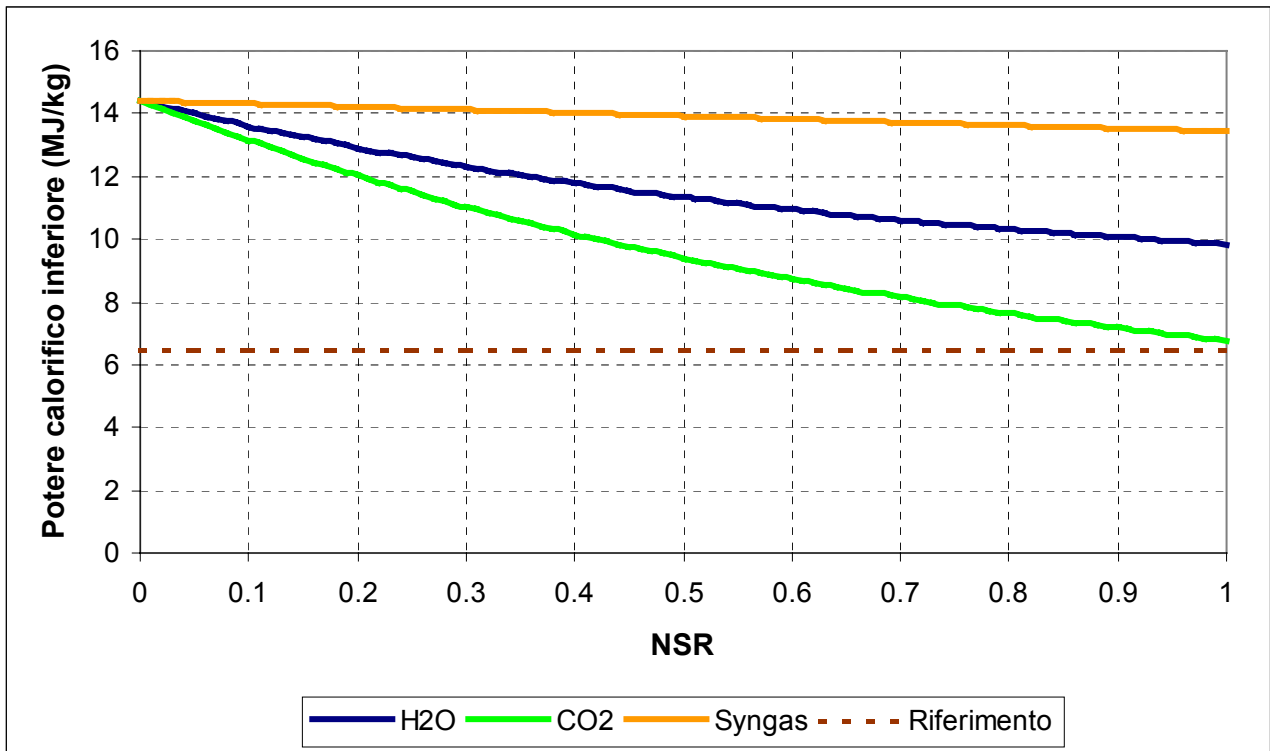


Figura 5.3- Potere calorifico inferiore del syngas secco in funzione del rapporto NSR.

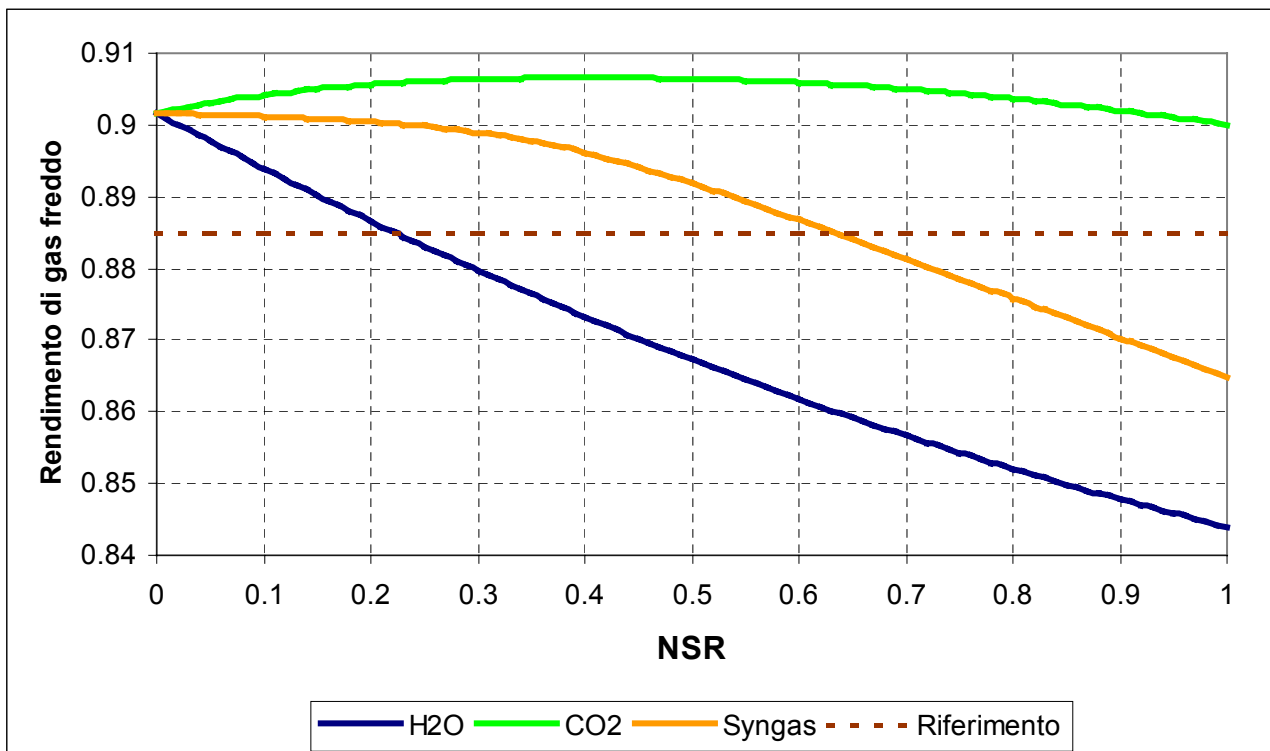


Figura 5.4- Rendimento di gas freddo in funzione del rapporto NSR

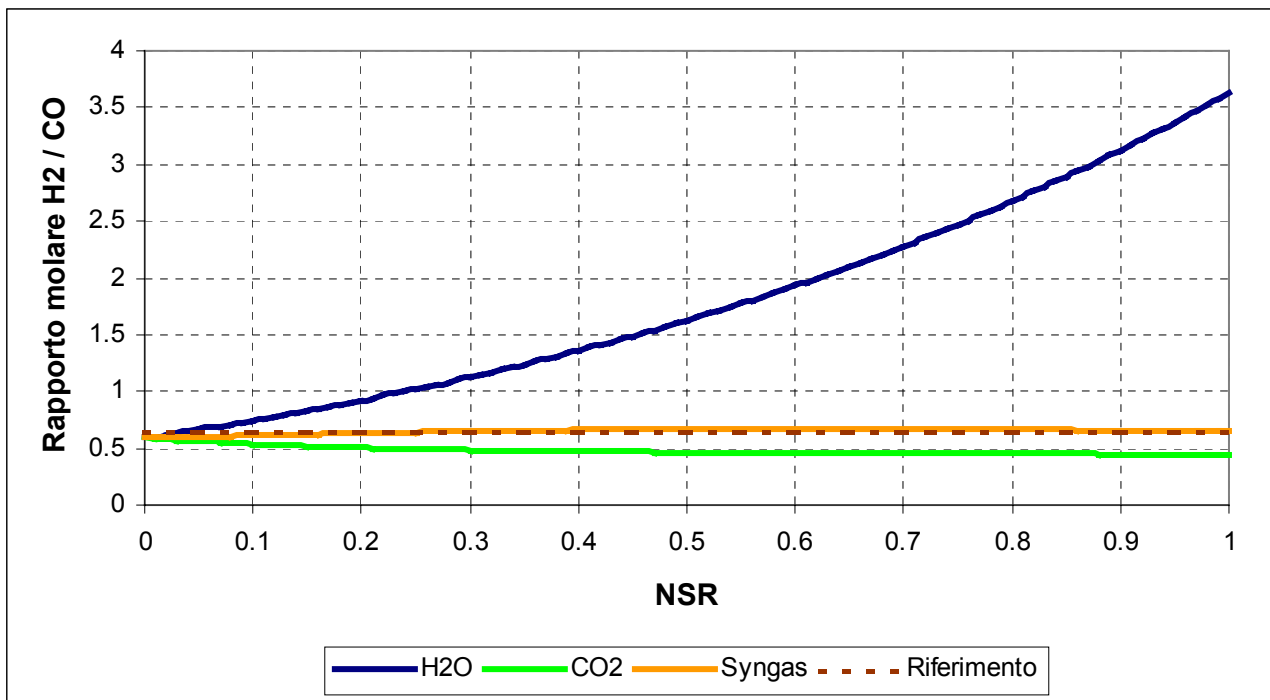


Figura 5.5- Rapporto molare H₂/CO in funzione del rapporto NSR

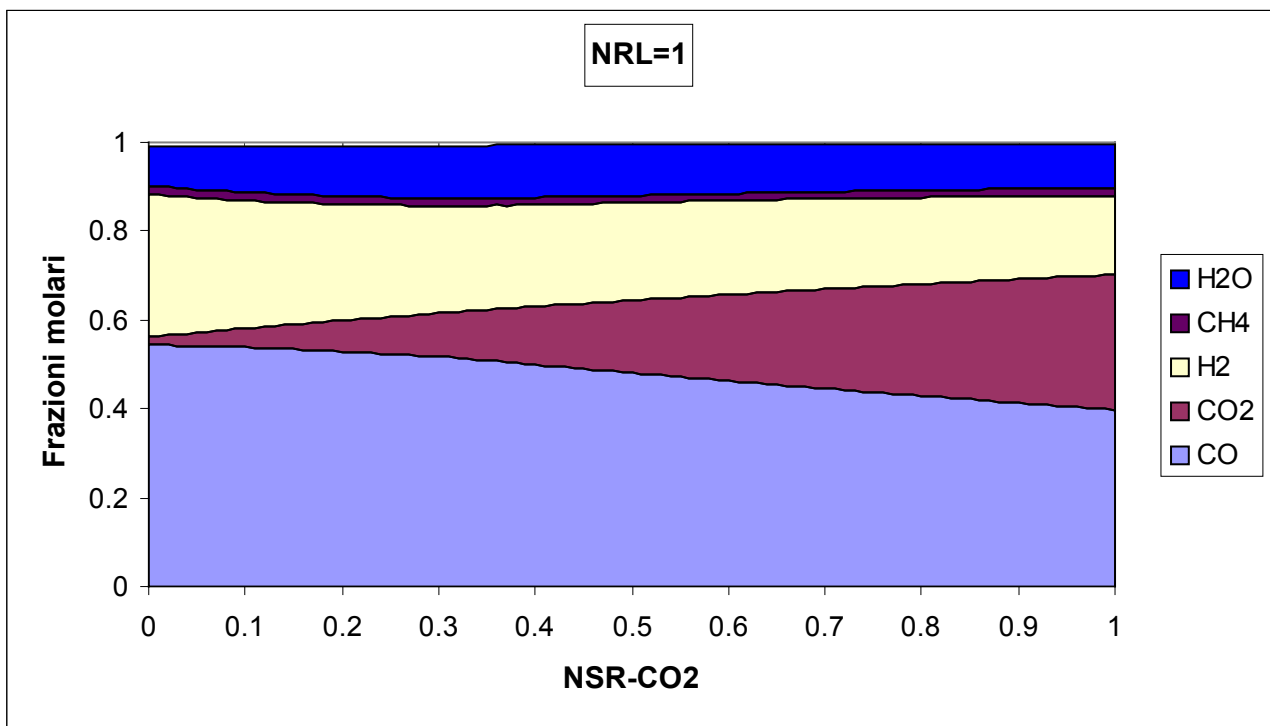


Figura 5.6- Frazioni molari del syngas in uscita in funzione del rapporto NSR con azoto sostituito da CO₂.

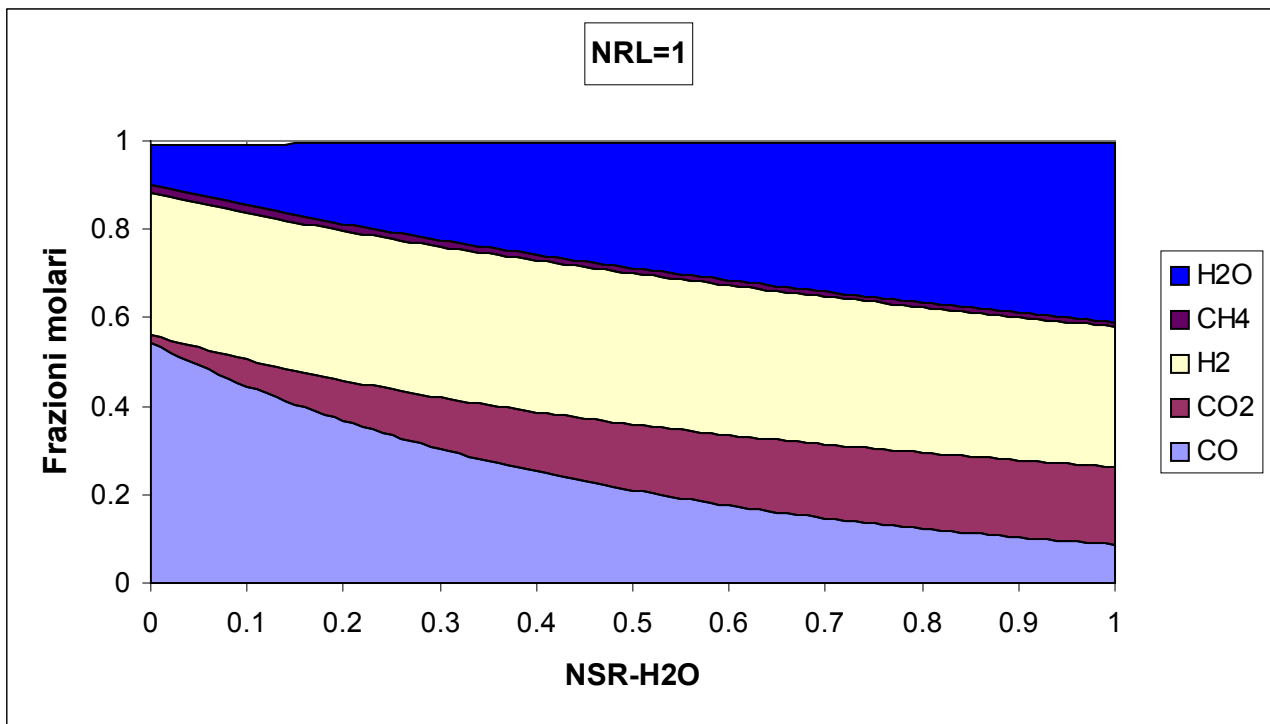


Figura 5.7- Frazioni molari del syngas in uscita in funzione del rapporto NSR con azoto sostituito da H₂O.

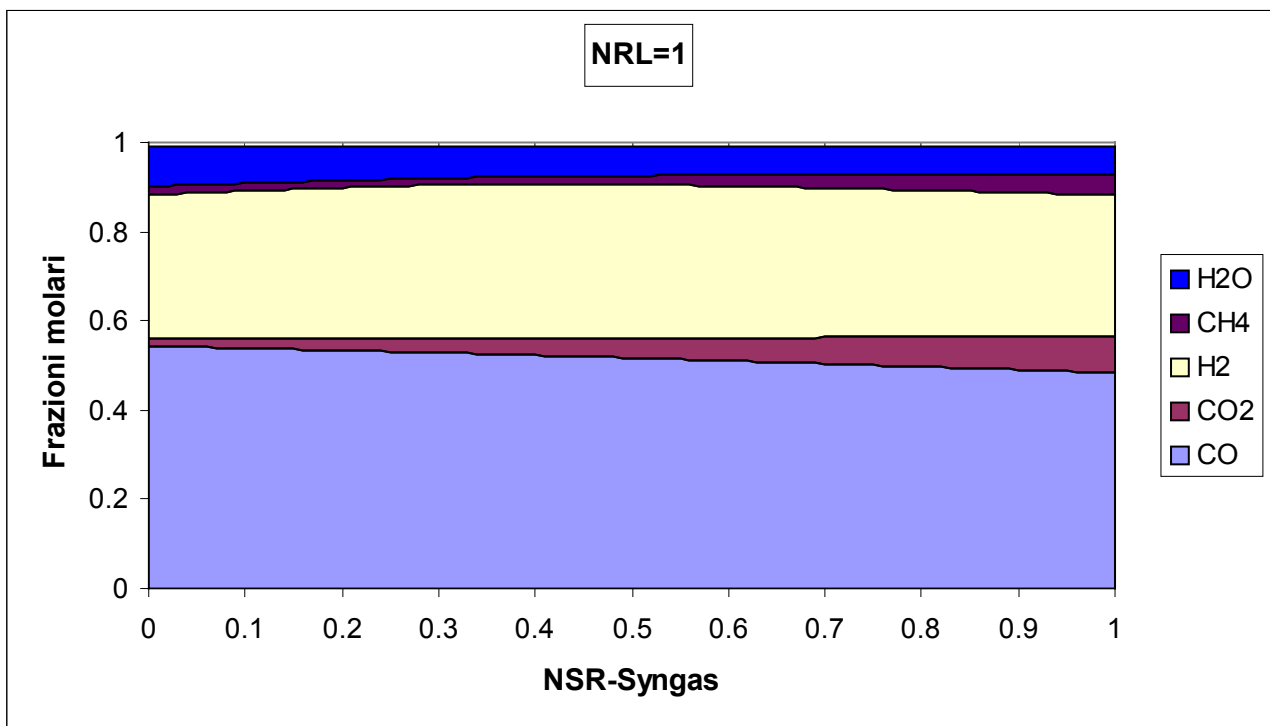


Figura 5.8- Frazioni molari del syngas in uscita in funzione del rapporto NSR con azoto sostituito da syngas ricircolato.

Conclusioni

In questa relazione tecnica vengono valutate le prestazioni di un gassificatore alimentato ad ossigeno (od ad aria arricchita in ossigeno) nel quale la funzione moderatrice della temperatura che nei gassificatori ad aria è svolta dall'azoto viene svolta da una portata di CO₂, vapore d'acqua o syngas ricircolato. Le prestazioni del gassificatore sono calcolate attraverso un modello di simulazione sviluppato nel Dipartimento di Ingegneria Meccanica attraverso il codice commerciale Aspen Plus®, che è stato adattato allo studio dei processi di gassificazione in impianti alimentati con ossigeno o aria arricchita in ossigeno e sostituzione dell'azoto rimosso con vapore, CO₂ o syngas ricircolato. Il modello di simulazione fornisce un'accurata valutazione delle proprietà chimiche e fisiche dei processi all'interno del gassificatore e degli scambi termici tra il carbone e il syngas fluente dal fondo del reattore. Il modello fornisce inoltre una valutazione delle proprietà termodinamiche del syngas e i bilanci di energia e di massa del gassificatore, imponendo le principali caratteristiche dei flussi in ingresso e i parametri operativi.

Il vapore, il biossido di carbonio e anche il syngas ricircolato si sono dimostrati migliori agenti moderatori rispetto all'azoto in quanto un loro utilizzo riduce, a parità di portata introdotta, la temperatura media della sezione di gassificazione. Pertanto nell'ipotesi di mantenere all'interno del gassificatore un regime termico analogo a quello calcolato per i gassificatori alimentati con aria è necessaria l'introduzione di una minore portata di agente moderatore della temperatura con conseguente aumento del potere calorifico inferiore del gas combustibile prodotto.

Effettuando invece un'analisi parametrica in funzione della portata di agente moderatore della temperatura introdotta si evince come, rispetto all'alimentazione con ossigeno puro (NSR=0), l'introduzione di CO₂ o vapore causi una riduzione delle frazioni molari di CO e H₂ riducendo il potere calorifico del syngas e nello stesso tempo accresca la portata massica di syngas prodotta. Al contrario il ricircolo del syngas provoca solamente una leggera modifica della composizione del syngas rispetto al caso di alimentazione con ossigeno puro e non influenza in maniera marcata il potere calorifico del syngas. Tuttavia il maggior potere calorifico ottenuto con il ricircolo è accompagnato dalla riduzione di portata di syngas disponibile all'uscita, cosicché i maggiori rendimenti di gas freddo si hanno alimentando il gassificatore con CO₂, che appare pertanto essere la migliore soluzione da un punto di vista energetico. Tuttavia l'introduzione di CO₂ introduce delle complicanze impiantistiche e dei consumi energetici dovuti alla necessità di alimentare la CO₂ al gassificatore.

Nel caso che il processo di gassificazione sia invece orientato alla produzione di idrogeno è importante notare come l'utilizzo di vapore, biossido di carbonio e syngas ricircolato produca un syngas con un contenuto di azoto molto ridotto facilitando pertanto la cattura di CO₂. D'altra parte, l'alimentazione del gassificatore con biossido di carbonio determina la produzione di un syngas ricco in CO e CO₂, ma povero in H₂, ostacolando la produzione di idrogeno. In questo caso la soluzione migliore appare la diluizione con vapore che produce un syngas povero in CO₂ e caratterizzato da un rapporto molare H₂/CO molto elevato (uguale a 2-3 circa 5 volte superiore rispetto ai valori tipici dei gassificatori alimentati ad aria). Invece con il ricircolo di una frazione del syngas prodotto, il syngas presenta delle caratteristiche intermedie tra le due mostrate, con una elevata frazione molare dell'idrogeno e un rapporto molare H₂/CO pari a circa 0.6.

Bibliografia

- [1] Cau G., Cocco D., Tola V., Computer simulation and performance evaluation of fixed-bed coal gasifiers, *proc. Second International Conference on Clean Coal Technologies for Our Future, Castiadas, Sardinia, Italy*, 10-12 May 2005.
- [2] Cau G., Tola V., Process analysis and performance evaluation of updraft coal gasifiers, *proc. Third International Conference on Clean Coal Technologies for Our Future, Cagliari, Sardinia, Italy*, 17-19 May 2007.
- [3] Yoon H., Wei J., Denn M. M., A model for moving bed coal gasification reactors, *AIChE J.*, 24, 5, 885-903, 1978.
- [4] Caram H.S., Fuentes C., Simplified model for a countercurrent char gasifier, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21, 464-472, 1982.
- [5] Gobel B., Henriksen U., Kvist Jensen T., Qvale B., Houbak N., The development of a computer model for a fixed bed gasifier and its use for optimisation and control, *Biosource Technology*, 98 (2007) 2043-2052.
- [6] Yoon H., Wei J., Denn M. M., Feasible Operating Regions for Moving Bed Coal Gasification Reactors. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol.18, No2, pp.306-312,1979.