



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Produzione di idrogeno mediante simultanea decarbonatazione e
steam reforming del syngas grezzo

Luca Di Felice, Pier Ugo Foscolo



UNIVERSITA' DELL'AQUILA

Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali

Report RdS/2010/46

PRODUZIONE DI IDROGENO MEDIANTE SIMULTANEA DECARBONATAZIONE E STEAM
REFORMING DEL SYNGAS GREZZO

Luca Di Felice, Pier Ugo Foscolo (Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali –
Università dell'Aquila)

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Centrali elettriche per la coproduzione di energia elettrica e idrogeno

Responsabile Tema: Antonio Calabrò, ENEA



UNIVERSITA' DELL'AQUILA

Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali

Produzione di idrogeno

mediante simultanea decarbonatazione

e steam reforming del syngas grezzo

Luca Di Felice e Pier Ugo Foscolo

MARZO 2010

Introduzione

La produzione di idrogeno da fonti energetiche fossili o rinnovabili può essere raggiunta purificando il syngas ottenuto dalla loro gassificazione: tale purificazione può avvenire attraverso l'utilizzo di membrane selettive permeabili solo alle piccole molecole di H₂ o per cattura dei componenti del gas contenenti carbonio per mezzo di un appropriato sorbente.

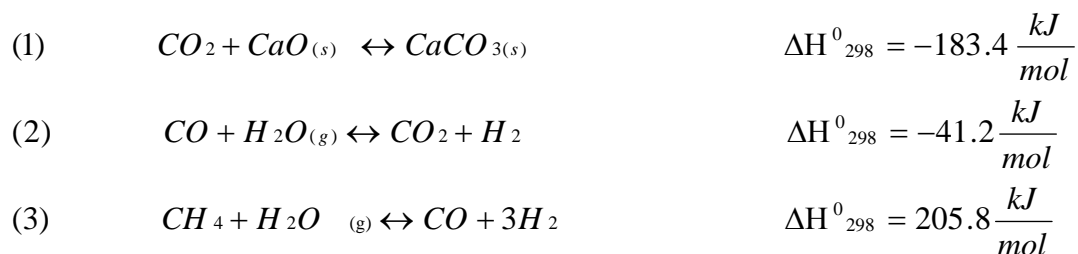
In quest'ambito si colloca la tecnologia ZECOMIX poiché basata su un processo di gassificazione di una fonte energetica solida come il carbone e finalizzata alla produzione di vettori energetici "puliti", quali Potenza e Idrogeno, con "Zero Emissioni di Carbonio"; in particolare, tale tecnologia consiste nell'integrazione di una Sezione Chimica di sintesi dell'idrogeno con una Sezione di Potenza costituita da cicli termodinamici "non convenzionali", poiché basati sulla combustione di H₂.

Nella sezione chimica hanno luogo due macroprocessi: la gassificazione vera e propria con produzione di syngas, e il processo di separazione dell'anidride carbonica da quest'ultimo con simultaneo "steam reforming" degli idrocarburi.

Con la presente relazione si intende studiare nello specifico la sezione di decarbonatazione e calcinazione del sorbente, e l'effetto di un eventuale aumento di pressione sulle reazioni coinvolte.

Studio termodinamico delle reazioni di decarbonatazione e reforming

Il set di reazioni che avvengono nella sezione di decarbonatazione e reforming hanno lo scopo di produrre H₂ e di sequestrare dalla corrente gassosa la CO₂ su sorbente solido a base di ossido di calcio (dolomite calcinata). Le più importanti sono:



L'ossido di magnesio contenuto nella dolomite calcinata non contribuisce direttamente a catturare la CO₂ in quanto il carbonato di magnesio si decompone a temperature più basse rispetto a quelle di esercizio del reattore di decarbonatazione, contribuendo tuttavia a stabilizzare la struttura del sorbente solido in un processo multi ciclico carbonatazione-calcinazione.

Poiché le prime due reazioni sono esotermiche, per realizzare condizioni autotermiche di funzionamento, si combina la reazione endotermica di steam reforming del metano (3) bilanciando così la produzione di energia termica legata al sequestro dell'anidride carbonica e, in misura minore, alla reazione di WGS, con il fabbisogno di energia richiesto dal processo di steam reforming del metano, anch'esso tendente a produrre idrogeno. Tale reazione necessita di catalizzatori al nichel per poter avvenire a valori di temperatura non troppo elevati e con cinetiche industrialmente interessanti.

Il sorbente solido e il catalizzatore a base di nichel rimangono miscelati insieme durante tutto il processo, che si svolge nei due reattori di carbonatazione e calcinazione, operanti a diversi livelli di temperatura e pressione. Per quanto riguarda il calcinatore, si è supposto che esso operi sempre alla temperatura di circa 850-900°C e a pressione ambiente.

Per diminuire il salto di temperatura tra decarbonatore e calcinatore, è possibile agire sulla pressione del primo reattore. Le principali motivazioni alla base di questa scelta sono:

1. Il gas combustibile ricco in idrogeno deve essere alimentato ad una turbina a gas che opera con pressioni in ingresso maggiori o uguali a 6-10 atm;
2. la riduzione del salto di temperatura porta ad una diminuzione dei tempi morti del processo;
3. un regime tendenzialmente isoterma dei due reattori conduce ad una maggiore efficienza dell'intero processo.

Composizione syngas alimentato

Sulla base del report "Specifiche Impianto Zecomix" (redatto ed inviato a Maggio 2006), la composizione utilizzata per il syngas è quella riportata di seguito (Tabella 1):

| SYNGAS | kmol/kmol _{CO2} | frazioni molari |
|------------------------|--------------------------|------------------------|
| Hydrogen | 2.71 | 0.397 |
| Methane | 0.17 | 0.025 |
| Carbon Monoxide | 1.81 | 0.265 |
| Carbon Dioxide | 1 | 0.147 |
| Water | 1.13 | 0.166 |
| somma | 6.82 | 1.000 |

Tabella 1

Nella corrente metano + vapore, il metano ha una frazione molare pari a 0.25. Il rapporto vapore/metano in tale corrente è pertanto pari a 3.

Per quanto riguarda la potenzialità dell'impianto, è posta una specifica sulle correnti entranti di syngas, metano e vapore: le portate devono essere tali che l'energia chimica entrante (considerando i calori standard di combustione) sia di 5 MW termici.

Pianificazione dell'impianto per la cattura di CO₂-rigenerazione del sorbente

La rappresentazione schematica del processo continuo di produzione di idrogeno e separazione dell'anidride carbonica dal syngas grezzo ottenuto mediante gassificazione del carbone è riportata di seguito (Figura 1).

Le correnti in ingresso e in uscita sono così definite:

- Correnti di gas e vapori:

1. syngas;
2. CH₄ + H₂O
3. gas prodotto;
4. aria;
5. CH₄ + aria;
6. gas esausto;

- Correnti di solidi:

7. dolomite carbonata + catalizzatore + char;
8. dolomite calcinata + catalizzatore;
9. dolomite e catalizzatori fresco;
10. spurgo solidi.

Come evidenziato in Figura 1, è previsto uno spurgo solidi. Inoltre, poiché i solidi sono costituiti sia dal catalizzatore a base di nichel sia dalla dolomite, dovrà essere previsto un rimbocco di catalizzatore e di dolomite fresca.

Le temperature delle correnti entranti nel reattore di decarbonatazione del syngas sono le seguenti:

- SYNGAS: 600-700 °C;
- METANO + VAPORE: 500°C;
- SOLIDO: 650-800 °C (temperatura del reattore);
- RIMBOCCO CATALIZZATORE: 25 °C;

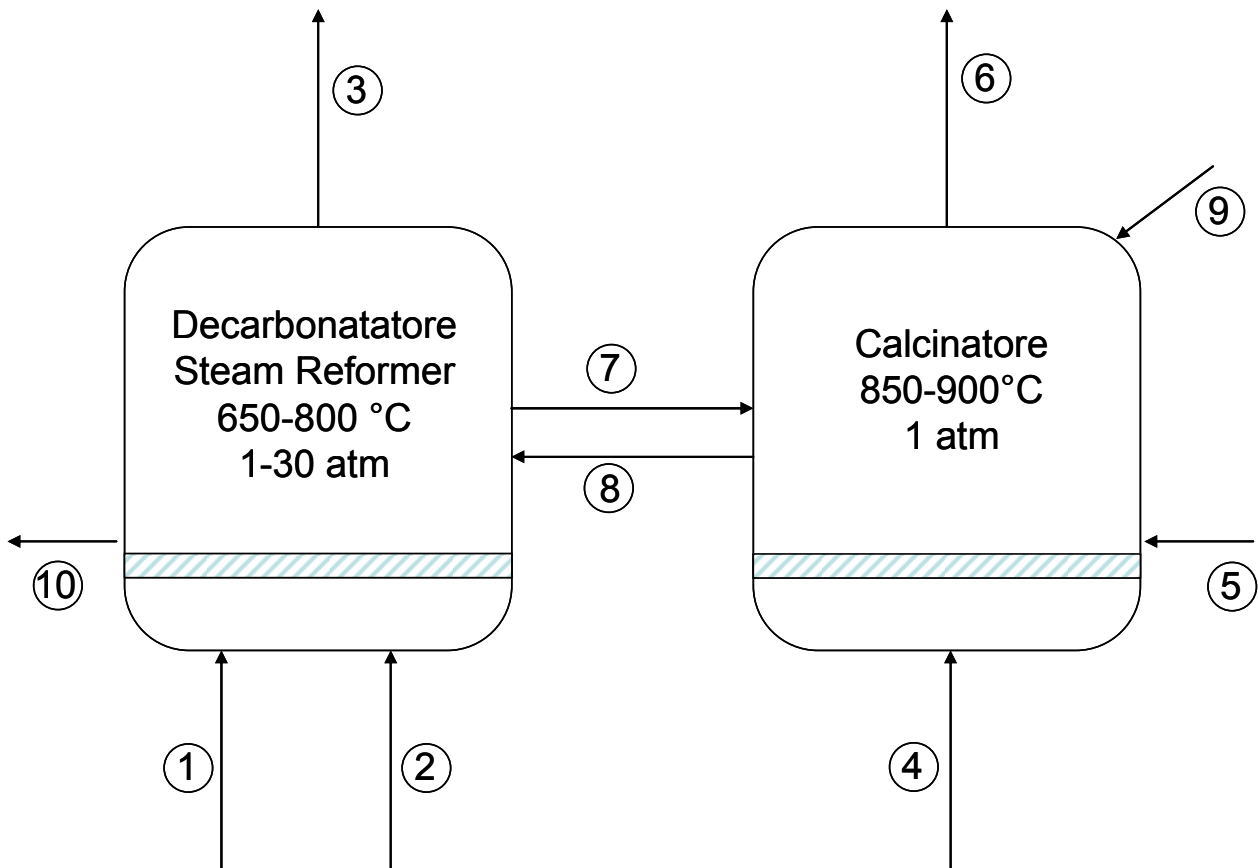


Figura 1

Un particolare dell'impianto può essere subito evidenziato: il reattore di reforming e decarbonatazione deve essere concepito per poter operare anche in pressione (fino a 30 atm), mentre il calcinatore a pressione atmosferica, dato che la rigenerazione della dolomite è sfavorita a pressioni elevate. La connessione tra i due reattori deve quindi permettere di trasferire i solidi, per il loro ricircolo, ma le pressioni nei due reattori devono essere indipendenti ed autonome. Una soluzione impiantistica atta a realizzare tale scenario è offerta in Figura 2.

Descriviamo il percorso di una particella di dolomite o catalizzatore circolante nell'impianto dual bed partendo dal serbatoio di alimentazione indicato nello schema. Si è scelto di alimentare entrambi i materiali al calcinatore, poiché questo reattore opera a pressione ambiente. Nel calcinatore entra una corrente di metano ed aria, al di sopra del distributore del gas di fluidizzazione (aria), in modo che la combustione avvenga direttamente nel letto fluidizzato, evitando che il sistema di distribuzione del gas debba sopportare le elevate temperature di fiamma di questa miscela. L'aria utilizzata per la fluidizzazione consente di modulare le condizioni termiche nel reattore in modo da evitare temperature troppo elevate che provocano sintering delle particelle e degrado delle pareti del reattore. Una volta calcinata, la dolomite viene captata a livello della superficie del letto nel reattore, e avviata ad un primo serbatoio di raccolta (S1).

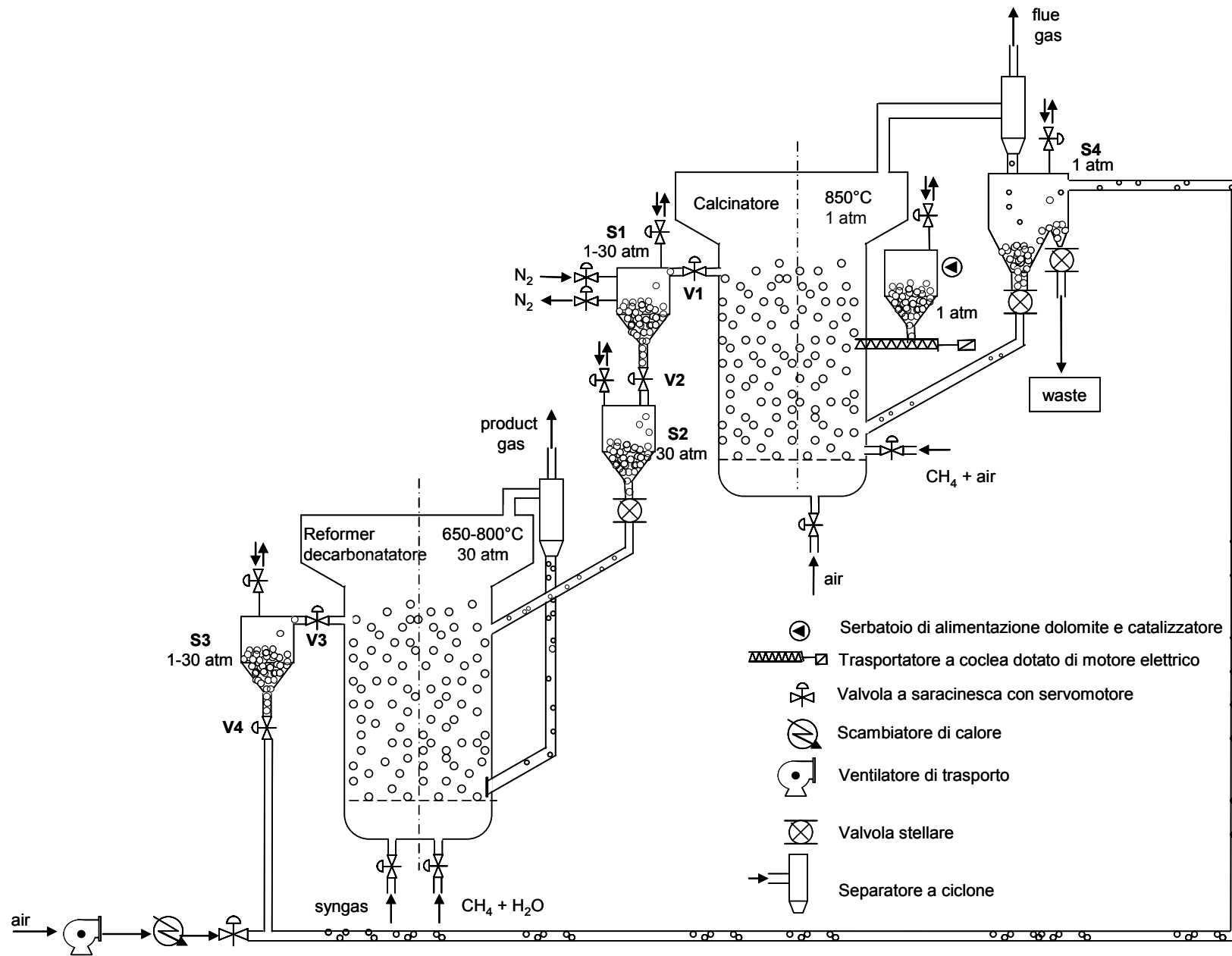


Figura 2

Questo serbatoio, che è situato tra le due valvole a ghigliottina V1 e V2, in questa fase si trova alla stessa pressione del calcinatore (V1 aperta, V2 chiusa). Chiudendo la valvola V1, viene pressurizzato (alla pressione alla quale opera il reformer-decarbonatore) e contemporaneamente la sua atmosfera viene inertizzata con azoto, in modo da evitare l'invio di aria al decarbonatore. Una volta effettuate queste operazioni, si apre la valvola V2 e il materiale solido viene trasferito ad un secondo serbatoio (S2) che si trova sempre alla stessa pressione del decarbonatore (indicata come 30 atm in Figura 2). Richiusa la valvola V2, il serbatoio S1 viene quindi riportato a pressione atmosferica attraverso uno sfiato, e riaprendo la valvola V1 si torna alle condizioni di partenza. Il serbatoio S2 comunica con il reformer attraverso una valvola stellare, tramite la quale il materiale viene inviato in continuo nel reformer. In questo reattore entrano già pressurizzate le correnti di syngas nonché di metano e vapore, e avviene la cattura di CO₂ simultaneamente alle reazioni di steam reforming e water-gas shift. È previsto un ciclone per la separazione del gas prodotto dai fini elutriati che ricircolano nel reattore tramite uno "stand pipe" alla cui estremità è montato un dispositivo che consente lo scarico delle particelle nel reattore, ma non l'ingresso del gas in direzione opposta. In questa sezione la dolomite viene ricarbonata, ed il catalizzatore si attiva riducendosi nell'atmosfera di reazione. Anche in questo caso, le particelle di solido circolante vengono captate alla superficie del letto fluidizzato e avviate al serbatoio S3, il cui funzionamento è concettualmente identico al serbatoio S1. Esso si trova però ad una pressione iniziale pari a quella del reformer (V3 aperta, V4 chiusa). Chiudendo la valvola V3, si può depressurizzare S3 e quindi aprire la valvola V4, realizzando così la comunicazione con un sistema di ricircolo pneumatico dotato di scambiatore di calore per preriscaldare l'aria di trasporto, onde evitare il raffreddamento delle particelle circolanti. Tali particelle giungono quindi nel serbatoio R4, che raccoglie anche i fini separati dal ciclone posto in uscita dal calcinatore. Tale serbatoio, che lavora sempre a pressione atmosferica, prevede due collettori dotati di rotocella, uno collegato al calcinatore per chiudere il ciclo di trasporto dei solidi, ed un altro che raccoglie e separa il materiale solido da spurgare.

Si noti come, sebbene i serbatoi di accumulo S1 ed S3 siano intermittenti, il materiale del letto circola in continuo attraverso l'utilizzo delle rotocelle in uscita di S2 e S4.

Pianificazione delle simulazioni termodinamiche

Lo schema termodinamico è stato preliminarmente impostato con il CHEMCAD e prevede due sezioni, quella di decarbonazione e quella di calcinazione. Poiché tuttavia è nota l'esistenza di una discrepanza nei valori di concentrazione all'equilibrio tra il dato termodinamico, utilizzato dal CHEMCAD, ed il dato termochimico, anch'esso reperibile in letteratura, per la reazione di cattura

di CO₂ (1) si è scelto di operare lo studio del processo di decarbonatazione del syngas utilizzando un secondo metodo, ovvero il metodo dei reattori in serie. Lo schema Chemcad utilizzato (reattore di Gibbs) non consente infatti di introdurre il dato termochimico, ottenuto sperimentalmente e maggiormente rappresentativo della realtà.

Risoluzione con CHEMCAD.

Tra le correnti entranti è stato incluso anche il solido, per adeguarsi alle modalità operative del software Chemcad: in realtà esso è già presente all'interno del reattore (che è semibatch rispetto al solido): la simulazione di un reattore semibatch con un reattore che lavora in continuo è possibile in ambiente CHEMCAD qualora la temperatura del solido all'interno resti costante e pari alla temperatura di alimentazione in continuo del solido stesso. Per tale motivo, ad ogni prova effettuata, la temperatura della corrente solida viene adeguata alla temperatura a cui sono condotte le reazioni. E' stato utilizzato il modello di Gibbs: le reazioni (1-3) sono condotte in un unico reattore. Per una maggiore chiarezza, è stato svincolato il contributo entalpico legato al riscaldamento dei reagenti da quello dei calori sviluppati durante la reazione ponendo uno scambiatore di calore a monte dei due reattori (di de-carbonatazione e di calcinazione) e riscaldando i reagenti alla temperatura di reazione.

Si riporta in Figura 3 il flowsheet del processo.

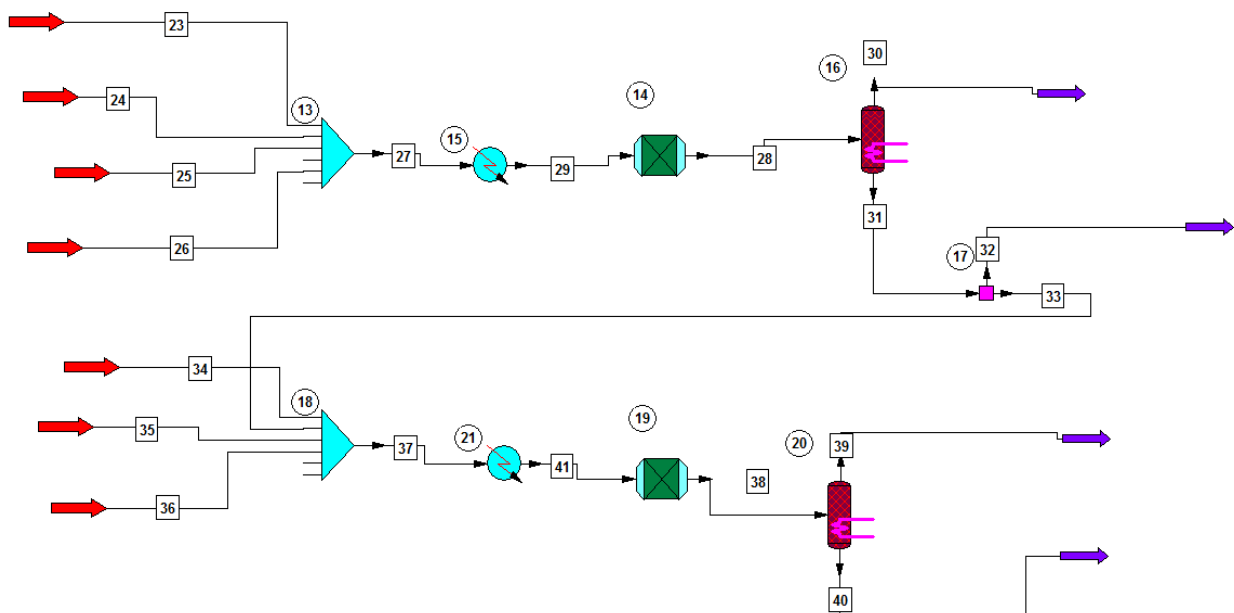


Figura 3

Sono state utilizzate per le simulazioni due differenti temperature, 650°C e 800°C, quattro diverse pressioni per la temperatura di 650°C (1, 10, 20 e 30 atmosfere), tre pressioni a 800°C (10, 20 e 30 atm). Ad 800°C ed 1 atmosfera non viene assorbita CO₂ dalla dolomite per un syngas di composizione come in Tabella 1, e dunque non può essere raggiunto un bilancio energetico nullo.

In Tabella 2 vengono mostrati i risultati ottenuti a 650°C, mentre la Tabella 3 mostra i risultati ad 800°C, per ogni condizione di pressione. I dati delle portate volumetriche sono riferiti a 25°C. Come accennato precedentemente, per conseguire un funzionamento autotermico del processo di decarbonatazione, si procede variando iterativamente il rapporto (syngas)/(CH₄ + H₂O) fino all'ottenimento di condizioni di completo bilanciamento termico.

Risoluzione con il metodo dei reattori in serie

In questo caso, le reazioni (1-3) avvengono separatamente, come mostrato in Figura 4. I componenti che non partecipano alla reazione considerata sono considerati inerti. Se in uscita dall'ultimo reattore i gradi di avanzamento (ξ) di tutte le reazioni non hanno raggiunto un valore piccolo fissato a piacere, la corrente viene rinviata in ingresso al primo reattore e il procedimento di calcolo viene reiterato. Sono stati effettuati un massimo di 650 cicli, ottenendo dei valori per il grado di avanzamento dell'ordine di $10^{-5} - 10^{-6}$.

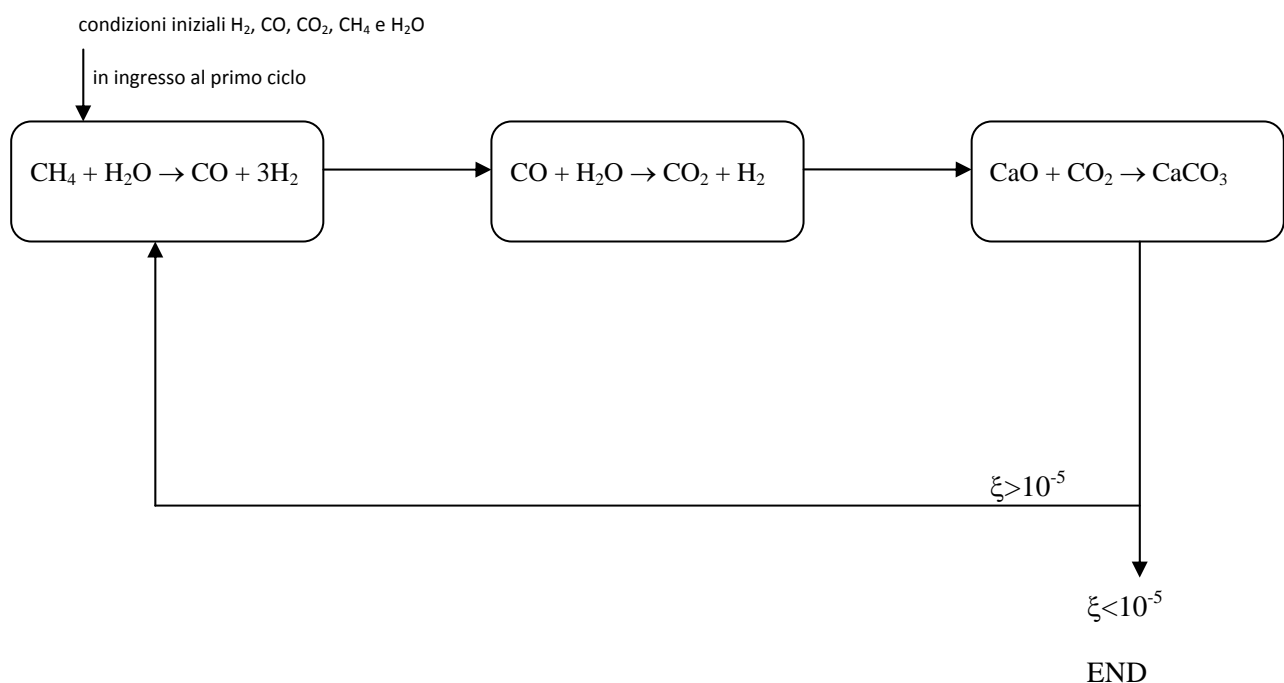


Figura 4

Anche in questo caso, sono state utilizzate le temperature di esercizio di 650°C ed 800°C, e pressioni di 1, 5, 10, 20, 30 atmosfere. I dati ottenuti sono riportati nelle Tabelle 4-12: per le temperature di 650°C (Tabelle 4-8) ed 800°C (Tabelle 9-12). Le portate volumetriche sono riferite a 25°C. Il simbolo X è utilizzato per indicare la conversione di metano e vapore acqueo. La terminologia “H₂ dry” è utilizzata per indicare la frazione molare di idrogeno su base secca nel gas in uscita al reformer-decarbonatore. La terminologia “MW H₂” si riferisce alla potenza termica associata alla portata di idrogeno in uscita dal decarbonatore-reformer, a 25°C (per un bilancio di energia complessivo delle sezioni di de-carbonatazione del gas combustibile e calcinazione del sorbente si rinvia ad una successiva relazione). La resa in idrogeno (Y_{H₂}) è calcolata utilizzando la seguente formula:

$$Y_{H_2} = \frac{H_2 \text{ finale}}{4 \cdot CH_{4(in)} + CO_{(in)} + H_{2(in)}} \quad (1)$$

dove *H₂ finale* rappresenta le moli di idrogeno in uscita dal reformer-decarbonatore, ed il denominatore rappresenta le moli di idrogeno massime ottenibili per il sistema considerato.

Infine, è stata calcolata la resa nella cattura di CO₂, come rapporto:

$$Y_{CO_2} = \frac{CO_{2(captured)}}{\Sigma C_{in}}$$

per ogni condizione di T e P (Figura 9). Il termine *CO_{2(captured)}* viene calcolato come differenza tra carbonio entrante ed uscente dal decarbonatore.

Le Figure 5-9, e relativi commenti, riassumono i dati ottenuti con i due metodi, CHEMCAD e Reattori in Serie. Le linee ed i punti in blu si riferiscono alle temperature di 650°C, in rosso a 800°C. Le linee continue si riferiscono al metodo dei Reattori in Serie, quelle tratteggiate ai dati ottenuti dal CHEMCAD.

| PRESSIONE [bar] | 1 | | 10 | | 20 | | 30 | |
|---|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
| TEMPERATURA [°C] | 650 | | 650 | | 650 | | 650 | |
| syngas [kmol/h] (600 °C) | 28.185 | | 11.83 | | 11.205 | | 11.114 | |
| metano + acqua [kmol/h] (500 °C) | 62.88 | | 78.45 | | 79.043 | | 79.129 | |
| CaO in[kmol/h] (650 °C) | 25 | | 24.6 | | 22.9 | | 21.8 | |
| MgO in[kmol/h] (650 °C) | 52.6 | | 51.7 | | 48.1 | | 45.9 | |
| rimbocco cat [kmol/h] (25 °C) | 0.531 | | 0.522 | | 0.486 | | 0.464 | |
| rimbocco cat [kg/h] (25 °C) | 21.41 | | 21.05 | | 19.58 | | 18.69 | |
| spurgo totale solidi [kg/h], di cui: | 43.12 | | 42.42 | | 39.47 | | 37.64 | |
| CaO [kg] | 4.22 | | 4.15 | | 3.86 | | 3.66 | |
| MgO[kg] | 21.41 | | 21.05 | | 19.58 | | 18.69 | |
| CaCO3 [kg] | 17.49 | | 17.22 | | 16.03 | | 15.29 | |
| solido presente in totale nel decarbonatore [kg], di cui: | 3521.9 | | 3463.2 | | 3222.8 | | 3072.4 | |
| CaO [kg] | 1401.9 | | 1379.5 | | 1284.2 | | 1222.5 | |
| MgO [kg] | 2120.0 | | 2083.7 | | 1938.6 | | 1850.0 | |
| solido presente in totale nel calcinatore [kg], di cui: | 4269.1 | | 4199.2 | | 3907.8 | | 3725.9 | |
| CaO [kg] | 417.9 | | 410.4 | | 382.1 | | 362.0 | |
| MgO[kg] | 2120.0 | | 2083.7 | | 1938.6 | | 1850.0 | |
| CaCO3 [kg] | 1731.2 | | 1705.1 | | 1587.1 | | 1514.0 | |
| rimbocco dolomite calcinatore [kmol/h] (25 *C) | 0.175 | | 0.172 | | 0.160 | | 0.153 | |
| rimbocco dolomite calcinatore [kg/h] (25 *C) | 17.49 | | 17.22 | | 16.03 | | 15.29 | |
| Q riscald reagenti [kcal/h] | 119558 | | 137984 | | 138431 | | 138377 | |
| Q reazione[kcal/h] | -119653 | | -138008 | | -138522 | | -138400 | |
| somma calori | -95 | | -24 | | -91 | | -23 | |
| CH4 in alimentaz al calcinatore [kmol/h] (25 °C) | 7.07 | | 6.96 | | 6.48 | | 6.18 | |
| aria in alimentaz al calcinatore [kmol/h] (500 °C) | 106.1 | | 104.5 | | 97.2 | | 92.7 | |
| Q riscaldamento [kcal/h] 850 °C | 746946 | | 735155 | | 684213 | | 652576 | |
| Q reazione [kcal/h] 850 °C | -747008 | | -735198 | | -684314 | | -652582 | |
| somma calori | -62 | | -43 | | -101 | | -6 | |
| conversione acqua decarbonatore | 58.1% | | 47.2% | | 42.8% | | 40.2% | |
| rapporto globale | 3.158 | | 3.055 | | 3.051 | | 3.051 | |
| rapporto parziale | 3 | | 3 | | 3 | | 3 | |
| conversione CaO decarbonatore | 70% | | 70% | | 70% | | 70% | |
| PORTATE [kmol/h] | IN | OUT | IN | OUT | IN | OUT | IN | OUT |
| Hydrogen | 11.19 | 68.75 | 4.70 | 59.18 | 4.45 | 53.95 | 4.41 | 50.75 |
| Methane | 16.42 | 2.70 | 19.91 | 7.00 | 20.04 | 8.38 | 20.06 | 9.20 |
| Carbon Monoxide | 7.47 | 4.82 | 3.13 | 0.27 | 2.97 | 0.11 | 2.95 | 0.07 |
| Carbon Dioxide | 4.14 | 3.05 | 1.74 | 0.30 | 1.65 | 0.15 | 1.63 | 0.10 |
| Water | 51.84 | 21.74 | 60.80 | 32.13 | 61.14 | 34.97 | 61.19 | 36.58 |
| CALORI DI COMBUSTIONE [MW] | IN | | IN | | IN | | IN | |
| Hydrogen | -0.75 | | -0.32 | | -0.30 | | -0.30 | |
| Methane | -3.66 | | -4.44 | | -4.47 | | -4.47 | |
| Carbon Monoxide | -0.59 | | -0.25 | | -0.23 | | -0.23 | |

| | | | | | |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Carbon Dioxide | - | - | - | - | |
| Water | - | - | - | - | |
| SOMMA | -5.00 | -5.00 | -5.00 | -5.00 | |
| PRESSIONI PARZIALI | OUT | OUT | OUT | OUT | |
| Hydrogen | 0.680 | 0.599 | 0.553 | 0.525 | |
| Methane | 0.027 | 0.071 | 0.086 | 0.095 | |
| Carbon Monoxide | 0.048 | 0.003 | 0.001 | 0.001 | |
| Carbon Dioxide | 0.0302 | 0.003 | 0.0015 | 0.001 | |
| Water | 0.215 | 0.325 | 0.358 | 0.378 | |
| Keq SR | 2.614 | 2.587 | 2.554 | 2.520 | 2.807 |
| Keq WGS | 2.001 | 1.996 | 1.991 | 1.985 | 2.051 |
| Keq decarbon | 33.151 | 33.238 | 33.336 | 33.437 | 82.793 |

Tabella 2

| | |
|--|----------------|
| | DA LETTERATURA |
| | CALCOLATE |

| PRESSIONE [bar] | 10 | | 20 | | 30 | |
|---|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
| TEMPERATURA [°C] | 800 | | 800 | | 800 | |
| syngas [kmol/h] (700 °C) | 54.98 | | 35.72 | | 30.03 | |
| metano + acqua [kmol/h] (500 °C) | 37.38 | | 55.71 | | 61.13 | |
| CaO in[kmol/h] (800 °C) | 16.9 | | 21.8 | | 22.7 | |
| MgO in[kmol/h] (800 °C) | 35.6 | | 45.9 | | 47.8 | |
| rimbocco cat [kmol/h] (25 °C) | 0.360 | | 0.464 | | 0.483 | |
| rimbocco cat [kg/h] (25 °C) | 14.49 | | 18.69 | | 19.46 | |
| spurgo totale solidi [kg/h], di cui: | 29.19 | | 37.62 | | 39.18 | |
| CaO [kg] | 2.82 | | 3.67 | | 3.82 | |
| MgO[kg] | 14.49 | | 18.69 | | 19.46 | |
| CaCO3 [kg] | 11.87 | | 15.26 | | 15.90 | |
| solido presente in totale nel decarbonatore [kg], di cui: | 2382.5 | | 3072.4 | | 3199.5 | |
| CaO [kg] | 947.7 | | 1222.5 | | 1272.9 | |
| MgO [kg] | 1434.8 | | 1850.0 | | 1926.5 | |
| solido presente in totale nel calcinatore [kg], di cui: | 2889.9 | | 3724.7 | | 3878.8 | |
| CaO [kg] | 279.6 | | 363.6 | | 378.4 | |
| MgO[kg] | 1434.8 | | 1850.0 | | 1926.5 | |
| CaCO3 [kg] | 1175.5 | | 1511.2 | | 1573.8 | |
| rimbocco dolomite calcinatore [kmol/h] (25 *C) | 0.119 | | 0.153 | | 0.159 | |
| rimbocco dolomite calcinatore [kg/h] (25 *C) | 11.87 | | 15.26 | | 15.90 | |
| Q riscalda reagenti [kcal/h] | 179973 | | 226041 | | 239561 | |
| Q reazione[kcal/h] | -180009 | | -226054 | | -239622 | |
| somma calori | -36 | | -13 | | -61 | |
| CH4 in alimentaz al calcinatore [kmol/h] (25 °C) | 3.52 | | 4.53 | | 4.71 | |
| aria in alimentaz al calcinatore [kmol/h] (400 °C) | 52.8 | | 67.9 | | 70.7 | |
| Q riscaldamento [kcal/h] 850 °C | 261667 | | 336631 | | 350575 | |
| Q reazione [kcal/h] 850 °C | -261723 | | -336712 | | -350647 | |
| somma calori | -56 | | -81 | | -72 | |
| conversione acqua decarbonatore | 41.0% | | 43.2% | | 41.9% | |
| rapporto globale | 3.472 | | 3.222 | | 3.172 | |
| rapporto parziale | 3 | | 3 | | 3 | |
| conversione CaO decarbonatore | 70% | | 70% | | 70% | |
| PORTATE [kmol/h] | IN | OUT | IN | OUT | IN | OUT |
| Hydrogen | 21.83 | 49.24 | 14.18 | 50.67 | 11.92 | 49.38 |
| Methane | 10.72 | 4.64 | 14.82 | 6.88 | 16.03 | 7.96 |
| Carbon Monoxide | 14.57 | 11.48 | 9.47 | 4.74 | 7.96 | 2.80 |
| Carbon Dioxide | 8.08 | 5.39 | 5.25 | 2.67 | 4.41 | 1.76 |
| Water | 37.16 | 21.91 | 47.71 | 27.10 | 50.83 | 29.53 |
| CALORI DI COMBUSTIONE [MW] | IN | | IN | | IN | |
| Hydrogen | -1.47 | | -0.95 | | -0.80 | |
| Methane | -2.39 | | -3.30 | | -3.57 | |
| Carbon Monoxide | -1.15 | | -0.74 | | -0.63 | |
| Carbon Dioxide | - | | - | | - | |

| | | | | |
|--------------------|---------|---------|---------|---------|
| Water | - | - | - | |
| SOMMA | -5.00 | -5.00 | -5.00 | |
| PRESSIONI PARZIALI | OUT | OUT | OUT | |
| Hydrogen | 0.531 | 0.550 | 0.540 | |
| Methane | 0.050 | 0.075 | 0.087 | |
| Carbon Monoxide | 0.124 | 0.051 | 0.031 | |
| Carbon Dioxide | 0.058 | 0.029 | 0.019 | |
| Water | 0.236 | 0.294 | 0.323 | |
| Keq SR | 157.218 | 155.920 | 154.577 | 168.836 |
| Keq WGS | 1.054 | 1.053 | 1.051 | 1.087 |
| Keq decarbon | 1.720 | 1.726 | 1.731 | 4.564 |

Tabella 3

| | |
|--|----------------|
| | DA LETTERATURA |
| | CALCOLATE |

| | | | | | | | |
|------------------|--------|-------|---------|------------|---------------------------------|--|-----------|
| T (°C) | | 650 | | | | | |
| P (atm) | | 1 | | | | | |
| | IN | | OUT | | Energy balance (Ein-Eout)/(Ein) | | -2.33E-04 |
| SYNGAS (650°C) | kmol/h | MW in | kmol/h | fraz. mol. | X (CH4) % | | 92.275 |
| H2 | 6.230 | 0.419 | 78.849 | 0.75458 | X (H2O) % | | 63.806 |
| CO | 4.158 | 0.327 | 1.937 | 0.01854 | H2 dry | | 0.947 |
| CO2 | 2.307 | 0.000 | 1.009 | 0.00965 | Y (H2) % | | 90.966 |
| CH4 | 0.392 | 0.088 | 1.473 | 0.01410 | MW H2 (25°C) | | 5.300 |
| H2O | 2.605 | 0.000 | 21.226 | 0.20313 | | | |
| F (tot) (kmol/h) | 15.692 | | 104.495 | 1.00000 | | | |
| CH4 (500°C) | 18.681 | 4.167 | | | | | |
| H2O (500°C) | 56.042 | | | | | | |
| F (tot) (kmol/h) | 74.723 | | | | | | |
| H2O tot | 58.647 | | | | | | |
| CH4 tot | 19.073 | | | | | | |
| TOT | | 5.000 | | | | | |
| SYNGAS/(CH4+H2O) | 0.210 | | | | | | |

Tabella 4

| | | | | | | | |
|------------------|--------|-------|---------|------------|---------------------------------|--|----------|
| T (°C) | | 650 | | | | | |
| P (atm) | | 5 | | | | | |
| | IN | | OUT | | Energy balance (Ein-Eout)/(Ein) | | 9.87E-04 |
| SYNGAS (650°C) | kmol/h | MW in | kmol/h | fraz. mol. | X (CH4) % | | 81.990 |
| H2 | 4.119 | 0.277 | 72.858 | 0.70765 | X (H2O) % | | 57.818 |
| CO | 2.749 | 0.216 | 0.288 | 0.00280 | H2 dry | | 0.946 |
| CO2 | 1.525 | 0.000 | 0.199 | 0.00193 | Y (H2) % | | 83.071 |
| CH4 | 0.259 | 0.058 | 3.640 | 0.03535 | MW H2 (25°C) | | 4.898 |
| H2O | 1.722 | 0.000 | 25.972 | 0.25226 | | | |
| F (tot) (kmol/h) | 10.374 | | 102.957 | 1.00000 | | | |
| CH4 (500°C) | 19.950 | 4.450 | | | | | |
| H2O (500°C) | 59.851 | | | | | | |
| F (tot) (kmol/h) | 79.801 | | | | | | |
| H2O tot | 61.573 | | | | | | |
| CH4 tot | 20.210 | | | | | | |
| TOT | | 5.000 | | | | | |
| SYNGAS/(CH4+H2O) | 0.130 | | | | | | |

Tabella 5

| | | | | | | | |
|-----------------------|---------------|--------------|---------------|-------------------|---------------------------------|----------|--|
| T (°C) | | 650 | | | | | |
| P (atm) | | 10 | | | | | |
| | IN | | OUT | | Energy balance (Ein-Eout)/(Ein) | 1.05E-03 | |
| SYNGAS (650°C) | kmol/h | MW in | kmol/h | fraz. mol. | X (CH4) % | 76.402 | |
| H2 | 3.834 | 0.258 | 68.488 | 0.67196 | X (H2O) % | 54.145 | |
| CO | 2.559 | 0.201 | 0.123 | 0.00120 | H2 dry | 0.932 | |
| CO2 | 1.419 | 0.000 | 0.098 | 0.00097 | Y (H2) % | 77.980 | |
| CH4 | 0.241 | 0.054 | 4.804 | 0.04714 | MW H2 (25°C) | 4.604 | |
| H2O | 1.603 | 0.000 | 28.410 | 0.27874 | | | |
| F (tot) (kmol/h) | 9.656 | | 101.923 | 1.00000 | | | |
| CH4 (500°C) | 20.117 | 4.487 | | | | | |
| H2O (500°C) | 60.352 | | | | | | |
| F (tot) (kmol/h) | 80.469 | | | | | | |
| H2O tot | 61.955 | | | | | | |
| CH4 tot | 20.359 | | | | | | |
| TOT | | 5.000 | | | | | |
| SYNGAS/(CH4+H2O) | 0.120 | | | | | | |

Tabella 6

| | | | | | | | |
|-----------------------|---------------|--------------|---------------|-------------------|---------------------------------|----------|--|
| T (°C) | | 650 | | | | | |
| P (atm) | | 20 | | | | | |
| | IN | | OUT | | Energy balance (Ein-Eout)/(Ein) | 2.02E-05 | |
| SYNGAS (650°C) | kmol/h | MW in | kmol/h | fraz. mol. | X (CH4) % | 70.500 | |
| H2 | 3.544 | 0.238 | 63.708 | 0.63093 | X (H2O) % | 50.099 | |
| CO | 2.366 | 0.186 | 0.052 | 0.00051 | H2 dry | 0.912 | |
| CO2 | 1.312 | 0.000 | 0.049 | 0.00048 | Y (H2) % | 72.424 | |
| CH4 | 0.223 | 0.050 | 6.052 | 0.05993 | MW H2 (25°C) | 4.283 | |
| H2O | 1.482 | 0.000 | 31.115 | 0.30815 | | | |
| F (tot) (kmol/h) | 8.928 | | 100.975 | 1.00000 | | | |
| CH4 (500°C) | 20.291 | 4.526 | | | | | |
| H2O (500°C) | 60.872 | | | | | | |
| F (tot) (kmol/h) | 81.163 | | | | | | |
| H2O tot | 62.354 | | | | | | |
| CH4 tot | 20.514 | | | | | | |
| TOT | | 5.000 | | | | | |
| SYNGAS/(CH4+H2O) | 0.110 | | | | | | |

Tabella 7

| | | | | | | | |
|------------------|--------|-------|---------|------------|---------------------------------|----------|--|
| T (°C) | | 650 | | | | | |
| P (atm) | | 30 | | | | | |
| | IN | | OUT | | | | |
| SYNGAS (650°C) | kmol/h | MW in | kmol/h | fraz. mol. | Energy balance (Ein-Eout)/(Ein) | 6.57E-04 | |
| H2 | 3.544 | 0.238 | 60.577 | 0.60486 | X (CH4) % | 66.659 | |
| CO | 2.366 | 0.186 | 0.031 | 0.00031 | X (H2O) % | 47.605 | |
| CO2 | 1.312 | 0.000 | 0.032 | 0.00032 | H2 dry | 0.898 | |
| CH4 | 0.223 | 0.050 | 6.840 | 0.06829 | Y (H2) % | 68.864 | |
| H2O | 1.482 | 0.000 | 32.671 | 0.32622 | MW H2 (25°C) | 4.072 | |
| F (tot) (kmol/h) | 8.928 | | 100.150 | 1.00000 | | | |
| CH4 (500°C) | 20.291 | 4.526 | | | | | |
| H2O (500°C) | 60.872 | | | | | | |
| F (tot) (kmol/h) | 81.163 | | | | | | |
| H2O tot | 62.354 | | | | | | |
| CH4 tot | 20.514 | | | | | | |
| TOT | | 5.000 | | | | | |
| SYNGAS/(CH4+H2O) | 0.110 | | | | | | |

Tabella 8

| | | | | | | | |
|------------------|--------|-------|---------|------------|---------------------------------|----------|--|
| T (°C) | | 800 | | | | | |
| P (atm) | | 5 | | | | | |
| | IN | | OUT | | | | |
| SYNGAS (650°C) | kmol/h | MW in | kmol/h | fraz. mol. | Energy balance (Ein-Eout)/(Ein) | 1.83E-03 | |
| H2 | 21.989 | 1.478 | 104.262 | 0.61058 | X (CH4) % | 79.341 | |
| CO | 14.678 | 1.154 | 22.766 | 0.13332 | X (H2O) % | 51.274 | |
| CO2 | 8.142 | 0.000 | 7.320 | 0.04287 | H2 dry | 0.754 | |
| CH4 | 1.385 | 0.309 | 3.960 | 0.02319 | Y (H2) % | 72.979 | |
| H2O | 9.194 | 0.000 | 32.452 | 0.19004 | MW H2 (25°C) | 3.882 | |
| F (tot) (kmol/h) | 55.388 | | 170.759 | 1.00000 | | | |
| CH4 (500°C) | 9.231 | 2.059 | | | | | |
| H2O (500°C) | 27.694 | | | | | | |
| F (tot) (kmol/h) | 36.926 | | | | | | |
| H2O tot | 36.889 | | | | | | |
| CH4 tot | 10.616 | | | | | | |
| TOT | | 5.000 | | | | | |
| SYNGAS/(CH4+H2O) | 1.500 | | | | | | |

Tabella 9

| | | | | | | | |
|-------------------------|---------------|--------------|---------------|-------------------|--|-----------|--|
| T (°C) | | 800 | | | | | |
| P (atm) | | 10 | | | | | |
| | IN | | OUT | | Energy balance (Ein-Eout)/(Ein) | -2.72E-03 | |
| SYNGAS (650°C) | kmol/h | MW in | kmol/h | fraz. mol. | X (CH4) % | 74.633 | |
| H2 | 13.736 | 0.923 | 62.247 | 0.64894 | X (H2O) % | 53.960 | |
| CO | 9.169 | 0.721 | 5.572 | 0.05809 | H2 dry | 0.845 | |
| CO2 | 5.086 | 0.000 | 2.056 | 0.02143 | Y (H2) % | 74.919 | |
| CH4 | 0.865 | 0.193 | 3.816 | 0.03979 | MW H2 (25°C) | 4.184 | |
| H2O | 5.743 | 0.000 | 22.230 | 0.23175 | | | |
| F (tot) (kmol/h) | 34.599 | | 95.921 | 1.00000 | | | |
| CH4 (500°C) | 14.180 | 3.163 | | | | | |
| H2O (500°C) | 42.540 | | | | | | |
| F (tot) (kmol/h) | 56.720 | | | | | | |
| H2O tot | 48.284 | | | | | | |
| CH4 tot | 15.045 | | | | | | |
| TOT | | 5.000 | | | | | |
| SYNGAS/(CH4+H2O) | 0.610 | | | | | | |

Tabella 10

| | | | | | | | |
|-------------------------|---------------|--------------|---------------|-------------------|--|----------|--|
| T (°C) | | 800 | | | | | |
| P (atm) | | 20 | | | | | |
| | IN | | OUT | | Energy balance (Ein-Eout)/(Ein) | 2.26E-04 | |
| SYNGAS (650°C) | kmol/h | MW in | kmol/h | fraz. mol. | X (CH4) % | 68.188 | |
| H2 | 10.311 | 0.693 | 60.884 | 0.64024 | X (H2O) % | 51.967 | |
| CO | 6.883 | 0.541 | 2.359 | 0.02480 | H2 dry | 0.874 | |
| CO2 | 3.818 | 0.000 | 1.019 | 0.01071 | Y (H2) % | 71.860 | |
| CH4 | 0.649 | 0.145 | 5.371 | 0.05648 | MW H2 (25°C) | 4.093 | |
| H2O | 4.312 | 0.000 | 25.463 | 0.26777 | | | |
| F (tot) (kmol/h) | 25.973 | | 95.095 | 1.00000 | | | |
| CH4 (500°C) | 16.233 | 3.621 | | | | | |
| H2O (500°C) | 48.700 | | | | | | |
| F (tot) (kmol/h) | 64.933 | | | | | | |
| H2O tot | 53.012 | | | | | | |
| CH4 tot | 16.883 | | | | | | |
| TOT | | 5.000 | | | | | |
| SYNGAS/(CH4+H2O) | 0.400 | | | | | | |

Tabella 11

| | | | | | | |
|-------------------------|---------------|--------------|---------------|-------------------|--|----------|
| T (°C) | 800 | | | | | |
| P (atm) | 30 | | | | | |
| | IN | | OUT | | Energy balance (Ein-Eout)/(Ein) | 2.09E-03 |
| SYNGAS (650°C) | kmol/h | MW in | kmol/h | fraz. mol. | X (CH4) % | 64.209 |
| H2 | 9.345 | 0.628 | 58.862 | 0.62385 | X (H2O) % | 49.996 |
| CO | 6.238 | 0.490 | 1.413 | 0.01498 | H2 dry | 0.876 |
| CO2 | 3.460 | 0.000 | 0.674 | 0.00714 | Y (H2) % | 69.096 |
| CH4 | 0.588 | 0.131 | 6.228 | 0.06601 | MW H2 (25°C) | 3.957 |
| H2O | 3.907 | 0.000 | 27.176 | 0.28802 | | |
| F (tot) (kmol/h) | 23.538 | | 94.353 | 1.00000 | | |
| CH4 (500°C) | 16.813 | 3.750 | | | | |
| H2O (500°C) | 50.439 | | | | | |
| F (tot) (kmol/h) | 67.252 | | | | | |
| H2O tot | 54.346 | | | | | |
| CH4 tot | 17.401 | | | | | |
| TOT | | 5.000 | | | | |
| SYNGAS/(CH4+H2O) | 0.350 | | | | | |

Tabella 12

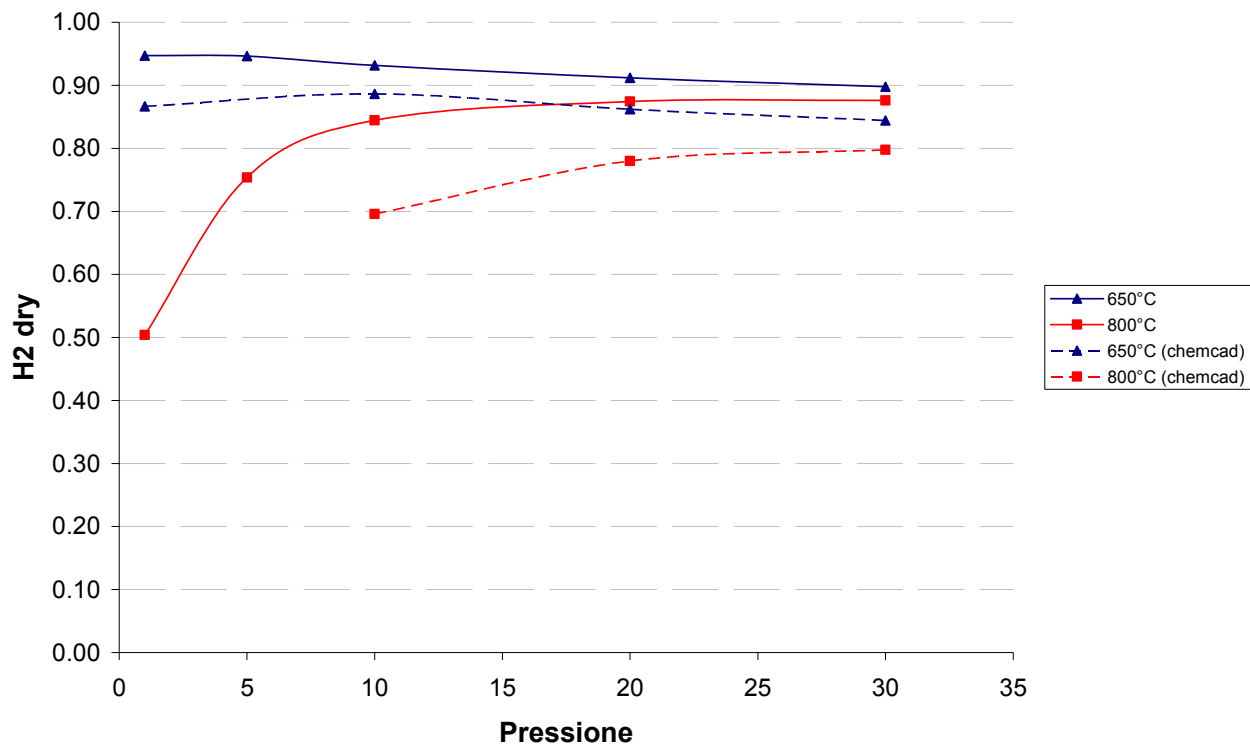


Figura 5

Commento: La frazione molare di idrogeno su base secca in uscita dal decarbonatore-reformer diminuisce all'aumentare della pressione per la temperatura di esercizio di 650°C, poichè la reazione di reforming del metano viene sfavorita all'aumentare della pressione. Per la temperatura di 800°C, invece, si osserva un trend opposto: a pressioni basse la cattura della CO₂ è praticamente nulla (a 1 atm) o sfavorita termodinamicamente (fino a 5-10 atm). Al'aumentare della pressione, si favorisce la cattura della CO₂ e quindi aumenta la frazione molare di H₂ su base secca. Di conseguenza, i valori di H₂ dry alle due diverse temperature tendono ad avvicinarsi all'aumentare della pressione.

I dati forniti dal CHEMCAD, utilizzando costanti di equilibrio meno favorevoli alla cattura della CO₂ (valori termodinamici e non termochimici), evidenziano in generale una minore concentrazione di H₂ su base secca, ma lo stesso trend.

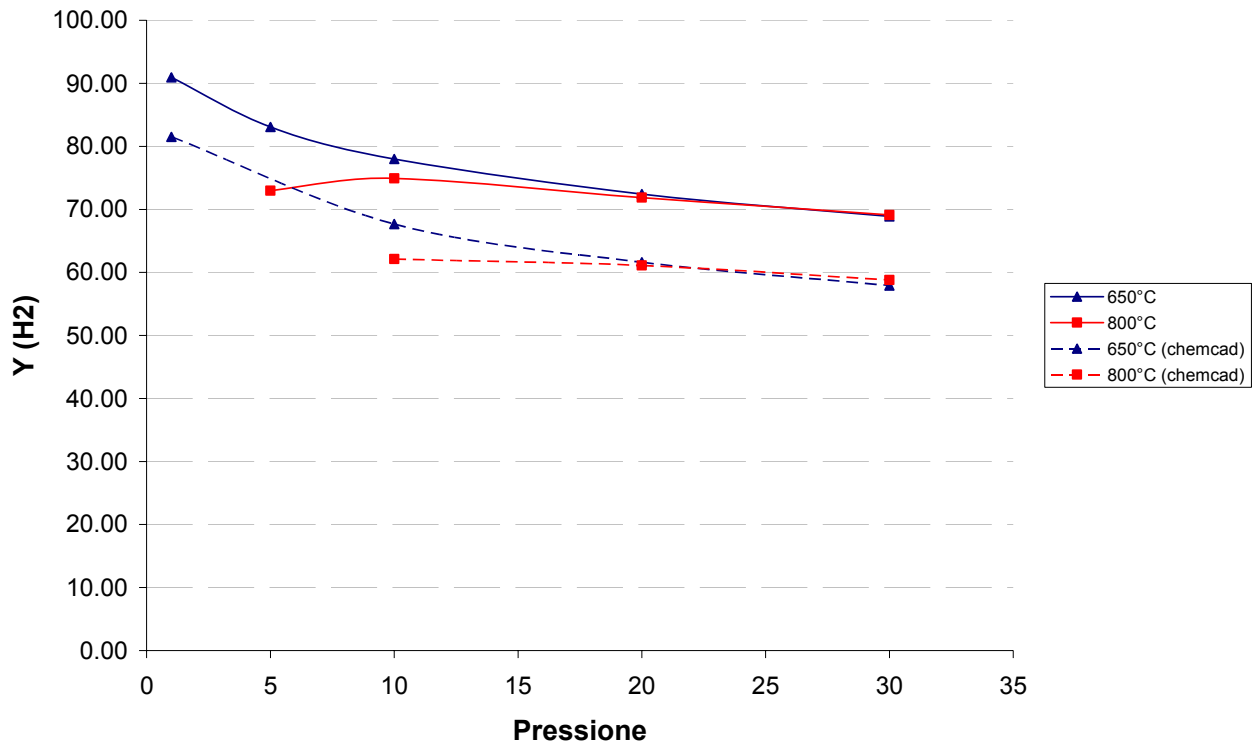


Figura 6

Commento: Fino ad una pressione di circa 10 atmosfere, la temperatura di 650°C rende sensibilmente più efficiente il processo in termini di resa in H₂. Tra 10 e 30 atmosfere, le due temperature di esercizio forniscono, come nel caso di Figura 5, dei valori che tendono ad avvicinarsi. Mentre per la temperatura di 650°C un aumento della pressione causa un decremento monotono in resa di H₂, la più alta temperatura di 800°C evidenzia un massimo a 10 atm, come risultato dall'equilibrio tra le reazioni considerate: steam reforming (sfavorita all'aumentare della pressione), e cattura della CO₂ (favorita con l'aumento della pressione).

Anche in questo caso, i dati forniti dal CHEMCAD mostrano lo stesso trend ma una resa in H₂ minore.

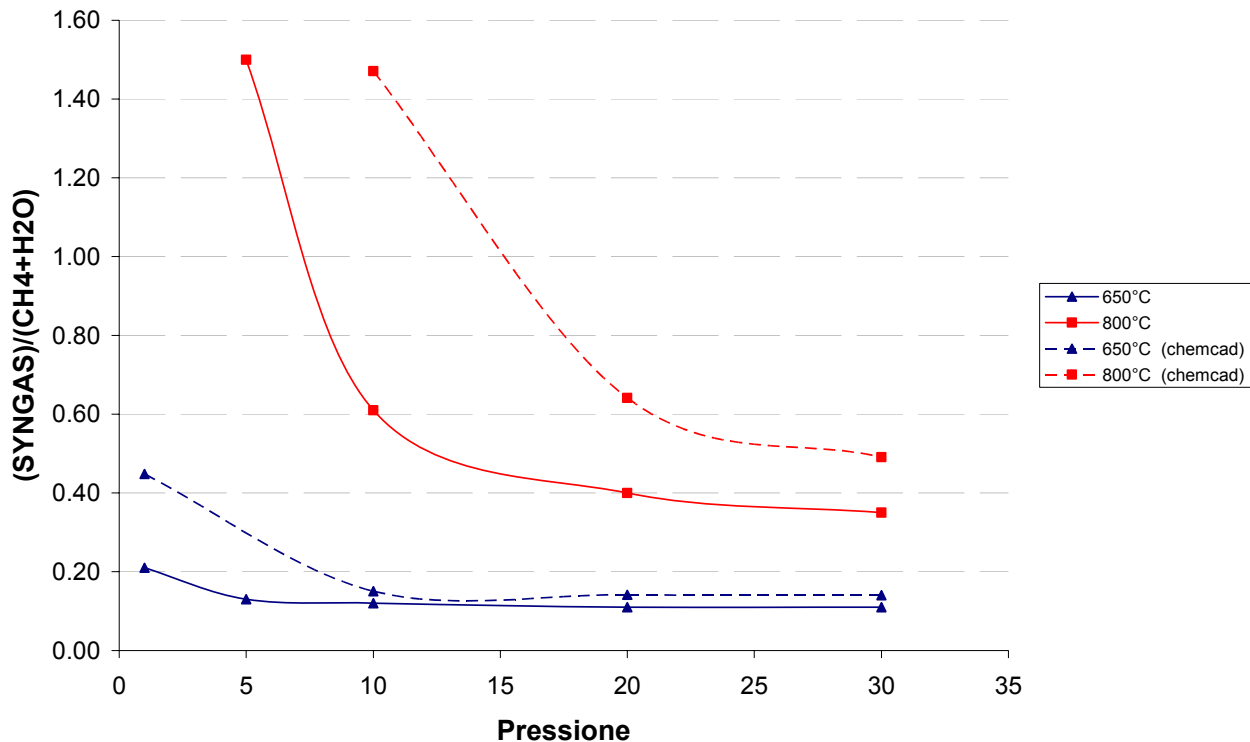


Figura 7

Commento: Il rapporto (Syngas)/(CH₄+H₂O) necessario per il mantenimento autotermico del processo è un parametro indicativo dell'efficienza di cattura della CO₂, poiché questa reazione fornisce il contributo esotermico al processo, che deve essere neutralizzato dalla corrente di metano che si riforma. Si nota come, a 650°C, la corrente di (CH₄ + H₂O) richiesta sia maggiore che a 800°C, visto che a basse temperature la cattura di CO₂ è favorita e quindi è necessario un maggiore contributo endotermico (cioè più metano e vapore) per bilanciare l'esotermicità della cattura della CO₂.

Ad una temperatura fissata, ma muovendoci lungo l'ascissa verso un aumento di pressione, la quantità di (CH₄ + H₂O) richiesta aumenta a causa della maggiore efficienza di cattura della CO₂ all'aumentare delle pressioni.

La discrepanza tra i dati forniti dal CHEMCAD ed i calcoli con il metodo dei reattori in serie sono giustificabili considerando che la cattura della CO₂ è meno efficiente nell'analisi con il CHEMCAD, e quindi è necessario meno (CH₄ + H₂O) per bilanciarla termicamente. Una minore efficienza nella cattura della CO₂ si manifesta anche con una minore reattività del metano verso lo steam reforming, e quindi è necessaria una portata di (CH₄ + H₂O) ancora maggiore in ingresso per ottenere l'autotermicità.

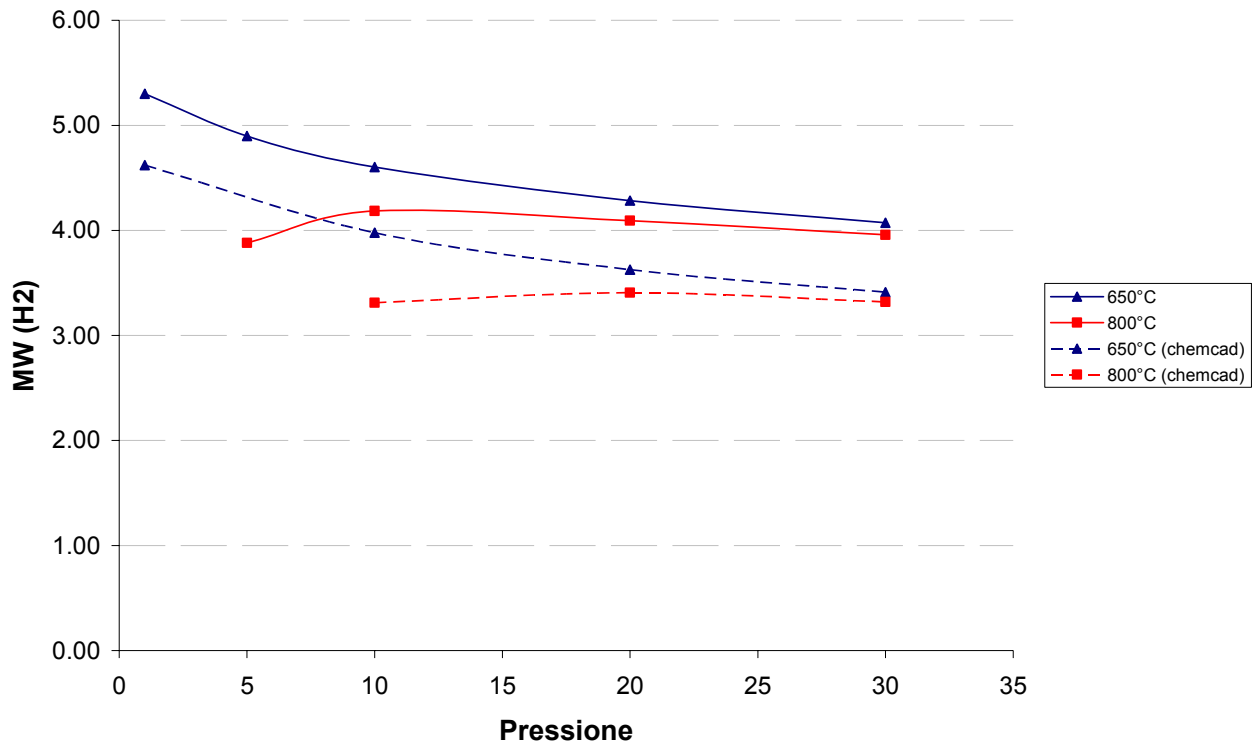


Figura 8

Commento: L'indicatore MW (H2) segue fedelmente il grafico della resa in idrogeno (Figura 6). Ancora una volta nel range 10-30 atm non si osservano variazioni sostanziali, con una curva decrescente per la temperatura di 650°C, ed un massimo intorno a 10-20 atmosfere per la temperatura di 800°C. I valori per le due diverse temperature tendono nuovamente ad avvicinarsi all'aumentare della pressione. Per un bilancio di energia complessivo delle due operazioni di decarbonatazione del gas combustibile e di calcinazione del sorbente si rimanda ad una successiva relazione.

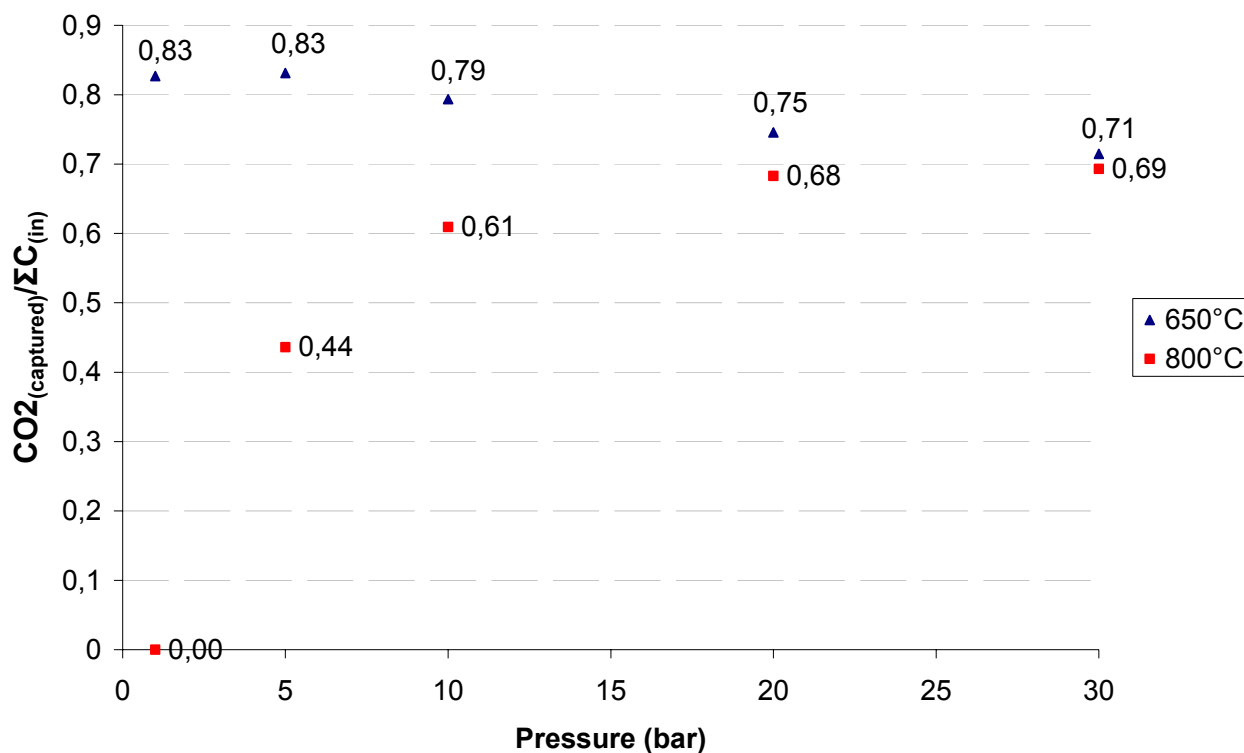


Figura 9

Commento: La frazione del carbonio alimentato che viene trasformata in CO₂ e catturata come tale dal sorbente (in forma di carbonato) è sensibilmente più elevata a 650°C rispetto a 800°C nell'intervallo delle pressioni più basse (1 – 10 atm), mentre i dati corrispondenti alle due temperature tendono ad avvicinarsi alle alte pressioni (30 atm), in accordo con l'equilibrio CO₂/CaO/CaCO₃.

Discussione complessiva dei risultati

Si nota come, attraverso il calcolo dei reattori in serie, che tiene in considerazione i parametri termochimici della reazione di cattura della CO₂, il gas che si ottiene risulta più ricco di H₂ e con una maggiore conversione di CH₄ ed H₂O. Come esempio, si riporta che la costante di equilibrio a 650°C calcolata per la reazione di cattura della CO₂ risulta essere di circa 33 per il software CHEMCAD (Energia di Gibbs), mentre sale a valori molto più elevati (104) nel caso si adottino i valori sperimentali termochimici (reattori in serie).

La diminuzione di pressione consente di alimentare una minore portata di metano + vapore tale da realizzare l'autotermicità, perché favorisce lo steam reforming (che è una reazione che avviene con aumento del numero di moli).

I risultati quindi mostrano una conversione maggiore per vapore e metano a basse pressioni, conversione che diminuisce all'aumentare della pressione. Questo giustifica anche il dato sulla maggiore portata di metano + vapore: poiché la reazione è sfavorita a pressioni maggiori, occorre alimentarne più moli per raggiungere le condizioni autotermiche.

Inoltre a pressioni maggiori è favorita la reazione di cattura della CO_2 , e quindi è richiesto un maggiore contributo endotermico (e quindi più metano) per neutralizzare il bilancio energetico del processo.

Ad 800°C ed 1 atmosfera non viene assorbita CO_2 dalla dolomite per un syngas di composizione come in Tabella 1, e dunque non può essere raggiunto un regime auto termico per il reattore.

Conclusioni

Lo studio effettuato ha messo in evidenza l'influenza della pressione e della temperatura sul sistema reagente considerato. La combinazione tra i dati termochimici e quelli termodinamici ci ha permesso di ottenere una forbice di risultati utili per la previsione di dati sperimentali in un impianto da 5 MW come illustrato in Figura 2.

La scelta di operare a 30 bar, pur favorendo il sequestro della CO_2 da parte della dolomite (si nota un diminuzione della CO_2 che resta in fase gassosa all'aumentare della pressione), sfavorisce la reazione di steam reforming che avviene con aumento del numero di moli: pertanto è necessario alimentare una maggiore quantità di metano + vapore per garantire condizioni autotermiche di funzionamento.

Dai dati riportati in questa relazione, pressioni molto elevate non sono consigliate per ottimizzare il processo proposto; tuttavia si possono ottenere buone prestazioni fino a pressioni di 5-10 atmosfere per entrambe le temperature di esercizio, condizioni compatibili con l'utilizzo di una turbina a gas a valle del decarbonatore-reformer.

La frazione del carbonio alimentato che si trasforma in CO_2 e quindi in carbonato (carbonio separato per cattura da parte del sorbente), risulta maggiore in assoluto quando si opera a basse pressioni (minori di 10 atm) e 650°C .