



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

# Sperimentazione in continuo dei processi di gassificazione

*A. Pettinau, C. Frau*



## SPERIMENTAZIONE IN CONTINUO DEI PROCESSI DI GASSIFICAZIONE

Alberto Pettinau, Caterina Frau

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Tecnologie di gassificazione del carbone con cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

**PIATTAFORMA PILOTA  
PER LA PRODUZIONE E IL TRATTAMENTO DEL SYNGAS DA CARBONE**

**PROGETTO DI RICERCA CERSE 2<sup>^</sup> ANNUALITA'**

**OR 1: SPERIMENTAZIONE E OTTIMIZZAZIONE DI IMPIANTI DI  
GASSIFICAZIONE**

**RELAZIONE TECNICA**

**SPERIMENTAZIONE IN CONTINUO DEI PROCESSI DI  
GASSIFICAZIONE**

 <b>SOTACARBO</b> <small>SOCIETÀ TECNOLOGIE AVANZATE CARBONE S.P.A.</small>		<b>PROGETTO DI RICERCA CERSE 2</b>
<b>Rev.</b>	<b>Data</b>	Alberto Pettinau, Caterina Frau
	30.09.2010	

## **Premessa**

Il presente documento è riferito alle attività indicate nell'allegato tecnico all'Accordo di collaborazione tra ENEA e Sotacarbo "Tecnologie innovative che consentono la riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone".

In particolare, per il raggiungimento dell'obiettivo "OR1 – Sperimentazione e ottimizzazione di impianti di gassificazione", è prevista l'esecuzione di una serie di attività sperimentali per ottimizzare il processo di gassificazione in letto fisso up-draft (tecnologia Wellman-Galusha, opportunamente adattata) impiegato nella piattaforma pilota Sotacarbo.

Le attività descritte nel presente rapporto sono state realizzate sino al 30 settembre 2010. La rendicontazione economica di tali attività è contenuta nel documento economico relativo all'obiettivo OR1.

## Indice

<b>Premessa</b> .....	2
<b>1. Introduzione</b> .....	4
<b>2. La sezione di gassificazione dell'impianto pilota Sotacarbo</b> .....	7
2.1 Il reattore di gassificazione .....	7
2.2 Apparecchiature ausiliarie .....	9
2.3 Sistema di campionamento e analisi .....	11
2.4 Sviluppi e adattamenti apportati nel corso del progetto .....	11
<b>3. Obiettivi della sperimentazione</b> .....	14
3.1 Procedure di start-up e shut-down .....	14
3.2 Fase operativa .....	15
<b>4. Organizzazione della campagna sperimentale</b> .....	16
4.1 Programmazione e obiettivi delle singole prove .....	16
4.2 Combustibile impiegato .....	18
<b>5. Procedure di start-up e shut-down dell'impianto</b> .....	22
5.1 Procedura di start-up .....	22
5.2 Procedura di shut-down .....	26
<b>6. Prestazioni "standard" del processo di gassificazione</b> .....	30
6.1 Proprietà del syngas .....	30
6.2 Profili termici .....	31
6.3 Valutazione delle prestazioni globali .....	32
<b>7. Prestazioni in differenti condizioni operative</b> .....	38
7.1 Condizioni di massima potenzialità dell'impianto .....	39
7.2 Gassificazione con miscele di carbone Sulcis e Sudafricano .....	39
7.3 Co-gassificazione di carbone e biomasse .....	40
7.4 Gassificazione con aria arricchita in ossigeno .....	42
<b>8. Test di gassificazione con miscele di CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub></b> .....	43
8.1 Generalità sul processo di gassificazione con CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> .....	43
8.2 Obiettivi generali della ricerca .....	46
8.3 Valutazione delle prestazioni dell'impianto .....	46
8.4 Composizione tipica del syngas .....	47
8.5 Profili termici .....	48
8.6 Valutazione delle prestazioni globali .....	49
8.7 Conclusioni sui test di gassificazione con miscele di CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> .....	51
<b>9. Altri test effettuati</b> .....	53
<b>10. Conclusioni e possibili sviluppi futuri</b> .....	54
<b>11. Riferimenti</b> .....	55

## Sperimentazione in continuo dei processi di gassificazione

### 1. Introduzione

Nell'ambito delle attività di ricerca per lo sviluppo di un processo di gassificazione del carbone e trattamento del syngas per una produzione di idrogeno ed energia elettrica a emissioni estremamente ridotte di agenti inquinanti e di anidride carbonica, Sotacarbo ha recentemente sviluppato una piattaforma pilota (figura 1.1) comprendente due impianti di gassificazione in letto fisso up-draft (tecnologia Wellman-Galusha) e una linea per la depurazione e lo sfruttamento energetico del syngas.



*Figura 1.1. La piattaforma pilota Sotacarbo.*

In particolare, le sperimentazioni di cui è oggetto il presente documento sono state effettuate nella sezione di gassificazione dell'impianto pilota della piattaforma.

Tale impianto, oltre alla sezione di gassificazione, comprende due differenti linee di trattamento del syngas, dedicate una alla produzione di energia elettrica e una al trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno.

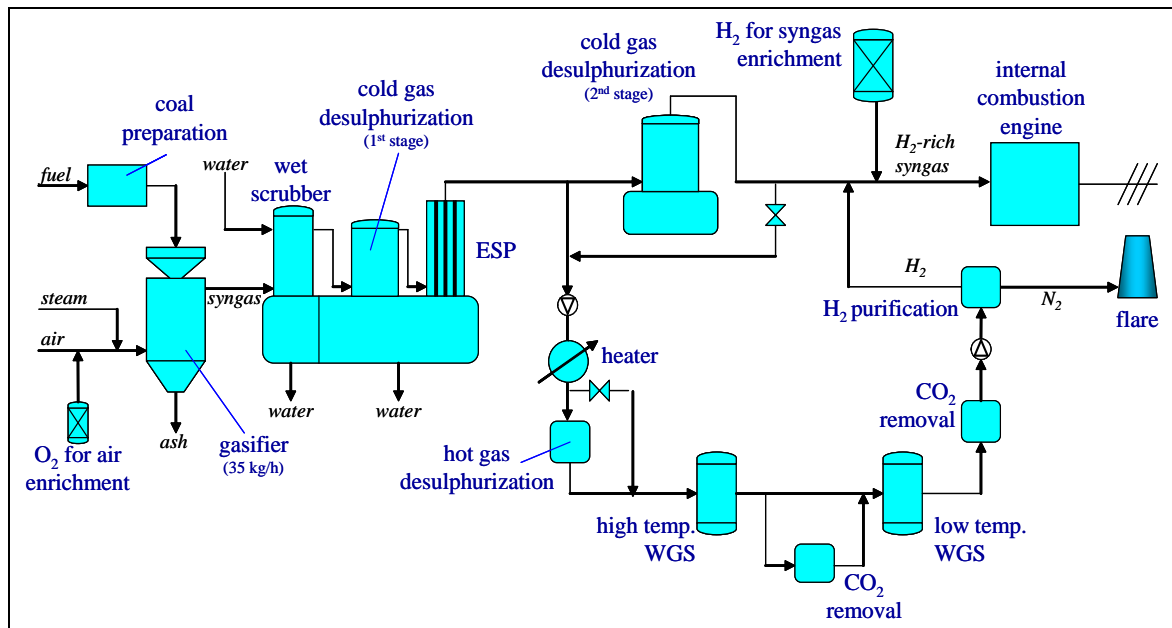


Figura 1.2. Schema di flusso semplificato dell'impianto pilota.

In particolare, con riferimento alla figura 1.2, il syngas proveniente dal gassificatore viene inviato a una unità compatta che è composta da tre differenti colonne: una torre di lavaggio (scrubber) per il raffreddamento del syngas e la prima rimozione di polveri e tar; un primo stadio di desolfurazione a freddo (necessario per il funzionamento con carboni ad alto tenore di zolfo), utilizzando una soluzione acquosa di soda; un precipitatore elettrostatico (ESP) per la rimozione delle polveri e del tar residui.

A valle del precipitatore elettrostatico, nelle condizioni nominali di funzionamento, il syngas può essere inviato completamente al secondo stadio di desolfurazione a freddo, utilizzando una miscela di soda e ipoclorito di sodio in soluzione acquosa e, successivamente, a un motore a combustione interna da circa 24 kW (elettrici) per la produzione di energia elettrica.

Una porzione del syngas prodotto, pari a circa 20-25 Nm<sup>3</sup>/h, può essere inviata, in alternativa, alla linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno. In tale linea il gas è riscaldato (fino a circa 350-400 °C) e inviato a un sistema di desolfurazione a caldo, seguito da un sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO<sub>2</sub>, seguito dall'unità di purificazione dell'idrogeno. In particolare, l'unità di desolfurazione a caldo comprende due reattori, in configurazione lead-leg, riempiti con un sorbente a base di ossido di zinco, che consentono una rimozione accurata (fino a 1 ppm) dei composti dello zolfo presenti nel syngas. L'unità di CO-shift

e assorbimento della  $CO_2$  (quest'ultimo effettuato mediante una soluzione acquosa di monoetanolammina in un reattore a bolle) consente l'arricchimento in idrogeno del syngas, idrogeno che viene successivamente purificato in una unità PSA (pressure swing adsorption) fino a una purezza dell'ordine del 97%, come è risultato dalla prima campagna sperimentale sull'impianto (Pettinau et al., 2009). Tale purezza, pur essendo significativamente inferiore all'attuale stato dell'arte della tecnologia PSA (Chiesa et al., 2005), è pienamente in linea con il possibile utilizzo dell'idrogeno prodotto per l'arricchimento del syngas da inviare al motore a combustione interna.

La taglia della linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno, sebbene sia molto inferiore rispetto alle taglie degli impianti commerciali, è stata assunta in quanto garantisce un buon compromesso tra i ridotti costi di sperimentazione e l'accuratezza dei risultati, utilizzabili per un futuro scale-up dell'impianto (Amorino et al., 2007).



## 2. La sezione di gassificazione dell'impianto pilota Sotacarbo

La sezione di gassificazione dell'impianto pilota Sotacarbo è costituita principalmente da un reattore di gassificazione di tecnologia Wellman-Galusha (opportunamente adattata alla taglia pilota), progettato da Ansaldo Ricerche. Il reattore è poi equipaggiato con una serie di apparecchiature ausiliarie per lo svolgimento delle varie funzioni a supporto della gassificazione, quali la produzione e l'immissione degli agenti gassificanti e il caricamento del combustibile.

### 2.1 IL REATTORE DI GASSIFICAZIONE

Il gassificatore pilota (figura 2.1) della piattaforma Sotacarbo è un letto fisso up-draft di tecnologia Wellman-Galusha (opportunamente adattata alla taglia), progettato per operare con alimentazione ad aria e a pressione pressoché atmosferica. Il reattore è poi equipaggiato con una serie di apparecchiature ausiliarie per lo svolgimento delle varie funzioni a supporto della gassificazione, quali la produzione e l'immissione degli agenti gassificanti, il caricamento del combustibile e lo scarico delle ceneri. La scelta di tale tecnologia deriva da un particolare interesse alla applicazione della tecnologia a impianti commerciali di piccola e media taglia.

Il reattore ha un diametro interno di 300 mm e un'altezza complessiva pari a 2000 mm, con un'altezza massima del letto di combustibile pari a circa 1300 mm (per un totale di circa 90 dm<sup>3</sup>). A differenza delle configurazioni convenzionali Wellman-Galusha, il gassificatore non è dotato né della camicia di raffreddamento (le pareti interne sono rivestite in materiale refrattario), né dell'agitatore interno, difficilmente realizzabili in un reattore di piccole dimensioni. Pertanto il comportamento termodinamico dell'apparecchiatura risulta essere differente rispetto agli analoghi gassificatori di taglia commerciale.

Il combustibile viene introdotto all'interno del gassificatore attraverso un unico condotto coassiale allo stesso reattore; il profilo termico è determinato mediante una termocoppia multipla dotata di 11 sensori distribuiti lungo tutta l'altezza del reattore, in prossimità dell'asse.



*Figura 2.1. La parte inferiore del gassificatore pilota.*

La fase di avviamento avviene mediante l’inserimento di un letto composto da uno strato di materiale inerte (argilla espansa), a protezione della griglia, sopra il quale è posizionato uno strato di pellet di legno (additivato con un materiale altamente infiammabile per favorire l’avvio delle reazioni di combustione) e uno strato di coke, per un totale di 30 dm<sup>3</sup> di carica iniziale (tale modalità di avviamento è stata perfezionata nel corso della campagna sperimentale in oggetto, come illustrato nel seguito).

L’accensione vera e propria del letto avviene con l’ausilio di tre lampade ceramiche a irraggiamento, che riscaldano il legno in loro prossimità favorendo l’avvio delle reazioni di combustione (Ferrara et al., 2009).

Il letto di combustibile poggia sopra una griglia metallica (il cui perfezionamento è stato effettuato nel corso del progetto di ricerca in oggetto) che consente lo scarico temporizzato delle ceneri dal fondo del reattore. Per una descrizione più dettagliata della griglia e delle modifiche ad essa apportate si rimanda al documento “Ottimizzazione del sistema di scarico ceneri” (Calì e Miraglia, 2010) sviluppato nell’ambito del presente progetto di ricerca. Gli agenti gassificanti (aria e vapore, nelle condizioni nominali di funzionamento) vengono miscelati all’esterno del reattore e

immessi al di sotto della griglia di sostegno del letto (nella figura 2.2 in alto a sinistra), laddove è presente un sistema di due valvole a ghigliottina per l'estrazione delle ceneri.



*Figura 2.2. Condotto di adduzione degli agenti gassificanti e ghigliottine per lo scarico delle ceneri.*

## 2.2 APPARECCHIATURE AUSILIARIE

Il gassificatore pilota è dotato di una serie di apparecchiature ausiliarie per lo svolgimento delle varie funzioni necessarie all'esercizio dello stesso. Di seguito è presentata, in breve sintesi, una descrizione delle apparecchiature principali.

Il combustibile, fornito a bordo impianto in big bags da circa 1 m<sup>3</sup>, viene sollevato mediante un paranco fino al livello della tramoggia di caricamento (figura 2.3) e immesso nella stessa. Mediante una rotocella e una valvola a ghigliottina (tra le quali il combustibile viene inertizzato con una corrente di azoto) il combustibile viene dosato e immesso all'interno del reattore. La tramoggia di carico è collegata a un sistema di aspirazione (figura 2.4), al fine di ridurre le emissioni di polveri di carbone nel corso delle operazioni di caricamento.



*Figura 2.3. Sistema di caricamento del carbone con paranco e tramoggia di carico.*



*Figura 2.4. Sistema di aspirazione delle polveri.*

Gli agenti gassificanti (aria e vapore) vengono prodotti rispettivamente mediante un compressore d'aria e un generatore di vapore (della potenzialità nominale di 100 kg/h) e miscelati, per mezzo di due valvole di regolazione, poco prima dell'immissione nella parte bassa del reattore. Per i test di gassificazione con ossigeno e anidride carbonica (descritti più nel dettaglio al capitolo 8 del presente documento) è stato dotato il sistema di un apposito miscelatore, che consente di regolare la composizione della miscela fino a una concentrazione massima di ossigeno del 25%.

Lo scrubber e una torcia consentono infine la depurazione e la combustione del syngas prodotto.

### *2.3 SISTEMA DI CAMPIONAMENTO E ANALISI*

A supporto delle sperimentazioni, il sistema è dotato di una serie di strumenti che consentono di monitorare, in modo continuo, i principali parametri in gioco, e principalmente le pressioni, le portate e le temperature degli agenti gassificanti e del syngas prodotto e i profili di termici all'interno del reattore.

La composizione del syngas è misurata mediante due misuratori di ossigeno (che assolvono al doppio ruolo di controllo di sicurezza, al fine di evitare il crearsi di atmosfere esplosive, e di indicatore delle prestazioni del processo) e mediante un gas cromatografo portatile, collegato ai vari punti di campionamento posti nelle sezioni principali dell'impianto. In particolare, il gas cromatografo fornisce una misura, ogni tre minuti circa, della composizione del syngas nelle specie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  and  $\text{C}_3\text{H}_8$  (Ferrara et al., 2009)

Infine, per le campagne sperimentali relative al progetto di ricerca in oggetto, è stato acquistato un sistema di campionamento e analisi tar, descritto più nel dettaglio nel documento "Sistema di campionamento tar" (Orsini, 2010).

### *2.4 SVILUPPI E ADATTAMENTI APPORTATI NEL CORSO DEL PROGETTO*

Al fine di effettuare le prove sperimentali necessarie per la messa a punto del processo di gassificazione, nel corso del progetto di ricerca oggetto del presente documento è stata apportata una serie di modifiche all'impianto, riguardanti, in particolare, i seguenti aspetti:

- modifica della griglia di supporto del letto e di scarico delle ceneri;
- sostituzione del sistema per la misura del livello del letto di combustibile nel gassificatore;

- sostituzione della termocoppia multipla del gassificatore;
- inserimento di un misuratore di portata del syngas grezzo;
- realizzazione di una linea apposita per l'alimentazione della miscela di ossigeno e anidride carbonica al gassificatore;
- introduzione di un sistema per il surriscaldamento del vapore.

Nel seguito è presentata una sintesi di tali interventi e delle problematiche che hanno portato alla loro realizzazione. Per una descrizione più dettagliata si rimanda ai documenti “Ottimizzazione del sistema di scarico ceneri” (Calì e Miraglia, 2010) e “Migliorie dell'impianto pilota e inserimento della nuova strumentazione” (Caboni, 2010).

#### Modifica della griglia di supporto del letto di combustibile

La griglia di supporto del letto di cui era inizialmente dotato il gassificatore non consentiva lo scarico delle ceneri a causa di una insufficiente spaziatura tra gli elementi fissi e mobili. Per ovviare a tale problema, nel corso del progetto di ricerca oggetto del presente documento è stato progettato un nuovo sistema di scarico e sono state apportate (con successo, come è risultato dai test sperimentali) alla griglia esistente le modifiche individuate.

#### Misuratore di livello

Il gassificatore era dotato di un sistema laser per la misura del livello del letto che, a causa di una serie di problematiche relative al montaggio dell'apparecchiatura (in una zona classificata come area a rischio esplosione secondo il D.Lgs. 81/8, titolo 11), non è mai stato funzionante.

Per tale problema sono state individuate tre differenti soluzioni: un sistema radiometrico, un sistema meccanico basato su un'asta metallica scorrevole e un sistema radar. A seguito di un'attenta analisi delle varie possibilità, per le future prove in programma nell'ambito del presente progetto di ricerca sarà testato un sistema radar, realizzato in accordo alla direttiva 94/9/CE (Unione Europea, 1994).

Il sistema è stato installato e testato con successo a partire dal mese di aprile 2010.

### Termocoppia multipla

A seguito del danneggiamento (a causa delle normali sollecitazioni termiche subite nel corso delle precedenti campagne sperimentali) della termocoppia multipla interna al gassificatore (di cui al capitolo 2 del presente documento), si è resa necessaria la sostituzione di tale strumentazione.

### Misuratore di portata syngas

La configurazione iniziale dell'impianto non prevedeva la misura della portata del syngas grezzo prodotto all'interno del gassificatore. Al fine di effettuare tutte le valutazioni sul processo di gassificazione (valutazioni che sono oggetto del presente documento) è stato inserito, subito a valle del reattore, un misuratore termico di portata massica.

### Linea di alimentazione della miscela di CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> al gassificatore

Al fine di poter effettuare i test di gassificazione con miscele di ossigeno e anidride carbonica, è stata apportata una modifica alla linea di alimentazione della stessa miscela per consentire una regolazione più fine della portata della stessa.

### Introduzione di un sistema per il surriscaldamento del vapore

Uno dei problemi principali riscontrati nel corso delle prove di gassificazione è l'elevata condensa del vapore di processo tra il misuratore di portata e l'ingresso al gassificatore, principalmente dovuta alla bassa temperatura alla quale viene prodotto (100-110 °C) e al successivo miscelamento con aria fredda subito a monte del reattore. Per ovviare a questo inconveniente, sarà valutata l'opportunità di surriscaldare lo stesso mediante resistenze elettriche disposte lungo il condotto di adduzione, a valle del misuratore di portata e immediatamente a monte del miscelamento con l'aria di processo.

### **3. Obiettivi della sperimentazione**

Nel presente paragrafo sono elencati, in maniera sintetica, i principali obiettivi della campagna sperimentale relativi all'ottimizzazione del processo di gassificazione. A tale proposito, l'obiettivo principale dell'intera campagna è stato la determinazione delle condizioni ottimali di funzionamento del processo di gassificazione a seguito delle modifiche alla griglia, che hanno consentito il passaggio da una politica di esercizio dall'impianto in batch (senza scarico delle ceneri) all'esercizio in continuo, con i caricamenti di combustibile e lo scarico delle ceneri temporizzati.

#### *3.1 PROCEDURE DI START-UP E SHUT-DOWN*

Nel corso delle prove sperimentali si è cercato di ottimizzare le procedure di avviamento e spegnimento dell'impianto.

In particolare, relativamente alla procedura di avviamento, si è cercato di determinare il riempimento iniziale ottimale del reattore al fine di ridurre le perturbazioni relative al primo caricamento senza aumentare eccessivamente le perdite di carico. A tale scopo è stato testato l'avviamento con differenti riempimenti del reattore e, come descritto in modo più dettagliato nel seguito, è stato trovato che il giusto compromesso tra stabilità dei profili termici e perdite di carico si ha per un riempimento a circa 60 dm<sup>3</sup> di letto (30 dm<sup>3</sup> di carica di accensione e 30 di carbone).

Relativamente allo spegnimento, la procedura utilizzata nelle campagne sperimentali precedenti prevedeva l'invio di solo vapore fino al raggiungimento di una temperatura massima del letto pari a 250-300 °C. Tale procedura comportava numerosi problemi legati sia all'impaccamento del letto dovuto alla condensazione del vapore nella parte inferiore dello stesso, sia al rischio di un non completo spegnimento, e di una conseguente risalita delle temperature nelle ore successive. A tale scopo, nel corso della campagna sperimentale oggetto del presente rapporto, è stata modificata la procedura di shut-down operando lo spegnimento dell'impianto svuotando il reattore mediante successivi scarichi attraverso la griglia (mantenendo sotto controllo la temperatura della parte più bassa del letto) prima della interruzione dell'invio dell'aria.



### 3.2 FASE OPERATIVA

Relativamente alla fase operativa dell'impianto, i principali obiettivi della campagna sperimentale hanno riguardato i seguenti aspetti:

- determinazione della potenzialità del reattore;
- ottimizzazione della qualità del syngas prodotto;
- individuazione delle condizioni operative “standard”;
- miglioramento delle procedure di start-up e shut-down dell'impianto;
- miglioramento della stabilità del processo e dei profili termici;
- individuazione dei criteri di caricamento del carbone e di scarico delle ceneri;
- riduzione della quantità di materiale incombusto scaricato con le ceneri.

In particolare, soprattutto nella fase iniziale della campagna sperimentale si è cercato di incrementare quanto più possibile la potenzialità del reattore (in termini di consumo orario di carbone) agendo sulle condizioni operative e sulla granulometria del carbone (operandone la vagliatura). Successivamente si è tentato (anche a costo di una leggera riduzione della potenzialità) di ottimizzare il processo in termini di composizione del syngas, di efficienza globale e di riduzione del materiale incombusto residuo negli scarichi.

Nel corso delle prove (principalmente nella prima fase) è inoltre stato possibile raggiungere gli altri obiettivi prefissati, tra cui il controllo e la stabilità del processo, la definizione delle procedure di start-up e shut-down e l'individuazione dei criteri di caricamento del carbone e di scarico delle ceneri.

## 4. Organizzazione della campagna sperimentale

La campagna sperimentale è stata organizzata a partire dagli obiettivi da perseguire per i vari obiettivi realizzativi del progetto e dal numero massimo di prove effettuabili, combinando poi tali aspetti al fine di ottimizzare la sperimentazione e di raccogliere il massimo numero possibile di dati nel minimo numero di avviamenti dell'impianto.

### 4.1 PROGRAMMAZIONE E OBIETTIVI DELLE SINGOLE PROVE

Relativamente al processo di gassificazione, è stata programmata una serie di prove per l'ottimizzazione del gassificatore, di cui 2 con alimentazione con miscele di ossigeno e anidride carbonica (fatto salvo il fatto che l'ottimizzazione del processo di gassificazione sarà portata avanti nel corso di tutta la campagna sperimentale in programma nell'ambito del progetto di ricerca oggetto del presente documento). A parte 4 prove di sola gassificazione, le altre sono state programmate al fine di testare anche altre apparecchiature dell'impianto.

Nell'ambito del presente progetto di ricerca sono state effettuate 25 delle suddette prove sperimentali di gassificazione (con aria e con miscele di ossigeno e anidride carbonica) e trattamento del syngas. In totale, nella stesura del presente documento, sono stati elaborati i dati raccolti in circa 412 ore di sperimentazione, di cui circa 245 di gassificazione effettiva con aria e 15 di gassificazione effettiva con miscele di CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (conteggiate da quando il processo raggiunge i profili termici desiderati fino all'inizio della fase di spegnimento).

In particolare, la tabella 4.1 riporta una sintesi schematica delle prove sperimentali finora effettuate e delle sezioni impiantistiche volta per volta interessate: gassificazione (GSF, comprendente anche lo scrubber), precipitatore elettrostatico (ESP, *electrostatic precipitator*), desolfurazione a freddo (CGD, *cold gas desulphurization*), motore a combustione interna (ICE, *internal combustion engine*), trattamento a caldo del syngas (HGT, *hot gas treatment*, comprendente i processi di desolfurazione a caldo, CO-shift e separazione dell'anidride carbonica) e purificazione dell'idrogeno (HSP, *hydrogen separation*).

Data	Obiettivo principale	Sezioni d'impianto interessate					
		GSF	ESP	CGD	ICE	HGT	HSP
17/12/09	Verifica funzionamento griglia modificata	X	-	-	-	-	-
24/02/10	Procedure di start-up e shut-down	X	-	-	-	-	-
01/03/10	Procedure di start-up e shut-down	X	-	-	-	-	-
04/03/10	Ottimizzazione gassificazione	X	-	-	X	-	-
15/03/10	Ottimizzazione gassificazione	X	-	-	-	-	-
18/03/10	Ottimizzazione gassificazione e CGD	X	-	X	X	-	-
25/03/10	Gassificazione e produzione idrogeno	X	-	-	-	X	X
29/03/10	Ottimizzazione gassificazione e CGD	X	-	X	X	-	-
01/04/10	Gassificazione e CGD con ammine	X	-	X	X	-	-
06/05/10	Gassificazione con CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub>	X	-	-	-	-	-
12/05/10	Gassificazione con CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub>	X	-	-	X	-	-
18/05/10*	Gassificazione e assorbimento CO <sub>2</sub>	X	-	X	-	-	-
27/05/10*	Gassificazione e assorbimento CO <sub>2</sub>	X	-	X	-	-	-
09/06/10*	Gassificazione e desolf. con ammine	X	-	X	-	-	-
17/06/10*	Gassificazione e desolf. con ammine	X	-	X	-	-	-
24/06/10*	Gassificazione, sep. CO <sub>2</sub> e prod. H <sub>2</sub>	X	-	-	-	X	X
01/07/10*	Gassificazione, sep. CO <sub>2</sub> e prod. H <sub>2</sub>	X	-	-	-	X	X
07/07/10*	Gassificazione, sep. CO <sub>2</sub> e prod. H <sub>2</sub>	X	-	-	-	X	X
15/07/10*	Gassificazione, sep. CO <sub>2</sub> e prod. H <sub>2</sub>	X	-	-	-	X	X
20/07/10*	Gassificazione, sep. CO <sub>2</sub> e prod. H <sub>2</sub>	X	-	-	-	X	X
26/07/10*	Gassificazione, sep. CO <sub>2</sub> e prod. H <sub>2</sub>	X	-	-	-	X	X
29/07/10	Test preliminare co-gassificazione biomasse	X	-	X	X	-	-
08/09/10	Test preliminare co-gassificazione biomasse	X	-	X	-	-	-
14/09/10	Gassificazione con assorbimento CO <sub>2</sub>	X	-	X	-	-	-
16/09/10	Gassific. con aria arricchita in O <sub>2</sub> (prelim.)	X	-	-	-	-	-

(\*) Prove rendicontate nell'ambito di differenti obiettivi realizzativi, ma i cui dati sono stati ugualmente impiegati per le valutazioni sul processo di gassificazione.

*Tabella 4.1. Organizzazione dei test sperimentali.*

Nel corso dei primi 3 avviamenti dell'impianto sono state messe a punto le procedure di start-up e shut-down, significativamente modificate e migliorate rispetto alle precedenti campagne sperimentali. Relativamente alla fase di funzionamento in gassificazione, il principale obiettivo, inizialmente, è stato quello di incrementare via via la potenzialità del reattore, al fine di

individuare il valore ottimale; parallelamente si è lavorato sulla ottimizzazione delle caratteristiche del syngas e, più in generale, dell'efficienza del processo.

Gli ultimi test effettuati hanno riguardato la verifica preliminare del processo di co-gassificazione di carbone con biomasse (pellet di legno) e di gassificazione con aria arricchita in ossigeno.

#### *4.2 COMBUSTIBILE IMPIEGATO*

I test sperimentali sulla piattaforma pilota sono stati quasi tutti eseguiti con carbone sudafricano, a basso tenore di zolfo, mentre in alcuni test (in particolare quando sono stati testati i processi di desolforazione a freddo con solventi a base di ammine) è stato impiegato, in miscela al 10 e 20% in peso, anche carbone Sulcis, ad alto tenore di zolfo, o pellet di legno. Tali combustibili sono stati caratterizzati nei laboratori Sotacarbo.

In particolare, di tali combustibili è stata effettuata l'analisi immediata (mediante termogravimetro), l'analisi elementare (mediante il determinatore CHN/S) e l'analisi calorimetrica per la determinazione del potere calorifico inferiore.

##### Analisi immediata

L'analisi immediata del combustibile impiegato è stata effettuata mediante un termogravimetro LECO TGA-701, secondo il metodo di analisi rispondente alla normativa ASTM D5142 Moisture Volatile Ash, che prevede l'analisi in sequenza di umidità, volatili e ceneri. In accordo con tale metodo, l'analisi dei volatili è effettuata portando il campione alla temperatura di 107 °C, l'analisi della devolatilizzazione avviene a una temperatura di 950 °C mentre l'analisi delle ceneri prevede un successivo raffreddamento a 752 °C e cambio del gas di copertura da azoto a ossigeno.

Il risultato finale dell'analisi immediata, riportato in tabella 4.2, è la media di un'analisi termogravimetrica effettuata su diversi campioni di carbone macinati in tempi diversi.

##### Analisi elementare

L'analisi elementare del carbone impiegato è stata effettuata mediante un determinatore LECO Truspec CHN/S, secondo la procedura indicata dal fornitore dello strumento, su campioni di circa 100 mg.

In particolare, il modulo CHN opera una combustione rapida e completa, con ossigeno, del campione alla temperatura di 950 °C, e il contenuto di carbonio, idrogeno e azoto è determinato mediante un'analisi dei gas. D'altra parte, il modulo di determinazione del contenuto di zolfo opera una combustione, sempre con ossigeno, alla temperatura di 1350 °C e analizza il contenuto di SO<sub>2</sub> nel gas mediante un rivelatore a infrarossi.

Il risultato finale dell'analisi elementare, riportato in tabella 4.2, è la media di un'analisi CHN/S effettuata su diversi campioni di carbone macinati in tempi diversi.

#### Determinazione del potere calorifico

La determinazione del potere calorifico superiore del combustibile è stata effettuata mediante un calorimetro LECO AC-500, secondo il metodo di analisi isoperibolico rispondente alle normative ASTM, ISO, DIN e BSI, su campioni di circa 1 g. Il potere calorifico è determinato misurando la variazione di temperatura di un volume d'acqua dovuta alla combustione, in ambiente controllato, del campione di combustibile.

Il risultato finale dell'analisi, riportato in tabella 4.2, è la media di un'analisi calorimetrica effettuata su diversi campioni di carbone macinati in tempi diversi.

Il potere calorifico inferiore del combustibile impiegato è stato calcolato mediante il metodo empirico di Dulong (formula 4.2). In particolare, i poteri calorifici superiore e inferiore possono essere calcolati, rispettivamente, secondo le due seguenti formule (la prima espressa in forma semplificata):

$$H_s \left[ \frac{kJ}{kg} \right] = 33950 \cdot X_C + 144200 \cdot \left( X_{H_2} - \frac{X_{O_2}}{8} \right) + 9400 \cdot X_S \quad (4.1)$$

$$H_i \left[ \frac{kJ}{kg} \right] = H_s - 2400 \cdot \left( X_{H_2O} + 9 \cdot X_{H_2} \right) \quad (4.2)$$

in cui X<sub>C</sub>, X<sub>H<sub>2</sub></sub>, X<sub>O<sub>2</sub></sub>, X<sub>S</sub>, X<sub>H<sub>2</sub>O</sub> rappresentano rispettivamente la frazione massica di carbonio, idrogeno, ossigeno, zolfo e umidità.

### Sintesi dei risultati

La seguente tabella 4.2 riporta, in sintesi, i risultati delle analisi effettuate sui campioni di carbone sudafricano e di carbone Sulcis, insieme a una valutazione (ottenuta dalla media pesata delle composizioni dei due combustibili considerati) delle caratteristiche delle miscele al 10 e al 20% in peso di quest'ultimo.

Tipologia di carbone	100% Sudafr.	100% Sulcis	80% Sudafr. 20% Sulcis	90% Sudafr. 10% Sulcis
<i>Analisi immediata (in massa)</i>				
Carbonio fisso	72.58 %	40.65 %	66.19 %	69.39 %
Umidità	3.64 %	7.45 %	4.40 %	4.02 %
Volatili	8.81 %	40.45 %	15.14 %	11.97 %
Ceneri	14.97 %	11.45 %	14.27 %	14.62 %
<i>Analisi elementare (in massa)</i>				
Carbonio totale	75.56 %	66.49 %	73.75 %	74.65 %
Idrogeno	3.86 %	6.18 %	4.32 %	4.09 %
Azoto	1.40 %	1.41 %	1.40 %	1.40 %
Zolfo	0.57 %	7.02 %	1.86 %	1.22 %
Umidità	3.64 %	7.45 %	4.40 %	4.02 %
Ceneri	14.97 %	11.45 %	14.27 %	14.62 %
<i>Potere calorifico</i>				
Potere calorifico superiore	28.10 MJ/kg	22.59 MJ/kg	27.00 MJ/kg	27.55 MJ/kg
Potere calorifico inferiore	27.18 MJ/kg	21.07 MJ/kg	25.96 MJ/kg	26.57 MJ/kg

*Tabella 4.2. Caratterizzazione dei combustibili impiegati.*

Allo stesso modo, la seguente tabella 4.3 riporta i risultati delle analisi effettuate sui campioni di pellet di legno, insieme a una valutazione delle caratteristiche delle miscele con carbone Sudafricano al 10 e al 20% in peso di pellet.

Tipologia di carbone	100% Sudafr.	100% Pellet	80% Sudafr. 20% Pellet	90% Sudafr. 10% Pellet
<i>Analisi immediata (in massa)</i>				
Carbonio fisso	72.58 %	17.70 %	61.60 %	67.09 %
Umidità	3.64 %	8.57 %	4.63 %	4.13 %
Volatili	8.81 %	73.32 %	21.71 %	15.26 %
Ceneri	14.97 %	0.42 %	12.06 %	13.52 %
<i>Analisi elementare (in massa)</i>				
Carbonio totale	75.56 %	79.51 %	76.35 %	75.96 %
Idrogeno	3.86 %	11.18 %	5.32 %	4.59 %
Azoto	1.40 %	0.32 %	1.18 %	1.29 %
Zolfo	0.57 %	0.00 %	0.46 %	0.51 %
Umidità	3.64 %	8.57 %	4.63 %	4.13 %
Ceneri	14.97 %	0.42 %	12.06 %	13.52 %
<i>Potere calorifico</i>				
Potere calorifico superiore	28.10 MJ/kg	18.45 MJ/kg	26.17 MJ/kg	27.13 MJ/kg
Potere calorifico inferiore	27.18 MJ/kg	16.85 MJ/kg	25.11 MJ/kg	26.15 MJ/kg

*Tabella 4.3. Caratterizzazione dei combustibili impiegati.*

## 5. Procedure di start-up e shut-down dell'impianto

Nel presente capitolo sono riportate le principali variazioni alle procedure di start-up e shut-down dell'impianto (rispetto a quelle indicate da Ansaldo Ricerche, costruttore del reattore) apportate nel corso del progetto di ricerca oggetto del presente documento.

Le procedure originali comportavano una serie di inconvenienti sia dal punto di vista del processo, sia da quello della sicurezza. Per tale motivo è stata adottata una serie di accorgimenti che sono stati testati nei primi avviamenti della campagna sperimentale oggetto del presente lavoro.

### 5.1 PROCEDURA DI START-UP

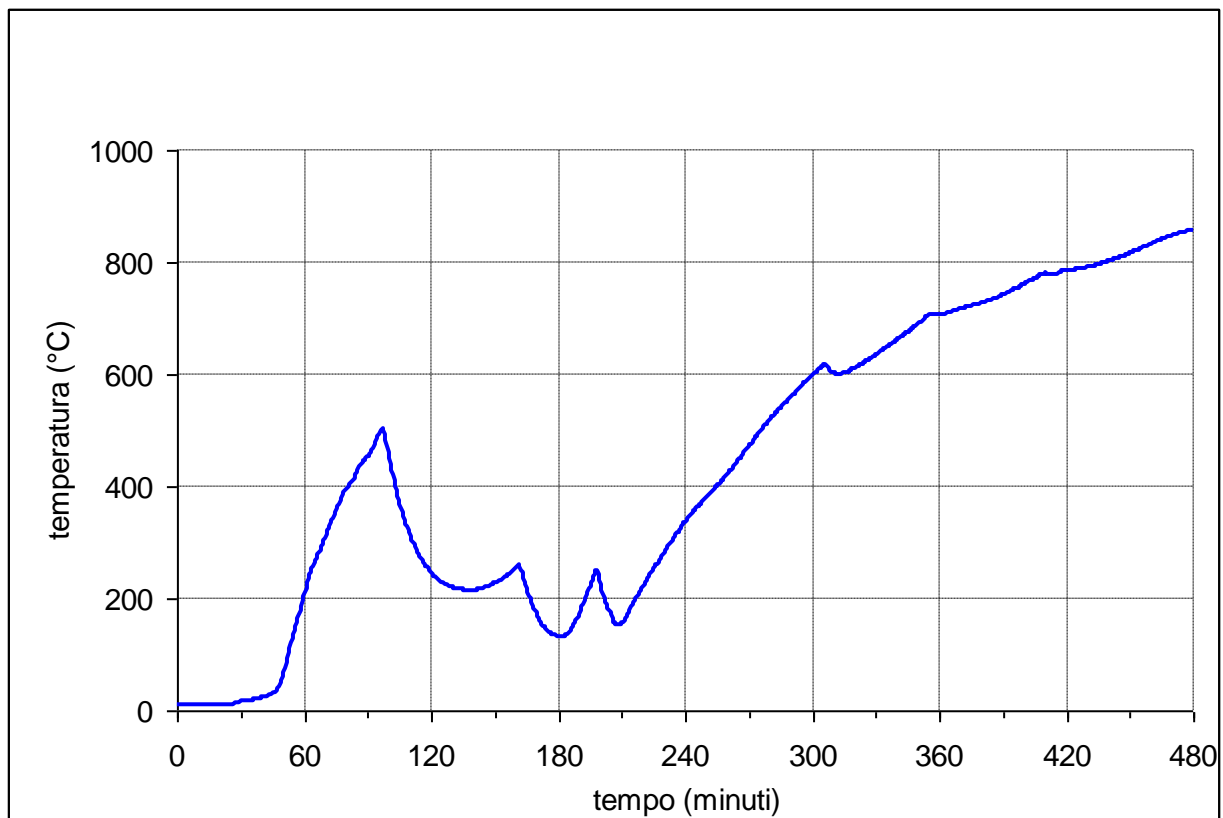
La procedura originale, indicata da Ansaldo Ricerche, di start-up del processo di gassificazione consiste principalmente nelle seguenti fasi operative:

- caricamento della carica iniziale, costituita da 10 dm<sup>3</sup> di argilla espansa (per la protezione della griglia dalle alte temperature), 10 dm<sup>3</sup> di pellet di legno additivato con un materiale paraffinico al fine di facilitare la combustione e 10 dm<sup>3</sup> di coke, per un totale di 30 dm<sup>3</sup> di riempimento (sui 90 complessivi);
- inertizzazione del letto (e di tutta la linea del syngas) con corrente di azoto;
- riscaldamento delle lampade ceramiche (senza invio di aria al reattore) fino al raggiungimento della temperatura di 800 °C, da mantenere per circa 10 minuti;
- spegnimento delle lampade e invio dell'aria di gassificazione (tramite le stesse lampade) e avviamento delle reazioni di combustione;
- una volta raggiunte le temperature volute all'interno del letto, invio del vapore;
- caricamento del carbone al fine di raggiungere il livello desiderato del letto, mantenuto in genere al di sotto del livello massimo consentito (circa 1300 mm).

Tale procedura comportava tempi di avviamento piuttosto lunghi ma soprattutto una forte perturbazione dei profili termici (soprattutto nella parte "calda" del letto, la più importante per le reazioni di combustione e gassificazione) dovuta a un significativo caricamento del carbone nella parte finale della procedura di avviamento, perturbazione i cui effetti duravano per alcune ore con



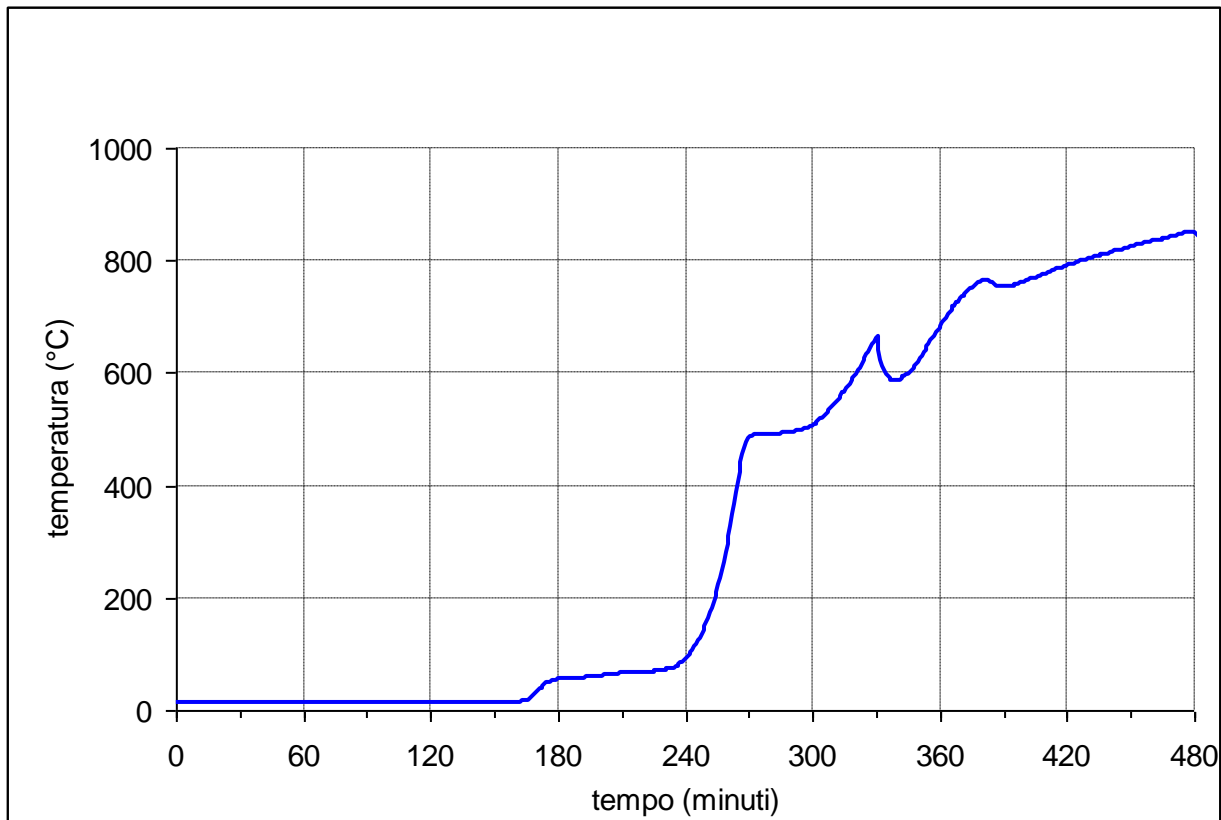
una conseguente notevole difficoltà a mantenere sotto controllo i profili termici. Inoltre, il riempimento solo parziale del reattore comportava tempi di permanenza del combustibile molto minori di quelli necessari, come evidenziato dall'eccessivo contenuto di materiale incombusto nello scarico. La figura 5.1 mostra, a titolo di esempio, il profilo termico misurato a 700 mm dal fondo del reattore nel corso della prova sperimentale del 17/12/2009, effettuata con un riempimento iniziale del reattore di 30 dm<sup>3</sup> (solo la carica di accensione). Dopo circa 97 minuti dall'inizio della fase di riscaldamento è stato effettuato un primo caricamento di 7 kg di carbone, seguito da altri caricamenti successivi (oltretutto insufficienti al completo riempimento del reattore), che hanno fortemente alterato il profilo termico del letto, con successive ripercussioni per oltre tre ore.



*Figura 5.1. Andamento della temperatura con caricamento del reattore a 30 dm<sup>3</sup> totali.*

Al fine di migliorare le condizioni di accensione dell'impianto e di ridurre quanto più possibile la perturbazione dei profili termici dovuta al caricamento di una grossa quantità di carbone, si è testato un avviamento dell'impianto con il reattore completamente pieno. In particolare, oltre ai 30 dm<sup>3</sup> di carica di accensione, nel corso del primo caricamento a freddo si è

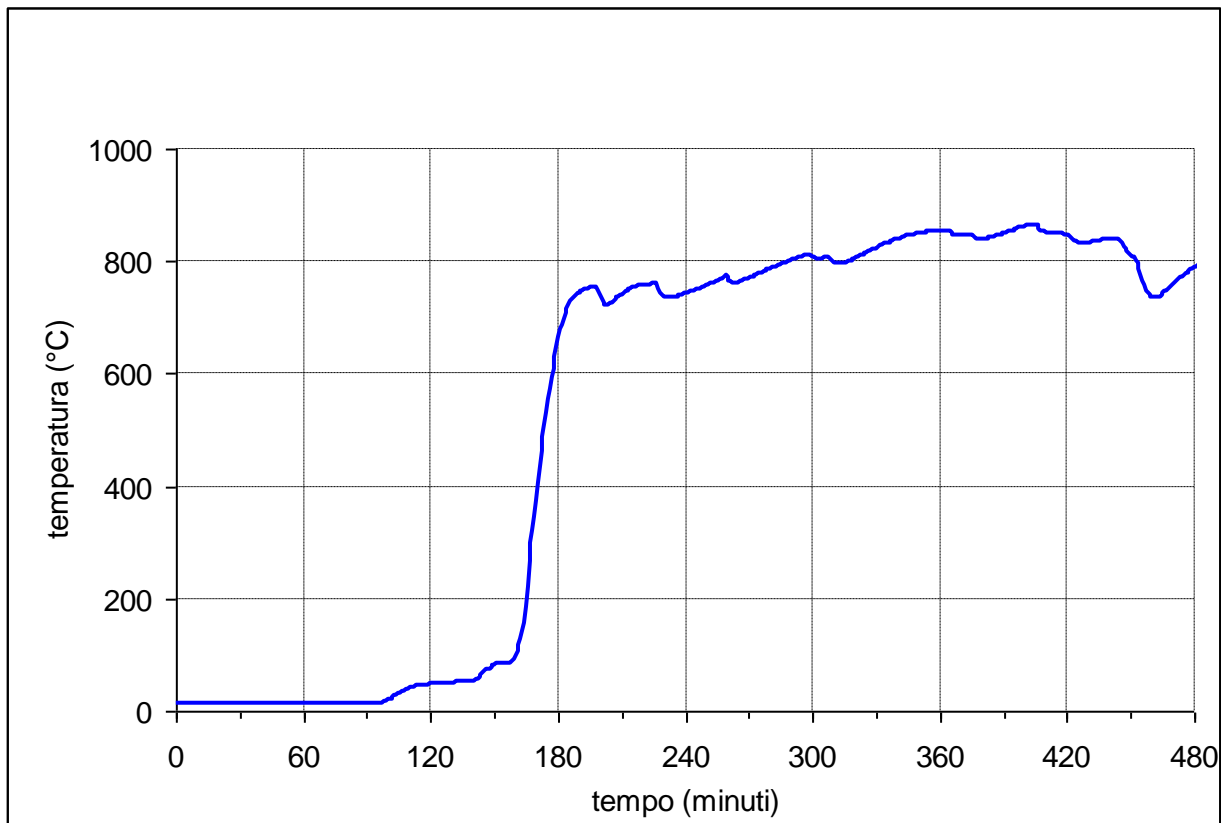
riempito completamente il reattore con ulteriori 60 dm<sup>3</sup> di carbone. Ciò ha portato a una migliore stabilità dei profili termici (come mostrato in figura 5.2, relativa alla prova sperimentale del 24/02/2010 e misurata sempre a 700 mm dal fondo del reattore), ma le eccessive perdite di carico hanno comportato una perdita di syngas dalla sezione di scarico delle ceneri.



*Figura 5.2. Andamento della temperatura con caricamento del reattore a 90 dm<sup>3</sup> totali.*

Per tale motivo, è stata testata, con successo, una soluzione di compromesso che prevede il riempimento a freddo del reattore con i 30 dm<sup>3</sup> di carica di accensione più altri 30 dm<sup>3</sup> (e non 60) di carbone. In tal modo è stata pressoché annullata la perdita di syngas dal fondo del gassificatore con una perturbazione quasi trascurabile dei profili termici. La figura 5.3 mostra il profilo termico, sempre a 700 mm dal fondo del gassificatore (ossia nella zona “calda” del reattore, significativamente al di sotto del livello del letto), rilevato nel corso della prova del 1/03/2010, la prima in cui è stata testata tale procedura di avviamento. Dal diagramma si possono notare le perturbazione estremamente ridotte della temperatura della parte “calda” del reattore

(significativamente al di sotto del livello del letto) dovuta ai caricamenti del carbone (circa 30 dm<sup>3</sup>, fino al completo riempimento del letto, distribuiti nell'arco di circa 10 minuti a circa due ore e mezza dall'accensione e ulteriori 10 dm<sup>3</sup> a circa tre ore e mezza dall'accensione.



*Figura 5.3. Andamento della temperatura con caricamento del reattore a 60 dm<sup>3</sup> totali.*

Per quanto riguarda i tempi di permanenza, è stata modificata la procedura al fine di operare (eccetto la fase di avviamento) con il reattore sempre pieno. A tale scopo, a conclusione della fase di avviamento e, in seguito, nel corso dell'intera prova, si effettuano caricamenti di circa 7 dm<sup>3</sup> di carbone ogniqualvolta il livello scende di circa 100 mm.

In sintesi, la nuova procedura di start-up dell'impianto può essere schematizzata per punti nel modo seguente:

- caricamento della carica iniziale, costituita da 10 dm<sup>3</sup> di argilla espansa (per la protezione della griglia dalle alte temperature), 10 dm<sup>3</sup> di pellet di legno additivato con un materiale paraffinico

al fine di facilitare la combustione e 10 dm<sup>3</sup> di coke, per un totale di 30 dm<sup>3</sup> di riempimento (sui 90 complessivi);

- caricamento di ulteriori 30 dm<sup>3</sup> di carbone;
- inertizzazione del letto (e di tutta la linea del syngas) con corrente di azoto;
- riscaldamento delle lampade ceramiche (senza invio di aria al reattore) fino al raggiungimento della temperatura di 800 °C, da mantenere per circa 10 minuti;
- spegnimento delle lampade e invio dell'aria di gassificazione dal di sotto della griglia di sostegno del letto e avviamento delle reazioni di combustione;
- una volta raggiunte le temperature volute nella parte bassa del letto, invio del vapore per la regolazione della temperatura;
- caricamento di circa 30 dm<sup>3</sup> di carbone (circa 10 dm<sup>3</sup> ogni 5-10 minuti) fino a raggiungere il completo riempimento del letto (circa 1300 mm).

## 5.2 PROCEDURA SI SHUT-DOWN

La procedura originale, indicata da Ansaldo Ricerche, di shut-down del processo di gassificazione consiste principalmente nelle seguenti fasi operative:

- interruzione dell'alimentazione del combustibile;
- chiusura dell'alimentazione dell'aria gassificante;
- invio del vapore (circa 18 kg/h, ovvero la massima portata disponibile prima delle successive modifiche d'impianto);
- al raggiungimento della temperatura di circa 300 °C (massimo valore indicato dalle termocoppie interne al gassificatore), spegnimento della torcia e inertizzazione del letto con corrente di azoto per circa 7 minuti;
- apertura dello stacco in atmosfera a valle del gassificatore;
- flussaggio con aria (20 kg/h) per verificare l'avvenuto spegnimento del letto di combustibile (in caso di un nuovo aumento delle temperature, indice della persistenza di processi di combustione, si ripete la procedura dalla fase di inertizzazione con azoto);
- svuotamento del letto a freddo (generalmente operata uno o due giorni dopo la fine della prova) attraverso le aperture delle lampade.

Tale procedura, condizionata tra l'altro dal malfunzionamento della griglia in fase di scarico ceneri (problema risolto nel corso del progetto oggetto del presente rapporto), presentava una serie di problematiche relative sia ai tempi per lo spegnimento, sia alla sicurezza.

Infatti, da un lato il raffreddamento del letto richiedeva diverse ore di flussaggio di solo vapore, con un eccessivo raffreddamento della parte inferiore del letto (in cui, oltretutto, la condensa di vapore procurava un impaccamento delle ceneri e conseguenti notevoli difficoltà in fase di svuotamento del reattore) e un raffreddamento molto più lento delle zone immediatamente superiori. D'altra parte, l'eccessiva quantità di combustibile all'interno del letto rendeva più probabile e frequente la presenza di punti caldi (non rilevabili dalla strumentazione) che, a lungo andare, innescavano nuovamente processi di combustione (consentiti dalla presenza di comburente dovuta all'apertura dello stacco in atmosfera) con l'impianto non più sotto diretto controllo del personale operativo.

Con la realizzazione di una nuova griglia, che consente lo scarico del materiale costituente il letto anche a impianto funzionante, è stato possibile modificare tale procedure di spegnimento rendendola significativamente più veloce e più sicura.

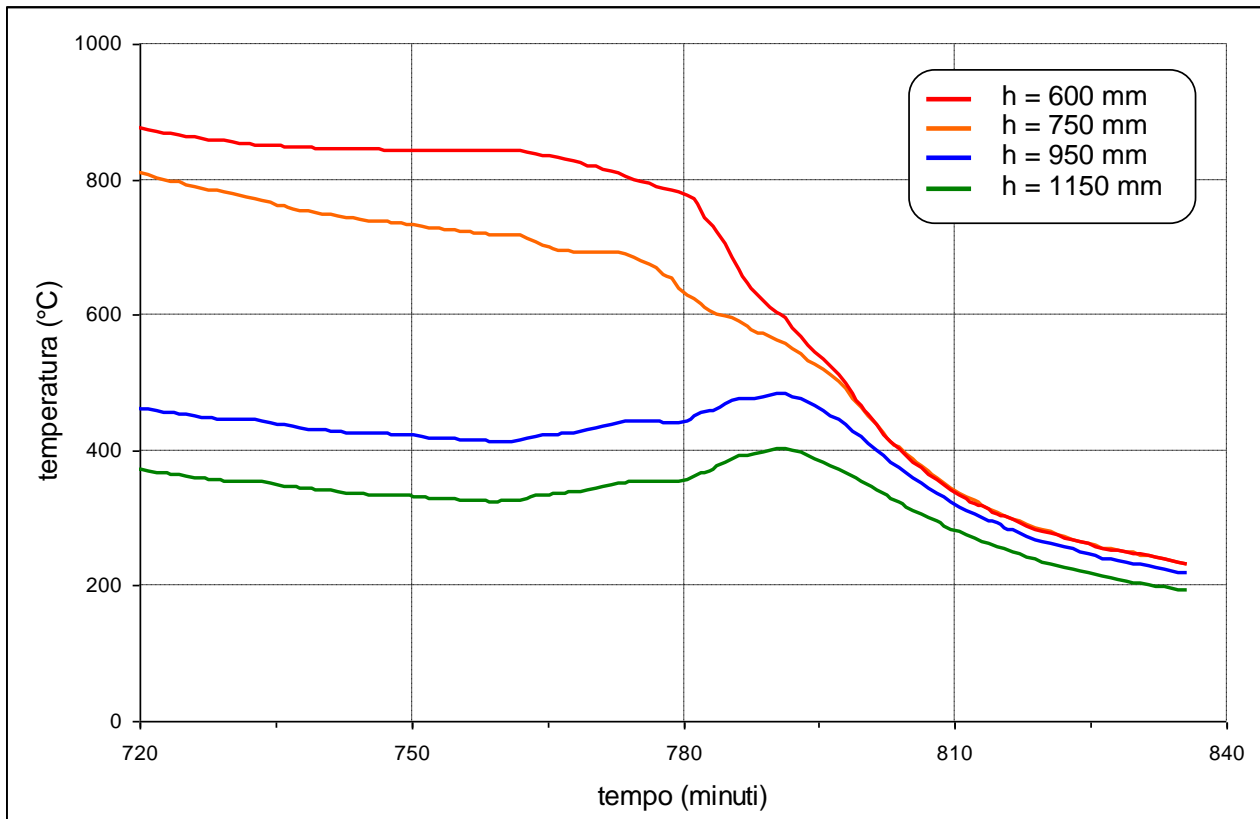
A tale scopo è stata messa a punto una procedura operativa che prevede lo svuotamento graduale del letto nel corso delle operazioni di raffreddamento dello stesso. In altre parole, prima di interrompere l'alimentazione dell'aria al reattore, si scarica gradualmente il gassificatore (mantenendo il controllo delle temperature nella parte bassa del letto) e si eseguono le operazioni di inertizzazione solo a reattore pressoché vuoto. La durata complessiva di tale procedura di spegnimento è tipicamente di circa 90 minuti.

In sintesi, si può riassumere la nuova procedura secondo il seguente schema:

- interruzione dell'alimentazione del combustibile;
- aumento della portata d'aria al fine di evitare la condensazione del vapore nella parte bassa del letto;
- scarico graduale del materiale costituente il letto, operato ogniqualvolta la termocoppia più bassa (posta a circa 150 mm dalla griglia) indica una temperatura non superiore a 600 °C;
- chiusura dell'alimentazione dell'aria gassificante;
- invio del vapore (circa 18 kg/h, ovvero la massima portata disponibile prima delle successive modifiche d'impianto);

- al raggiungimento della temperatura di 200 °C (massimo valore indicato dalle termocoppie interne al gassificatore), spegnimento della torcia;
- apertura dello stacco del syngas in atmosfera a valle del circuito;
- inertizzazione del letto con corrente di azoto per circa 7 minuti
- flussaggio con aria (20 kg/h) per verificare l'avvenuto spegnimento di ciò che eventualmente rimane del letto di combustibile (in caso di un nuovo aumento delle temperature, indice della persistenza di processi di combustione, si ripete la procedura dalla fase di inertizzazione con azoto).

A titolo di esempio, la figura 5.4 mostra l'andamento dei profili termici durante la fase di spegnimento misurati, nel corso della prova del 4/03/2010, dalle termocoppie poste rispettivamente a 600, 750, 950 e 1150 mm dalla griglia. In particolare, prima della fase di spegnimento (avviata attorno al minuto 750 con la chiusura dell'aria), si ha, al di sotto del livello del letto di combustibile (a circa 900 mm dalla griglia) una temperatura attorno agli 800 °C, mentre al di sopra del letto la temperatura è di circa 400 °C.



*Figura 5.4. Andamento delle temperature durante la fase di spegnimento.*

Nel corso della fase di spegnimento, invece, si ha un abbassamento delle temperature che, nel giro di circa 90 minuti raggiungono il valore di circa 200 °C.

## 6. Prestazioni “standard” del processo di gassificazione

Il presente capitolo riporta i principali risultati del lavoro di ottimizzazione del processo di gassificazione. In particolare, nel corso della campagna sperimentale effettuata nell’ambito del progetto di ricerca in cui si inquadra il presente documento, è stato possibile migliorare in maniera significativa le prestazioni del processo di gassificazione rispetto a quelle osservate nelle precedenti campagne sperimentali.

Come prestazioni “standard” del processo si intendono quelle che, ad oggi, possono essere considerate le condizioni ottimali (in termini di efficienza e qualità del syngas) di funzionamento con carbone sudafricano, mediate in un intervallo di tempo sufficientemente ampio (oltre 6 ore) entro il quale i parametri operativi possono ritenersi pressoché costanti.

Nella fattispecie delle prove effettuate, è stata assunta come situazione “standard” quella ottenuta nel corso della prova sperimentale del 24/06/2010, in cui il processo è stato esercito con una portata d’aria pari a circa 37 kg/h e una portata di vapore di 6 kg/h.

### 6.1 PROPRIETÀ DEL SYNGAS

La composizione del syngas prodotto è stata determinata mediante l’analisi al gas cromatografo (di cui al paragrafo 2.3 del presente documento), collegato a una presa di campionamento situata all’uscita del gassificatore.

La tabella 6.1 riporta in sintesi la composizione del syngas (in termini di percentuali in volume e in massa) nelle condizioni “standard” di funzionamento. In particolare, le concentrazioni delle singole specie chimiche (su base secca) sono mediate nell’arco dell’intera fase di funzionamento considerata, della durata di oltre sei ore.

<i>Specie chimica</i>	<i>% in volume</i>	<i>Variabilità</i>	<i>% in massa</i>
CO	18.07%	15.2-19.9%	20.69%
CO <sub>2</sub>	9.47%	8.4-11.2%	17.03%
H <sub>2</sub>	18.89%	17.2-22.1%	1.56%
N <sub>2</sub>	51.28%	41.6-57.9%	58.71%
CH <sub>4</sub>	1.51%	1.1-2.0%	0.99%
H <sub>2</sub> S	0.03%	-	0.04%
COS	0.01%	-	0.02%
O <sub>2</sub>	0.74%	0.3-1.3%	0.96%

*Tabella 6.1. Composizione “standard” del syngas.*



Il syngas prodotto (su base secca) ammonta a 46.8 Nm<sup>3</sup>/h (valore medio nell'intervallo di tempo considerato, corrispondente a circa 42.9 kg/h) e fuoriesce dal reattore a una temperatura media di circa 126 °C (con una variabilità generalmente compresa tra 100 e 200 °C). Il potere calorifico inferiore, calcolato come media dei poteri calorifici delle singole specie chimiche pesati sulla base delle frazioni massiche delle stesse, è pari a 4.50 MJ/kg.

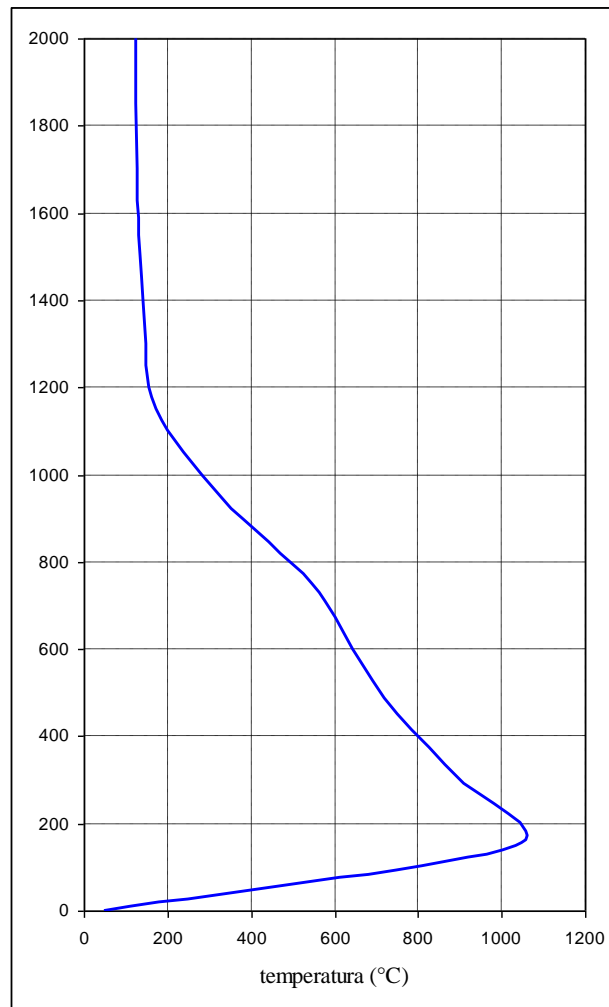
## 6.2 PROFILI TERMICI

Il profili termici all'interno del gassificatore sono fortemente variabili nel corso di ciascuna prova sperimentale, essendo influenzati da una serie di fattori quali i successivi caricamenti di carbone e scarichi delle ceneri, le portate di aria e vapore e le loro relative variazioni e così via. La capacità di mantenere sufficientemente stabili i profili termici del processo è stato uno dei principali risultati conseguiti nel corso della campagna sperimentale oggetto del presente documento.

Durante ciascuna fase del processo di gassificazione, il profilo termico è determinato mediante una termocoppia multipla dotata di 11 sensori distribuiti lungo tutta l'altezza del reattore, a una distanza, l'uno dall'altro, di 150 o 200 mm (a seconda delle differenti zone del reattore).

Mediando, nell'intervallo di tempo considerato, i valori di temperatura registrati da ciascun sensore della termocoppia multipla, è stato ottenuto il profilo termico "standard" del processo, riportato in figura 6.1.

Da tale profilo risulta evidente la zona del reattore (compresa tra la griglia e i primi 800 mm di letto) entro la quale avviene il grosso delle reazioni di combustione e gassificazione, caratterizzata da una temperatura massima di circa 1000 °C nella zona in cui l'aria gassificante entra in contatto col combustibile. Al di sopra degli 800 mm di letto, fino a circa 1200-1300 mm, si ha la zona in cui il carbone, nel suo graduale procedere dall'alto verso il basso, completa le fasi di essiccazione e devolatilizzazione, a una temperatura tipicamente compresa tra i 300 e i 600 °C. Nel *freeboard*, al di sopra del livello del letto (1200-1300 mm) la temperatura si mantiene pressoché uniforme al valore di circa 125-130 °C (la temperatura al *freeboard* è uno dei parametri maggiormente variabili nel corso di ciascuna singola prova).



*Figura 6.1. Profilo di temperatura medio nelle condizioni “standard”.*

### 6.3 VALUTAZIONE DELLE PRESTAZIONI GLOBALI

Nel presente paragrafo è presentata una analisi globale delle prestazioni del processo di gassificazione, espressa sulla base dei principali parametri di valutazione delle prestazioni di impianti di tal tipo.

#### Potenzialità

La potenzialità dell’impianto è stata espressa in termini di consumo orario di combustibile nelle fasi di funzionamento “a regime” del processo di gassificazione. La valutazione è stata fatta mediando, in un intervallo di tempo opportuno (oltre sei ore, durante le quali le condizioni di

gassificazione sono state mantenute pressoché costanti) la quantità di combustibile introdotta nel reattore al fine di mantenere costante il livello del letto (al valore massimo di circa 1300 mm).

È importante sottolineare che, in generale, la potenzialità del processo è fortemente dipendente dalla reattività e dalla composizione del combustibile impiegato e dalle condizioni operative dell'impianto (portate di agenti gassificanti, tempi di permanenza del combustibile nel letto, profili termici e così via).

Nel corso delle precedenti campagne sperimentali condotte nell'impianto pilota, caratterizzate dalla impossibilità di scaricare le ceneri attraverso la griglia e dal costante invio di gran parte dell'aria gassificante attraverso le lampade di accensione, era stata riscontrata una potenzialità complessiva dell'ordine dei 5-7 kg/h di combustibile, con una durata massima delle prove di circa 8 ore (oltre le quali l'impossibilità di operare lo scarico delle ceneri rendeva impossibile un controllo delle temperature).

Nel corso della campagna sperimentale oggetto del presente lavoro, tale potenzialità è stata inizialmente incrementata fino a circa 10 kg/h, sempre con l'invio di una porzione di aria attraverso le lampade di accensione. In tali prove, però, è stata riscontrata una eccessiva quantità di materiale incombusto nelle ceneri.

A seguito della variazione della procedura operativa (con l'invio dell'intera portata d'aria attraverso la griglia), si è partiti dal funzionamento del gassificatore con una portata d'aria estremamente limitata (circa 12 kg/h), a cui corrispondeva una potenzialità del processo di circa 1-2 kg/h di combustibile consumato. Nel corso delle prove fin'ora effettuate è stata gradualmente aumentata la portata degli agenti gassificanti e modificata la granulometria del combustibile (operando una vagliatura dello stesso allo scopo di rimuovere i fini). A tali variazioni è corrisposto un incremento significativo della potenzialità del reattore.

Complessivamente, nei test sperimentali fin'ora effettuati è stata rilevata una potenzialità massima effettiva del reattore poco superiore ai 10 kg/h di carbone (le condizioni di massima potenzialità verranno discusse nel capitolo 7).

Nelle condizioni "standard" di funzionamento è stata riscontrata una potenzialità del processo di circa 8.0 kg/h di carbone (corrispondenti a circa 60 kW). Tale risultato è stato ottenuto, come precedentemente indicato, con l'immissione di una portata d'aria di circa 37 kg/h e di una portata di vapore di 6 kg/h.

### Tempi di permanenza del combustibile nel letto

Nelle attuali condizioni di funzionamento, è stato valutato un tempo medio di permanenza del combustibile nel letto di reazione dell'ordine di 5-6 ore, confrontabile con quelli comunemente indicati nella letteratura scientifica per i gassificatori ad aria (HM Associates Inc. et al., 2003) e notevolmente superiore, ovviamente, a quelli relativi ai processi di gassificazione con ossigeno, generalmente compresi tra i 30 e i 120 minuti (Supp, 1990; Synthetic Fuel Associates, 1983).

### Resa del gassificatore

La resa del gassificatore (*gasifier yield*) esprime quantità specifica di syngas prodotto in rapporto alla portata massica del combustibile gassificato (Pettinau et al., 2009):

$$Y = \frac{\dot{v}_S}{\dot{m}_C} \quad (6.1)$$

con  $\dot{v}_S$  portata volumetrica del syngas (espressa in Nm<sup>3</sup>/h) e  $\dot{m}_C$  portata massica di carbone (in kg/h).

Con riferimento alle condizioni “standard” di gassificazione, la resa è stata misurata pari a 5.36 Nm<sup>3</sup>/kg.

### Rendimento di gas freddo

Il principale parametro comunemente utilizzato per una valutazione generale di un processo di gassificazione è il rendimento di gas freddo  $\eta_{GF}$  (*cold gas efficiency*), definito come il rapporto tra la potenza chimica (prodotto tra portata e potere calorifico) prodotta dal gassificatore sotto forma di syngas e quella introdotta nel gassificatore sotto forma di carbone:

$$\eta_{GF} = \frac{\dot{m}_S \cdot H_{iS}}{\dot{m}_C \cdot H_{iC}} \quad (6.2)$$

in cui  $\dot{m}_S$  ed  $\dot{m}_C$  sono rispettivamente le portate massiche di syngas e carbone, mentre  $H_{iS}$  e  $H_{iC}$  sono rispettivamente i poteri calorifici inferiori degli stessi combustibili.

Pertanto gli altri contributi energetici (quali, ad esempio, il contributo energetico associato all'immissione di vapore) non sono considerati da tale parametro, che è una conseguenza diretta del potere calorifico inferiore del carbone e della composizione del syngas prodotto (Pettinau et al., 2010).

Con riferimento alle condizioni “standard” di funzionamento, la gassificazione di 8.0 kg/h di carbone sudafricano, caratterizzato da un potere calorifico inferiore di 27.18 MJ/kg, ha comportato la produzione di 46.83 kg/h di syngas, a sua volta caratterizzato da un potere calorifico inferiore pari a 4.50 MJ/kg. Complessivamente, il rendimento di gas freddo nelle condizioni “standard” di funzionamento è pari al 96.93%. Tale valore è confrontabile con quello tipico dei processi di gassificazione convenzionali in letto fisso up-draft.

### Rendimento di gas caldo

Un ulteriore parametro frequentemente utilizzato per caratterizzare un processo di gassificazione è il cosiddetto rendimento di gas caldo (hot gas efficiency) che, rispetto al rendimento di gas freddo, tiene conto di tutti gli apporti e le produzioni energetiche del processo di gassificazione.

Tale rendimento è definito dalla relazione generale seguente:

$$\eta_{GC} = \frac{\dot{m}_S \cdot (H_{iS} + h_S) + \dot{m}_V \cdot (h_V - h_A)}{\dot{m}_C \cdot H_{iC} + Q_P + \frac{L_P}{\eta_e}} \quad (6.3)$$

Il primo termine a numeratore indica la somma dell'energia chimica e termica associata al syngas prodotto, tenente conto sia del contributo chimico, espresso in termini di potere calorifico inferiore, che dell'energia termica associata al gas (e ipoteticamente recuperabile da un suo raffreddamento fino a temperatura ambiente), moltiplicati per la portata massica. Il secondo termine a numeratore indica l'energia termica (espressa come prodotto tra portata massica e variazione di entalpia) associata all'eventuale produzione di vapore all'interno del processo, termine che dunque non sussiste nel caso del processo in questione.

I termini indicati a denominatore rappresentano invece i consumi in termini di energia chimica, termica e meccanica, rispettivamente. In particolare, l'energia chimica associata al combustibile gassificato è pari al prodotto tra portata e potere calorifico inferiore. Il termine  $Q_p$  rappresenta l'apporto esterno di energia termica che, nella fattispecie, può essere assunto pari all'energia termica necessaria per la produzione del vapore di processo (vapore che, alla pressione di 0.14 MPa passa dalla fase liquida alla temperatura di 25 °C alla fase vapore alla temperatura di 110 °C, con una variazione di entalpia pari a 2585.35 kJ/kg). Infine, nel caso in esame, il termine relativo all'energia meccanica può essere completamente trascurato.

Complessivamente, sulla base di tali assunzioni, il rendimento di gas caldo nelle condizioni "standard" di funzionamento risulta pari al 92.90%.

#### *Prestazioni complessive del processo*

Sulla base delle considerazioni di cui ai sottoparagrafi precedenti e con riferimento alle condizioni "standard" del processo, si possono sintetizzare le prestazioni complessive dell'impianto mediante la seguente tabella 6.2.

<i>Parametri operativi in condizioni "standard"</i>	
Consumo carbone (kg/h)	8.0
Potere calorifico inferiore del carbone (MJ/kg)	27.18
Portata d'aria (kg/h)	36.80
Portata di vapore (kg/h)	6.07
Rapporto massico aria/carbone	4.60
Rapporto massico vapore/carbone	0.76
<i>Composizione "standard" del syngas secco (frazioni molari)</i>	
CO	0.1807
CO <sub>2</sub>	0.0947
H <sub>2</sub>	0.1889
N <sub>2</sub>	0.5128
CH <sub>4</sub>	0.0151
H <sub>2</sub> S	0.0003
COS	0.0001
O <sub>2</sub>	0.0074
<i>Prestazioni "standard" del gassificatore</i>	
Portata massica di syngas (kg/h)	46.83
Portata volumetrica di syngas (Nm <sup>3</sup> /h)	42.90
Potere calorifico inferiore del syngas (MJ/kg)	4.50
Calore specifico a pressione costante (kJ/kg·K)	1.23
Pressione del syngas (MPa)	0.14
Temperatura di uscita del syngas (°C)	126
Temperatura massima di reazione (°C)	1034
Rendimento di gas freddo	96.93%
Rendimento di gas caldo	92.90%
Resa del gassificatore (Nm <sup>3</sup> /kg)	5.36

*Tabella 6.2. Sintesi delle prestazioni del gassificatore in condizioni "standard".*

## 7. Prestazioni in differenti condizioni operative

Il presente capitolo riporta, in termini generali, un confronto tra le prestazioni “standard” del processo e le prestazioni dello stesso in differenti condizioni operative. Da tale analisi sono stati esclusi i test di funzionamento con miscele di ossigeno e anidride carbonica, ai quali è dedicato un apposito capitolo.

In particolare, nella tabella 7.1 sono riportati i risultati di un test effettuato utilizzando il 20% (in peso) di carbone Sulcis e quelli della prova in cui è stata riscontrata la massima potenzialità del reattore (utilizzando esclusivamente carbone sudafricano), confrontati con quelli relativi alle condizioni di funzionamento “standard”.

	Condizioni “standard”	Massima potenzialità	20% (in peso) carbone Sulcis
<i>Parametri operativi</i>			
Consumo carbone (kg/h)	8.0	10.3	10.5
Potere calorifico inferiore del carbone (MJ/kg)	27.18	27.18	25.96
Portata d'aria (kg/h)	36.80	45.0	41.2
Portata di vapore (kg/h)	6.07	10.0	7.8
Rapporto massico aria/carbone	4.60	4.37	3.92
Rapporto massico vapore/carbone	0.76	0.97	0.74
<i>Composizione del syngas secco (frazioni molari)</i>			
CO	0.1807	0.1533	0.1772
CO <sub>2</sub>	0.0947	0.1076	0.0969
H <sub>2</sub>	0.1889	0.1893	0.2149
N <sub>2</sub>	0.5128	0.5147	0.4780
CH <sub>4</sub>	0.0151	0.0109	0.0151
H <sub>2</sub> S	0.0003	0.0001	0.0006
COS	0.0001	0.0001	0.0001
O <sub>2</sub>	0.0074	0.0240	0.0172
<i>Prestazioni del gassificatore</i>			
Portata massica di syngas (kg/h)	46.83	57.78	54.84
Portata volumetrica di syngas (Nm <sup>3</sup> /h)	42.90	52.26	51.49
Potere calorifico inferiore del syngas (MJ/kg)	4.50	3.98	4.83
Calore specifico a pressione costante (kJ/kg·K)	1.23	1.22	1.27
Pressione del syngas (MPa)	0.14	0.14	0.14
Temperatura di uscita del syngas (°C)	126	275	170
Temperatura massima di reazione (°C)	1034	1000	1050
Rendimento di gas freddo	96.93%	82.14%	97.20%
Rendimento di gas caldo	92.90%	80.96%	93.93%
Resa del gassificatore (Nm <sup>3</sup> /kg)	5.36	5.07	4.90

*Tabella 7.1. Sintesi delle prestazioni del gassificatore in condizioni “standard”.*



I risultati di tali prove sono stati elaborati secondo la stessa metodologia utilizzata per la valutazione delle condizioni di funzionamento “standard”, illustrata nel capitolo 6 del presente documento.

### *7.1 CONDIZIONI DI MASSIMA POTENZIALITÀ DELL'IMPIANTO*

A titolo di esempio, nella tabella 7.1 sono riportate le condizioni di funzionamento dell'impianto alle quali è corrisposta quella che, ad oggi, è la massima potenzialità del processo alimentato con carbone sudafricano.

L'elevata potenzialità è principalmente conseguenza di una elevata portata d'aria gassificante. Ciò comporta, rispetto alle condizioni ottimali, uno spostamento degli equilibri interni al gassificatore verso la combustione, con un conseguente aumento del rapporto molare  $\text{CO}_2/\text{CO}$  e una riduzione del contenuto energetico del syngas (il potere calorifico inferiore è pari a 3.98 MJ/kg, contro i 4.50 MJ/kg ottenuti in condizioni “standard”). Il contenuto di idrogeno nel syngas (pari a circa il 19% in volume) non cambia, in modo significativo, rispetto alle condizioni “standard” per via del maggiore apporto di vapore.

Nonostante l'elevata produzione di syngas, il rendimento di gas freddo è risultato pari all'82.14%, nettamente inferiore rispetto a quello riscontrato nelle condizioni “standard” (96.93%).

### *7.2 GASSIFICAZIONE CON MISCELE DI CARBONE SULCIS E SUDAFRICANO*

Come precedentemente accennato, nel corso della campagna sperimentale oggetto del presente documento sono state effettuate due prove utilizzando una piccola quantità (10 e 20% in peso) di carbone Sulcis (la cui composizione è riportata in tabella 4.2). Tali test hanno avuto il doppio risultato di testare il processo in differenti condizioni operative e di incrementare il contenuto di  $\text{H}_2\text{S}$  nel syngas al fine di valutare l'efficienza dei sistemi di desolforazione. Per quest'ultimo aspetto si rimanda al documento “Sperimentazione dei sistemi di lavaggio del syngas con solventi liquidi di diversa natura” (Ferrara, Frau, Pettinau, 2010) sviluppato nell'ambito del medesimo progetto di ricerca.

Particolarmente significativa, al riguardo, è stata la prova sperimentale con l'utilizzo di carbone Sulcis (al 20%) miscelato con carbone sudafricano; nel corso di tale prova è stata riscontrata una potenzialità dell'impianto di circa 10.5 kg/h di carbone, con la produzione di oltre

50 Nm<sup>3</sup>/h di syngas caratterizzato da un potere calorifico inferiore piuttosto elevato (4.83 MJ/kg); il rendimento di gas freddo è stato del 97.20%.

Le ottime prestazioni dell'impianto riscontrate in tale prova (principalmente in termini di potenzialità, potere calorifico del syngas e rendimento di gas freddo) sono principalmente conseguenza delle caratteristiche del carbone Sulcis, e in particolare della sua elevata reattività.

### *7.3 CO-GASSIFICAZIONE DI CARBONE E BIOMASSE*

Nel corso della campagna sperimentale sono stati effettuati due test preliminari di co-gassificazione di carbone e biomasse. In particolare è stato miscelato il carbone sudafricano con una piccola percentuale (10 e 20% in peso, rispettivamente) di pellet di legno, la cui composizione è riportata in tabella 4.3.

Nel corso del test di gassificazione con il 10% di pellet di legno, non è stato possibile mantenere il controllo del profilo termico nella parte più calda del reattore; in tale zona si è lavorato con una temperatura media piuttosto bassa (attorno ai 970 °C), nonostante la portata d'aria elevata (55-56 kg/h). Ciò ha portato alla produzione di un syngas caratterizzato da un tenore di idrogeno mediamente pari al 21-22% e con un rendimento di gas freddo estremamente basso (60% circa). I risultati sperimentali di tale prova non sono comunque significativi per un'analisi comparata delle prestazioni del processo di gassificazione.

Il test preliminare di co-gassificazione con il 20% di biomassa è stato condotto con condizioni operative molto simili a quelle "standard" ed è stato possibile mantenere, per un lungo arco di tempo, condizioni di funzionamento stazionarie.

La seguente tabella 7.2 riporta una sintesi dei principali risultati di tale test a confronto con le condizioni "standard" di gassificazione (con solo carbone sudafricano).

	Condizioni "standard"	20% (in peso) biomassa
<i>Parametri operativi</i>		
Consumo carbone (kg/h)	8.0	10.2
Potere calorifico inferiore del carbone (MJ/kg)	27.18	25.11
Portata d'aria (kg/h)	36.80	35.03
Portata di vapore (kg/h)	6.07	6.72
Rapporto massico aria/carbone	4.60	3.43
Rapporto massico vapore/carbone	0.76	0.66
<i>Composizione del syngas secco (frazioni molari)</i>		
CO	0.1807	0.1681
CO <sub>2</sub>	0.0947	0.0883
H <sub>2</sub>	0.1889	0.1888
N <sub>2</sub>	0.5128	0.5046
CH <sub>4</sub>	0.0151	0.0173
H <sub>2</sub> S	0.0003	0.0000
COS	0.0001	0.0001
O <sub>2</sub>	0.0074	0.0328
<i>Prestazioni del gassificatore</i>		
Portata massica di syngas (kg/h)	46.83	49.23
Portata volumetrica di syngas (Nm <sup>3</sup> /h)	42.90	45.14
Potere calorifico inferiore del syngas (MJ/kg)	4.50	4.44
Calore specifico a pressione costante (kJ/kg·K)	1.23	1.23
Pressione del syngas (MPa)	0.14	0.14
Temperatura di uscita del syngas (°C)	126	142
Temperatura massima di reazione (°C)	1034	1047
Rendimento di gas freddo	96.93%	85.30%
Rendimento di gas caldo	92.90%	82.47%
Resa del gassificatore (Nm <sup>3</sup> /kg)	5.36	4.43

*Tabella 7.2. Sintesi delle prestazioni del co-gassificatore.*

Rispetto alle condizioni di funzionamento "standard", il test di co-gassificazione è stato effettuato con le stesse portate di aria e vapore (rispettivamente 35-37 kg/h e 6-7 kg/h) e con la stessa temperatura nella zona di gassificazione e combustione (1000-1050 °C). Tali condizioni, nel caso dell'aggiunta di biomasse legnose alla miscela combustibile, hanno comportato un consumo di carbone significativamente maggiore (come ci si poteva attendere, grazie alla maggiore reattività del combustibile) e a un conseguente lieve aumento della portata di syngas prodotto da 43 a 45 Nm<sup>3</sup>/h). È interessante osservare come la concentrazione di idrogeno nel syngas rimanga pressoché invariata mentre diminuiscono le concentrazioni di CO e CO<sub>2</sub> con un significativo aumento della concentrazione di ossigeno nel syngas. Il tutto, nel complesso, non porta a variazioni significative in termini di potere calorifico medio del syngas (pari a circa 4.50 MJ/kg).

La variazione più significativa si ha, ovviamente, per ciò che riguarda il rendimento di gas freddo dell'impianto, che diminuisce dal 96.97% "standard" all'85.30% nel caso della co-

gassificazione. Ciò è conseguenza del fatto che aumenta il consumo di carbone senza particolari ripercussioni sulle caratteristiche del syngas prodotto.

#### *7.4 GASSIFICAZIONE CON ARIA ARRICCHITA IN OSSIGENO*

Al termine della campagna sperimentale condotta nell'ambito del presente progetto di ricerca è stata effettuata una prova, del tutto preliminare, per valutare la possibilità di operare la gassificazione con l'arricchimento in ossigeno dell'aria gassificante.

Nel corso della prova, è stato possibile effettuare un arricchimento fino a circa il 40% (in volume) di ossigeno nell'aria comburente. Tali condizioni hanno consentito di incrementare il tenore di idrogeno nel syngas fino al 50% circa (in volume), con picchi del 55-56%; la concentrazione di monossido di carbonio ha raggiunto il 20-25% mentre quella di anidride carbonica è stata mediamente compresa tra il 5 e il 12%.

In ogni caso le caratteristiche del syngas e le prestazioni del processo in tali condizioni operative non sono significative per via del fatto che, data la natura preliminare della prova, non è stato possibile ottimizzare i parametri in gioco.

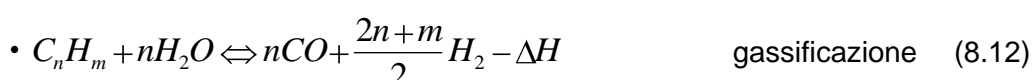
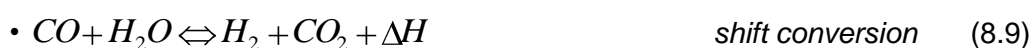
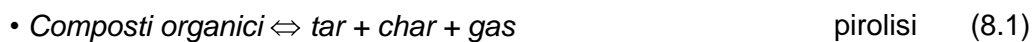
## 8. Test di gassificazione con miscele di CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>

Durante la campagna sperimentale oggetto del presente rapporto sono state effettuate due prove sperimentali in modalità di gassificazione con miscele di ossigeno e anidride carbonica; tali prove, della durata totale di 30 ore (di cui 15 di gassificazione effettiva con miscele di CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>), hanno consentito di valutare le prestazioni generali del processo in differenti condizioni operative.

Concettualmente, si può pensare di sostituire, parzialmente o completamente, l'azoto della miscela ossidante con l'anidride carbonica, al fine di migliorare le condizioni operative del processo e controllarne la temperatura operativa aumentando contemporaneamente la pressione parziale di CO<sub>2</sub> nel syngas e, conseguentemente, l'efficienza dei sistemi di separazione della stessa.

### 8.1 GENERALITÀ SUL PROCESSO DI GASSIFICAZIONE CON CO<sub>2</sub> E O<sub>2</sub>

In generale, le principali reazioni che hanno luogo nei processi di gassificazione convenzionali sono quelle di seguito riportate (Qader, 1985; Cocco, 1993):



Gli equilibri di ciascuna delle suddette reazioni dipendono fortemente dalla tipologia del gassificatore, dalle caratteristiche del combustibile e dalle particolari condizioni operative.

Le reazioni di combustione 8.3 e 8.4, fortemente esotermiche, liberano il calore necessario per innalzare la temperatura del reattore a valori tali da rendere possibili le reazioni di gassificazione vere e proprie, endotermiche. In particolare, un primo innalzamento di temperatura (fino a circa 200-300 °C) consente di liberare l'acqua e i composti gassosi volatili contenuti nel combustibile; successivamente, all'aumentare della temperatura, avvengono le reazioni vere e proprie di gassificazione. Da un punto di vista energetico, la combustione parziale del carbonio produce solamente il 20-30% del calore ottenibile mediante una combustione totale dello stesso. Il restante 70-80% è così disponibile sotto forma di potere calorifico del syngas.

Le reazioni di gassificazione vere e proprie (8.5, 8.6 e 8.7), endotermiche, sono chiaramente quelle di maggior rilievo nell'intero processo. È importante notare, tra l'altro, che il vapore acqueo presente nel reattore, oltre a rendere possibile le reazioni suddette, è importantissimo come moderatore della temperatura.

La reazione 8.9 di shift conversion riveste notevole interesse per la determinazione dei rapporti fra idrogeno, monossido di carbonio e CO<sub>2</sub> contenuti nel syngas, rapporti che sono di fondamentale importanza per il funzionamento delle apparecchiature a valle (Pettinau, 2006).

In base alla particolare composizione del combustibile da gassificare avvengono inoltre numerose reazioni secondarie, i cui prodotti (principalmente CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, COS, NH<sub>3</sub>, HCN, HCl, tar, alcali, fenoli e particolato) si ritrovano nel gas di sintesi. Inoltre, nei processi di gassificazione con aria, il syngas presenta notevoli quantità di azoto molecolare, che può essere considerato inerte.

Fra i vari parametri che caratterizzano il processo di gassificazione rivestono notevole importanza i rapporti massici tra ossigeno e carbone e tra vapore e carbone, oltre che la purezza dell'ossidante:

- $\alpha$  = massa di ossigeno / massa di combustibile
- $\mu$  = massa di vapore / massa di combustibile
- $\varphi$  = massa di ossigeno / massa di ossidante (purezza dell'ossidante)

In particolare, all'aumentare del rapporto  $\alpha$  aumenta il contributo delle reazioni di combustione rispetto alla gassificazione, e quindi diminuiscono le frazioni molari di H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>

mentre aumentano quelle di  $\text{CO}_2$  e di  $\text{H}_2\text{O}$ ; all'aumentare di  $\mu$ , invece, vengono favorite le reazioni di gassificazione e di shift conversion, per cui aumentano le percentuali di  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2$  mentre diminuiscono quelle di  $\text{CO}$  e di  $\text{CH}_4$ ; il valore di  $\phi$ , infine, condiziona fortemente la dinamica del processo e la percentuale di azoto nel syngas prodotto (Pettinau, 2006).

A basse pressioni operative, la presenza della  $\text{CO}_2$  nell'agente gassificante inibisce le reazioni di gassificazione (8.5 e soprattutto 8.6), ma favorisce la reazione endotermica 8.7, con l'ossigeno utilizzato per le reazioni di combustione 8.3 e 8.4 che forniscono l'energia termica necessaria alle reazioni di gassificazione. In tal modo, a parte una forte riduzione della concentrazione di azoto nel syngas (sostituito dalla  $\text{CO}_2$  immessa), si ha un sensibile aumento della concentrazione del  $\text{CO}$  e una riduzione della formazione di idrogeno. Le variazioni nella concentrazione di tali gas comportano un parziale bilanciamento allo spostamento degli equilibri del processo di CO-shift dovuti all'elevata concentrazione di  $\text{CO}_2$  nel gas.

In ogni caso, a valle dei sistemi di depurazione del gas e del processo di CO-shift, il syngas è composto quasi esclusivamente da  $\text{CO}_2$  e idrogeno. Esso, una volta depurato dagli agenti inquinanti, può essere pertanto utilizzato secondo due differenti strategie:

- inviato a un sistema di separazione della  $\text{CO}_2$  (ad esempio mediante assorbimento con solventi chimici o fisici, a seconda della pressione operativa), con produzione di idrogeno (eventualmente da inviare in appositi processi per la produzione di energia elettrica);
- inviato direttamente a processi di combustione con ossigeno (e non aria) come agente ossidante; i gas combustibili, in tal modo, saranno composti principalmente dalla  $\text{CO}_2$  presente nel syngas e dal vapor d'acqua derivante dalla combustione dell'idrogeno.

Quest'ultima soluzione è particolarmente interessante nel caso di processi di gassificazione ad alta pressione; infatti, in tal modo, è possibile recuperare l'energia potenziale correlata alla pressione della  $\text{CO}_2$  presente nel syngas (nei processi di assorbimento con solventi liquidi, infatti, la  $\text{CO}_2$  separata è disponibile solamente a bassa pressione).

La prima soluzione è invece quella presa in considerazione nel presente studio, vista la configurazione della piattaforma pilota Sotacarbo.

## 8.2 OBIETTIVI GENERALI DELLA RICERCA

Il principale obiettivo della ricerca in oggetto è quello di valutare la fattibilità dell'utilizzo, nella piattaforma Sotacarbo, di miscele di CO<sub>2</sub> e ossigeno come agenti gassificanti.

Una prima verifica di tale fattibilità è stata effettuata tra la fine del 2008 e l'inizio del 2009 con una serie di test sperimentali preliminari, che hanno consentito di stabilire la praticabilità dello studio e alcune prime indicazioni sul comportamento del reattore. Mediante la campagna sperimentale oggetto del presente studio si è cercato principalmente di individuare le condizioni di stabilità del processo, di ottimizzare le prestazioni dell'impianto e di individuare le condizioni operative al variare della concentrazione di ossigeno nella miscela gassificante.

In particolare, per le prove suddette è stata utilizzata una miscela ossidante caratterizzata da due differenti concentrazioni di ossigeno, pari al 15 e al 20% in volume.

## 8.3 VALUTAZIONE DELLE PRESTAZIONI DELL'IMPIANTO

Nel corso del progetto di ricerca oggetto del presente studio sono state effettuate due prove sperimentali di gassificazione con due differenti miscele di ossigeno e anidride carbonica. In particolare, sono state effettuate circa 15 ore di gassificazione con CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, con un totale di circa 30 ore di sperimentazione.

La valutazione qui presentata è stata effettuata con gli stessi criteri descritti nel capitolo 6 per la valutazione delle prestazioni "standard" del processo. In particolare, i test sperimentali sono stati effettuati con carbone sudafricano e i dati sono mediati in un intervallo di tempo sufficientemente ampio (circa 4 ore) entro il quale i parametri operativi possono ritenersi pressoché costanti.

La tabella 7.1 riporta, in sintesi, i principali parametri operativi assunti nel corso della prova, parametri che condizionano significativamente le prestazioni del processo.

Percentuale di O <sub>2</sub> nella miscela ossidante	15%	20%
Portata massica di miscela ossidante [kg/h]	30	40
Portata massica di vapore [kg/h]	6.5	12.8
Intervallo di tempo considerato [ore]	4:00	3:30

*Tabella 7.1. Parametri operativi.*



#### 8.4 COMPOSIZIONE TIPICA DEL SYNGAS

La composizione del syngas prodotto è stata determinata mediante l'analisi al gas cromatografo (di cui al paragrafo 2.3 del presente documento), collegato a una presa di campionamento situata all'uscita del gassificatore.

La tabella 7.2 riporta in sintesi la composizione del syngas (in termini di percentuali in volume e in massa) nelle condizioni di funzionamento considerate. In particolare, le concentrazioni delle singole specie chimiche (su base secca) sono mediate nell'arco dell'intera fase di funzionamento considerata.

<i>Specie chimica</i>	<i>% in volume</i>	<i>Variabilità</i>	<i>% in massa</i>
<i>Test con O<sub>2</sub> al 15% in volume</i>			
CO	22.01%	18.3-26.0%	18.34%
CO <sub>2</sub>	55.23%	44.3-67.7%	72.31%
H <sub>2</sub>	12.94%	8.9-18.5%	0.78%
N <sub>2</sub>	6.69%	3.0-13.6%	5.58%
CH <sub>4</sub>	N.D.	N.D.	N.D.
H <sub>2</sub> S	0.02%	-	0.02%
COS	0.01%	-	0.02%
O <sub>2</sub>	3.10%	1.9-6.6%	2.95%
<i>Test con O<sub>2</sub> al 20% in volume</i>			
CO	20.09%	18.8-21.7%	17.30
CO <sub>2</sub>	58.32%	54.0-62.3%	78.91
H <sub>2</sub>	18.30%	15.8-22.0%	1.13
N <sub>2</sub>	0.36%	0.2-1.2%	0.31
CH <sub>4</sub>	1.13%	0.6-1.7%	0.56
H <sub>2</sub> S	0.02%	-	0.02
COS	0.01%	-	0.02
O <sub>2</sub>	1.78%	1.2-2.2%	1.75

*Tabella 7.2. Composizione tipica del syngas.*

Nel corso della prova con l'ossigeno nella miscela ossidante al 15%, sono stati prodotti mediamente circa 19.54 Nm<sup>3</sup>/h di syngas (su base secca, corrispondenti a 29.3 kg/h), con una temperatura media di fuoriuscita dal reattore di circa 190 °C (con una variabilità generalmente compresa tra 130 e 260 °C). Il potere calorifico inferiore, calcolato come media dei poteri calorifici delle singole specie chimiche pesati sulla base delle frazioni massiche delle stesse, è pari a 2.78 MJ/kg (valore piuttosto limitato a causa del cattivo sostentamento delle reazioni di gassificazione).

Nel corso, invece, della prova con l'ossigeno nella miscela ossidante al 20%, sono stati prodotti mediamente circa 31.98 Nm<sup>3</sup>/h di syngas (su base secca, corrispondenti a 46.40 kg/h), con una temperatura media di fuoriuscita dal reattore di circa 365 °C (con una variabilità generalmente

compresa tra 220 e 480 °C). Il potere calorifico inferiore, calcolato come media dei poteri calorifici delle singole specie chimiche pesati sulla base delle frazioni massiche delle stesse, è pari a 3.41 MJ/kg.

### *8.5 PROFILI TERMICI*

Il profili termici all'interno del gassificatore dipendono fortemente dalle condizioni operative e sono oltretutto variabili nel corso di ciascuna prova sperimentale.

Mediando, nell'intervallo di tempo considerato, i valori di temperatura registrati da ciascun sensore della termocoppia multipla di cui al capitolo 6, è stato ottenuto (figura 7.1) il profilo termico tipico nel corso dei due test di gassificazione con miscele di ossigeno e anidride carbonica.

In generale, l'impiego di una miscela ossidante con tenore di ossigeno pari al 15% ha creato notevoli problemi per il sostentamento delle reazioni endotermiche di gassificazione. Ciò si è tradotto in un profilo termico caratterizzato, in generale, da temperature significativamente inferiori a quelle ottenute nel corso della prova con ossigeno al 20%, nonostante, nel primo caso, sia stata utilizzata una portata di vapore estremamente limitata.

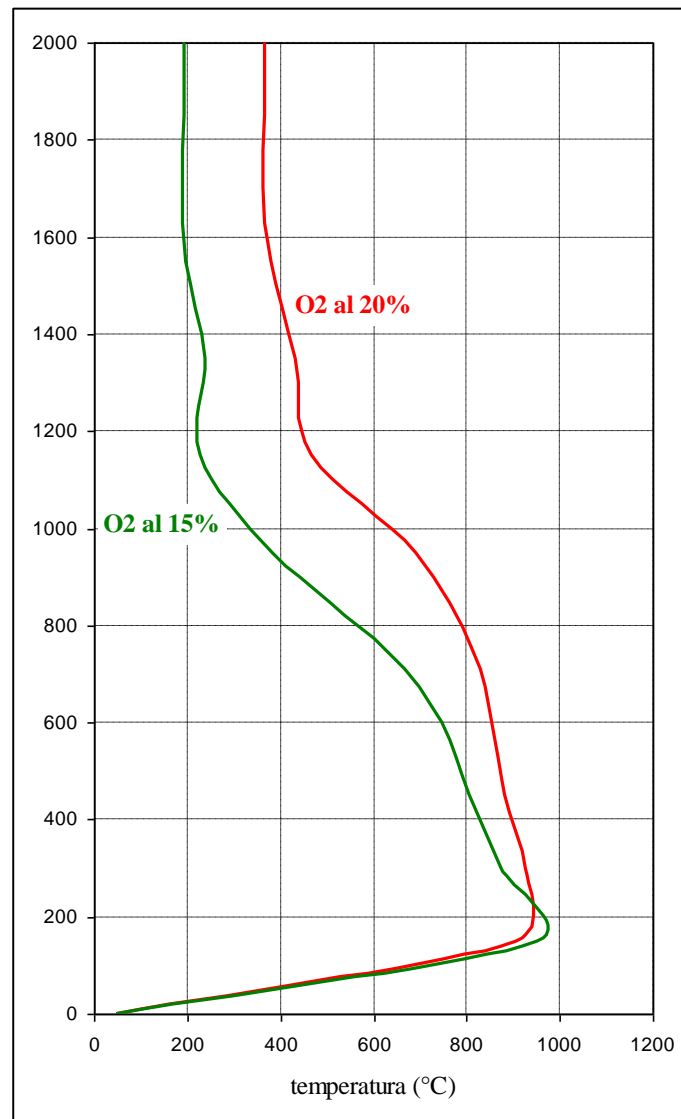


Figura 7.1. Profilo di temperatura medio nel corso dei test di gassificazione con  $CO_2$  e  $O_2$ .

## 8.6 VALUTAZIONE DELLE PRESTAZIONI GLOBALI

Nel presente paragrafo è presentata una analisi globale delle prestazioni del processo di gassificazione, espressa sulla base dei principali parametri di valutazione delle prestazioni di impianti di tal tipo (definiti più in dettaglio nel capitolo 6 del presente documento).

### Potenzialità

Nel corso delle prove di gassificazione con miscele di ossigeno e anidride carbonica, la potenzialità del processo è stata fortemente condizionata, come prevedibile, dalle differenti

condizioni operative dell'impianto (portate di agenti gassificanti, tempi di permanenza del combustibile nel letto, profili termici e così via).

Complessivamente, nelle condizioni di funzionamento con 30 kg/h di miscela con il 15% di O<sub>2</sub>, è stato riscontrato un consumo di carbone piuttosto limitato pari a circa 5 kg/h. Tali condizioni di funzionamento, nel complesso, non consentono un buon controllo del processo, per via della difficoltà di regolazione delle temperature, conseguenza del limitato apporto di ossigeno.

Nel corso del funzionamento con 40 kg/h di miscela con il 20% di O<sub>2</sub>, invece, è stato riscontrato un consumo di carbone pari a circa 12 kg/h, paragonabile ai test di gassificazione con aria.

#### Resa del gassificatore

Relativamente ai due test di gassificazione considerati, operati con una miscela di CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (quest'ultima al 15 e al 20%) e alle condizioni di funzionamento di cui alla tabella 7.1, la resa del gassificatore è stata misurata rispettivamente pari a 3.91 e 2.66 Nm<sup>3</sup>/kg.

#### Rendimenti di gas freddo e di gas caldo

Con riferimento al test effettuato con il 15% di ossigeno nella miscela gassificante, la gassificazione di 5 kg/h di carbone sudafricano, caratterizzato da un potere calorifico inferiore di 27.18 MJ/kg, ha comportato la produzione di 29.3 kg/h di syngas, a sua volta caratterizzato da un potere calorifico inferiore pari a 2.78 MJ/kg. Complessivamente, il rendimento di gas freddo è pari al 59.94%, mentre il rendimento di gas caldo è pari al 56.52%.

Analogamente, con riferimento al test effettuato con il 20% di ossigeno nella miscela gassificante, la gassificazione di 12.0 kg/h di carbone sudafricano ha comportato la produzione di 46.4 kg/h di syngas, caratterizzato da un potere calorifico inferiore pari a 3.41 MJ/kg. Complessivamente, il rendimento di gas freddo è pari al 48.53%, mentre il rendimento di gas caldo è pari al 48.67%.

#### Prestazioni complessive del processo

Sulla base delle considerazioni di cui ai sottoparagrafi precedenti e con riferimento alle condizioni tipiche di funzionamento del processo, si possono sintetizzare le prestazioni complessive dell'impianto mediante la seguente tabella 7.3.

	miscela al 15% di O <sub>2</sub>	miscela al 20% di O <sub>2</sub>
<i>Parametri operativi</i>		
Consumo carbone (kg/h)	5.0	12.0
Potere calorifico inferiore del carbone (MJ/kg)	27.18	27.18
Portata di miscela ossidante (kg/h)	30.0	40.0
Portata di vapore (kg/h)	6.5	12.8
Rapporto massico miscela/carbone	6.00	3.33
Rapporto massico vapore/carbone	1.30	1.07
<i>Composizione del syngas secco (frazioni molari)</i>		
CO	0.2201	0.2009
CO <sub>2</sub>	0.5523	0.5832
H <sub>2</sub>	0.1294	0.1830
N <sub>2</sub>	0.0669	0.0036
CH <sub>4</sub>	N.D.	0.0113
H <sub>2</sub> S	0.0002	0.0002
COS	0.0001	0.0001
O <sub>2</sub>	0.0310	0.0178
<i>Prestazioni del gassificatore</i>		
Portata massica di syngas (kg/h)	29.30	46.40
Portata volumetrica di syngas (Nm <sup>3</sup> /h)	19.54	31.98
Potere calorifico inferiore del syngas (MJ/kg)	2.78	3.41
Calore specifico a pressione costante (kJ/kg·K)	1.01	1.05
Pressione del syngas (MPa)	0.14	0.14
Temperatura di uscita del syngas (°C)	190	365
Temperatura massima di reazione (°C)	950	930
Rendimento di gas freddo	59.94%	48.53%
Rendimento di gas caldo	56.52%	48.67%
Resa del gassificatore (Nm <sup>3</sup> /kg)	3.91	2.66

Tabella 7.3. Sintesi delle prestazioni del gassificatore alimentato con miscele di CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

### 8.7 CONCLUSIONI SUI TEST DI GASSIFICAZIONE CON MISCELE DI CO<sub>2</sub> E O<sub>2</sub>

I test di gassificazione con miscele di ossigeno e anidride carbonica effettuati sulla piattaforma Sotacarbo hanno consentito di verificare la fattibilità del processo e di valutare, in maniera generale, le prestazioni tipiche.

Come risulta evidente dai risultati dei test effettuati, la prova effettuata con la miscela contenente ossigeno al 15% in volume ha presentato condizioni di gassificazione piuttosto simili a quelle riscontrate nelle analoghe prove con aria (con simili parametri operativi), ma il limitato tenore di ossigeno ha portato a una difficoltà di controllo del processo, dovuta al fatto che, in alcune fasi della sperimentazione, non è stato garantito il sostentamento delle reazioni endotermiche di gassificazione.

È importante sottolineare che, dato il numero limitato di test effettuati, non è stato possibile effettuare una ottimizzazione del processo (come dimostrato, ad esempio, dai valori molto bassi del rendimento di gas freddo), che richiede un numero elevato di test sperimentali.

## **9. Altri test effettuati**

Nell'ambito del presente studio sono state effettuate altre analisi secondarie, a supporto della sperimentazione effettuata.

### *Impiego del tracciante nel letto di combustibile*

La principale di tali analisi ha riguardato l'impiego di un tracciante inerte che consentisse di fornire un'indicazione sui tempi e sui modi discesa del letto di combustibile.

Come tracciante è stata selezionata l'argilla espansa, già utilizzata come protezione alla griglia durante le fasi di avviamento del processo. Data la necessità di utilizzare tale materiale nella parte calda del letto, sono stati eseguiti test in laboratorio al fine di verificare che, alle temperature in gioco, non avesse inizio il processo di rammollimento, che avrebbe potuto causare fenomeni di impaccamento all'interno del reattore. In particolare, dei campioni di argilla sono stati posti in un forno a muffola e mantenuti per circa 30 minuti alla temperatura di 700 °C, per ulteriori 30 minuti a 900 °C e, infine, ancora per 30 minuti a 1100 °C. Da un'analisi visiva del materiale è emerso che, anche alla massima temperatura del test, non si verifica alcun rammollimento del materiale, ma solo una leggera alterazione del colore (che non si manifesta fino ai 900 °C).

A seguito di tale verifica preliminare, nel corso della fase di caricamento iniziale del reattore per la prova sperimentale del 24/02/2010 è stato immesso uno strato di alcuni centimetri di argilla espansa a circa 850 mm di altezza rispetto alla griglia.

A conferma della lentezza del processo, nel corso di tale prova (ancora preliminare) l'argilla è stata individuata dispersa nel materiale rimosso nel corso di numerosi scarichi dopo circa sei ore di funzionamento dell'impianto. La notevole dispersione dell'argilla dimostra inoltre la non uniforme discesa del letto di combustibile nel corso della prova.

## 10. Conclusioni e possibili sviluppi futuri

La campagna sperimentale oggetto del presente documento ha consentito di migliorare notevolmente le prestazioni del processo di gassificazione in letto fisso up-draft della piattaforma pilota Sotacarbo, principalmente in termini di potenzialità del reattore e produzione di syngas.

In particolare, è stato possibile ottenere un significativo miglioramento del rendimento di gas freddo (passato dall'80% circa delle prime prove con la nuova modalità di funzionamento dell'impianto fino al 97% circa attuale) e un incremento della potenzialità del reattore.

Di seguito sono riportati alcuni possibili sviluppi dello studio sperimentale del processo di gassificazione:

- analisi sistematica dell'effetto della granulometria del combustibile sulle prestazioni del processo e, in particolare, sul contenuto di carbonio residuo nelle ceneri;
- valutazione sistematica dell'effetto della percentuale di biomasse (pellet di legno, dal 10 al 100%) sulle prestazioni del gassificatore;
- test di gassificazione con percentuali elevate di carbone Sulcis;
- test di gassificazione per la valutazione degli effetti della CO<sub>2</sub> (da aggiungere in piccole quantità alla miscela gassificante) sugli equilibri delle reazioni;
- analisi sistematica degli effetti dell'arricchimento in O<sub>2</sub> della miscela gassificante e ottimizzazione del processo in tali condizioni operative;
- test di desolfurazione in situ del syngas da carbone Sulcis (se possibili).



## 11. Riferimenti

- C. Amorino, A. Pettinau, F. Larceri (2007). *The Sotacarbo coal gasification pilot plant for hydrogen production and CO<sub>2</sub> removal*. Proceedings of the 24<sup>th</sup> International Pittsburgh Coal Conference, Johannesburg, South Africa, September 10-14, 2007.
- P. Chiesa, S. Consonni, T. Kreutz, R. Williams (2005). *Co-production of hydrogen, electricity and CO<sub>2</sub> from coal with commercially ready technology. Part A: Performance and emissions*. International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 747-767.
- D. Cocco (1993). *Analisi, valutazione e confronto delle tecnologie di gassificazione del carbone*, borsa di studio ENEA-SOTACARBO sulle tecnologie di gassificazione del carbone, rapporto finale, Cagliari, Italy, febbraio 1993.
- F. Ferrara, A. Orsini, G. Calì, A. Pettinau (2009). *Coal gasification in the Sotacarbo coal-to-hydrogen experimental plant*. Proceedings of the International Conference HYPOTHESIS VIII, Lisboa, Portugal, April 1-3, 2009.
- HM Associates Inc., Princeton Energy Resources International LLC, TFB Consulting (2003). *Assessment of the commercial potential for small gasification combined cycle and fuel cell systems*. Final report prepared for U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, Office of Coal and Power Systems, March 2003.
- Pettinau, C. Amorino, F. Ferrara (2009). *Coal gasification experimental plant for a CO<sub>2</sub>-free hydrogen production*. Proceedings of the 26<sup>th</sup> international Pittsburgh coal conference, Pittsburgh, USA, September 20-23, 2009.
- A. Pettinau, A. Orsini, G. Calì, F. Ferrara (2010). *The Sotacarbo coal gasification experimental plant for a CO<sub>2</sub>-free hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2009), 9836-9844.
- A. Pettinau (2006). *Produzione di idrogeno e altri vettori energetici da carbone*, Università degli Studi di Cagliari, Dottorato di Ricerca in Ingegneria Industriale, tesi finale, gennaio 2006.
- S. A. Qader (1985), *Natural gas substitutes from coal and oil*, Coal Science and Technologies 8, Elsevier, 1985.
- Synthetic Fuel Associates (1983). *Coal gasification systems: a guide to status, application and economics*. Final report, EPRI Ap-3109, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California, 1983.
- E. Supp (1990). *How to produce methanol from coal*. Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- Unione Europea (1994). *Direttiva 94/9/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 23 marzo 1994, concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative agli apparecchi e sistemi di protezione destinati a essere utilizzati in atmosfera potenzialmente esplosiva*. Gazzetta ufficiale n. L 100 del 19/04/1994.