



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE**

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN**  
**INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI**

**PRODUZIONE DI GAS NATURALE SINTETICO (SNG)**  
**A PARTIRE DA CARBONE TRAMITE**  
**GASSIFICAZIONE INDIRETTA E SUCCESSIVA METANAZIONE DEL**  
**SYNGAS**

*Relatore: Prof. Alberto Bertucco*

*Correlatore: Ing. Fabio Ruggeri*

*Laureanda: SILVIA BAESSO*

ANNO ACCADEMICO 2011-2012



# Riassunto

In questo lavoro si approfondisce un processo di gassificazione del carbone tramite vapore d'acqua con l'obiettivo di eliminare dal processo i costi derivanti dalla produzione di ossigeno, agente gassificante comunemente impiegato. Nei processi che utilizzano vapore il calore di reazione deve essere fornito indirettamente e l'obiettivo principale di questa Tesi è lo studio della fattibilità di una configurazione d'impianto dove il calore proviene da flue gases attraverso uno speciale scambiatore "a baionette" alloggiato all'interno del letto solido. Questo processo di gassificazione indiretta è stato simulato con Aspen Plus<sup>TM</sup>, mentre per la risoluzione dei bilanci dello scambio termico nello scambiatore a baionette si è utilizzato Microsoft Excel<sup>TM</sup>; è stato proposto un metodo per raggiungere una convergenza di entrambi i modelli.

Successivamente si è analizzato il processo di metanazione del syngas per la produzione di gas naturale sintetico (SNG), reazione caratterizzata da una forte esotermicità. Il problema principale da risolvere riguarda in questo caso il controllo della temperatura di reazione, al fine di evitare che un suo eccessivo innalzamento provochi la degradazione del catalizzatore.

In questo caso si è valutata la possibilità di applicare a tale sintesi un reattore di tipo monolitico, già utilizzato a livello industriale per reazioni caratterizzate dalla stessa problematica. I risultati per questa seconda parte sono stati ottenuti con il simulatore gProms<sup>TM</sup>.





# Indice

|   |           |
|---|-----------|
| <b>INTRODUZIONE .....</b>   | <b>1</b>  |
| <br>  |           |
| <b>CAPITOLO 1 – Gassificazione del carbone .....</b>                          | <b>3</b>  |
| 1.1 DIFFUSIONE DEL CARBONE: VANTAGGI E SVANTAGGI .....                        | 3         |
| 1.2 TIPOLOGIE DI GASSIFICATORI .....  | 7         |
| 1.2.1 Reattori a letto mobile o fisso.....                                    | 7         |
| 1.2.2 Reattori a letto fluidizzato .....                                      | 10        |
| 1.2.3 Reattori a letto trascinato.....  | 14        |
| 1.3 GASSIFICAZIONE INDIRETTA.....   | 19        |
| 1.3.1 Dual-fluidized bed .....  | 21        |
| 1.3.2 Gassificatori con scambiatore interno .....                             | 25        |
| 1.3.2.1 Heat pipe.....  | 25        |
| 1.3.2.2 Pulse combustion .....  | 27        |
| 1.3.2.3 Scambiatore a baionette .....   | 29        |
| 1.4 SCOPO DELLA TESI.....   | 33        |
| <br>  |           |
| <b>CAPITOLO 2 - Simulazione del processo di gassificazione indiretta.....</b> | <b>35</b> |
| 2.1 MODELLI TERMODINAMICI.....  | 35        |
| 2.2 ALIMENTAZIONI.....  | 35        |
| 2.3 DESCRIZIONE DEL FLOWSHEET.....  | 37        |
| 2.3.1 Drying unit.....  | 39        |
| 2.3.2 Pyrolysis unit .....  | 40        |
| 2.3.3 Char gasification unit.....   | 41        |
| 2.3.4 Fornace.....  | 43        |
| 2.4 CINETICHE DI REAZIONE .....   | 43        |
| 2.5 SCELTA DELLE DIMENSIONI DEL GASSIFICATORE .....                           | 48        |
| 2.6 MODELLAZIONE DELLO SCAMBIO TERMICO NELLE BAIONETTE.....                   | 51        |
| 2.7 RISOLUZIONE SIMULTANEA DEI BILANCI ENERGETICI E DELLA CINETICA ..         | 60        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>CAPITOLO 3 – Risultati della sezione di gassificazione.....</b>     | <b>65</b>  |
| 3.1 RISULTATI DELLE SIMULAZIONI .....                                  | 65         |
| 3.1.1 Effetto del fondo adiabatico.....                                | 69         |
| 3.1.2 Effetto della combustione di parte del carbone .....             | 72         |
| 3.1.3 Effetto del rapporto steam/coal.....                             | 74         |
| 3.1.4 Effetto della temperatura del vapore.....                        | 76         |
| 3.1.5 Effetto dell'eccesso d'aria in fornace .....                     | 80         |
| 3.1.6 Effetto della temperatura di preriscaldamento dell'aria .....    | 83         |
| 3.2 ANALISI ENERGETICA DEL PROCESSO DI GASSIFICAZIONE INDIRETTA .....  | 83         |
| 3.2.1 Calcolo del coefficiente di scambio globale nelle baionette..... | 83         |
| 3.2.2 Pinch Technology Analysis .....                                  | 85         |
| 3.3 DRYING E PIROLISI: ALTERNATIVE DI PROCESSO.....                    | 93         |
| <br>   |            |
| <b>CAPITOLO 4 – Metanazione del syngas .....</b>                       | <b>97</b>  |
| 4.1 DIFFUSIONE DEL GAS NATURALE: VANTAGGI E SVANTAGGI.....             | 97         |
| 4.2 CARATTERISTICHE DEL PROCESSO DI METANAZIONE.....                   | 98         |
| 4.3 PROCESSI COAL-TO-SNG .....   | 100        |
| 4.3.1 Schema con riciclo di gas caldi.....                             | 100        |
| 4.3.2 Multi-stage quenching .....                                      | 103        |
| 4.3.3 Reattori isotermi .....  | 104        |
| 4.3.4 Reattori a letto fluidizzato.....                                | 105        |
| 4.3.5 Progetti di ricerca.....   | 107        |
| 4.4 MODELLAZIONE DEL REATTORE MONOLITA .....                           | 109        |
| 4.4.1 Bilanci di materia, energia e quantità di moto .....             | 111        |
| 4.4.2 Cinetiche delle reazioni di metanazione .....                    | 115        |
| 4.5 RISULTATI DELLA SEZIONE DI METANAZIONE.....                        | 116        |
| 4.5.1 Gas cleaning.....  | 116        |
| 4.5.2 Methanation .....  | 117        |
| 4.5.3 Fuel upgrading .....   | 121        |
| 4.6 ANALISI ENERGETICA DELLA SEZIONE DI METANAZIONE .....              | 122        |
| <br>   |            |
| <b>CONCLUSIONI.....</b>  | <b>127</b> |
| <b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....</b>                                 | <b>129</b> |

# Introduzione

I processi di gassificazione di carbone e/o biomassa più diffusi utilizzano come agente gassificante l'ossigeno, con lo svantaggio che l'unità di produzione dell'ossigeno (ASU, *Air Separation Unit*) rappresenta una fetta rilevante dei costi dell'intero processo di gassificazione, pari a circa un quarto del totale.

Una possibilità per evitare l'impiego di ASU è l'utilizzo di vapor d'acqua come agente gassificante. In questo caso si pone però il problema di fornire il calore necessario alle reazioni di gassificazione in modo indiretto, a differenza dei comuni processi con ossigeno, in cui esso viene generato internamente al sistema dalla combustione di parte dell'alimentazione. L'obiettivo dello studio è di valutare se è possibile inserire all'interno del reattore uno scambiatore "a baionette", costituito cioè da una serie di tubi concentrici, in cui il calore necessario alle reazioni di gassificazione viene fornito dai fumi generati dalla combustione del char residuo a valle del gassificatore.

Successivamente viene considerata la possibilità di generare gas naturale sintetico (SNG) dal syngas ottenuto, tramite la reazione di metanazione. Infatti il gas di sintesi prodotto con vapor d'acqua ha un maggiore contenuto di metano e un minore contenuto di anidride carbonica, aspetti che lo rendono ottimale per la produzione di SNG.

Il problema principale nel processo di metanazione è dato dalla forte esotermicità della reazione e le conseguenti criticità del controllo termico. Si è valutata la possibilità di condurre tale reazione in un reattore monolita, costituito da una serie di canali disposti ordinatamente in cui è depositato un sottile strato di catalizzatore. Tale configurazione si è dimostrata infatti applicabile in altre reazioni caratterizzate da forte esotermicità.

La Tesi è organizzata in quattro Capitoli: nel Primo è descritto il processo di gassificazione, distinguendo il caso in cui viene condotto con ossigeno (gassificazione diretta) o con vapor d'acqua (gassificazione indiretta) e descrivendo per ognuna delle due possibilità le diverse soluzioni impiantistiche disponibili.

Nel Secondo Capitolo si sviluppa il modello rappresentativo del processo di gassificazione indiretta, sia a livello di cinetiche di reazione, sia a livello di bilanci termici, puntualizzando l'algoritmo di convergenza messo a punto tra i due diversi programmi utilizzati.

Nel Terzo Capitolo si analizzano i risultati ottenuti per la sezione di gassificazione, valutando le variabili operative che maggiormente influenzano il processo. Vengono inoltre ottimizzati i consumi energetici applicando la tecnica della *Pinch Technology Analysis*.

Il Quarto capitolo, infine, riguarda la sezione di metanazione: vengono descritti i principali schemi di impianto presenti, che si differenziano soprattutto per il modo in cui il controllo termico viene condotto. Successivamente viene sviluppata la modellazione del reattore monolita, e si presentano e discutono i risultati ottenuti.

Desidero ringraziare la società Foster Wheeler Italiana S.r.l. per l'opportunità offerta, in particolare l'ing. Fabio Ruggeri e l'ing. Inida Papa per il costante supporto durante lo svolgersi del lavoro.

# Capitolo 1

## Gassificazione del carbone

La gassificazione è un processo di conversione di un combustibile solido o liquido in un gas denominato gas di sintesi (*syngas*), per mezzo di un agente ossidante (aria, ossigeno o vapore). Il processo è endotermico e l'apporto di calore proviene generalmente dalle reazioni di combustione che coinvolgono parte del combustibile reagente. Il *syngas* è costituito prevalentemente da idrogeno e monossido di carbonio e, una volta purificato, può essere utilizzato direttamente come combustibile, convertito in altri combustibili o impiegato come reagente in sintesi chimiche.

In questo Capitolo si considera il processo di gassificazione a partire da carbone: nella parte iniziale vengono presentati vantaggi e svantaggi di questa materia prima, sottolineando i punti di forza del processo di gassificazione. In seguito vengono descritte le varie tipologie di gassificatori disponibili a livello industriale e si approfondiscono i processi di gassificazione indiretta. Nella parte finale viene delineato l'obiettivo di questo studio.

### 1.1 Diffusione del carbone: vantaggi e svantaggi

Il carbone rappresenta una delle principali risorse di energia fossile a livello mondiale: attualmente rappresenta la principale fonte su scala mondiale per la produzione di energia elettrica, dove occupa una percentuale pari a circa il 42% (IEA - *World Energy Outlook 2011*); in Europa, il 33% dell'energia elettrica è prodotta da carbone, percentuale stabile rispetto al 2006 ([www.assocarboni.it](http://www.assocarboni.it)).

Fino al 1960 il carbone è stata la risorsa di energia fossile più utilizzata, subendo poi la concorrenza del petrolio, più facile da estrarre e trasportare; nonostante ciò l'importanza del carbone è ancora rilevante come combustibile alternativo al petrolio.

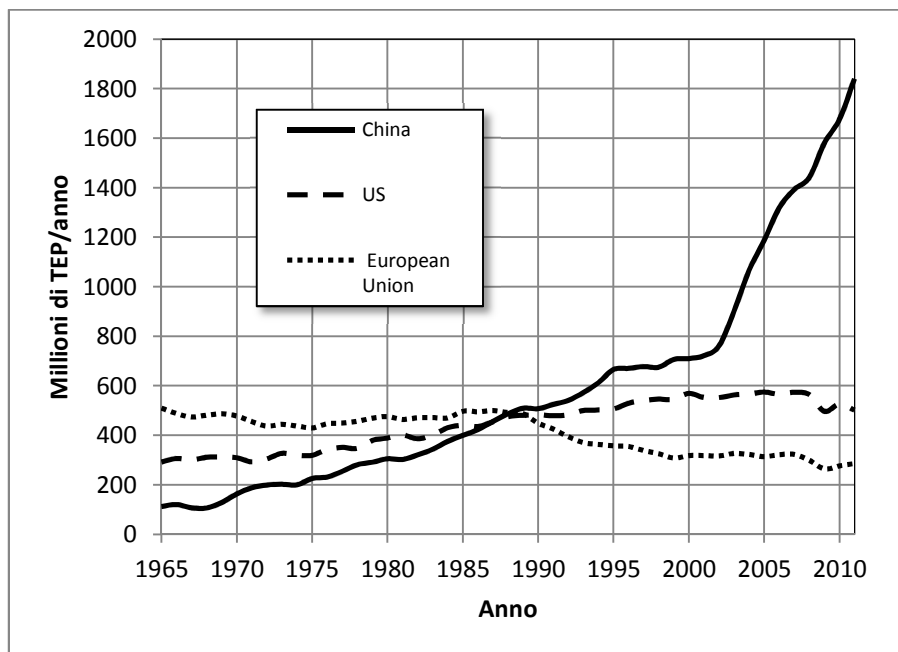
Un aspetto vantaggioso nell'utilizzo del carbone è la dimensione delle sue riserve provate, ovvero le riserve attualmente conosciute e sfruttabili con profitto: nel 2011 a livello mondiale si contavano circa 861 miliardi di tonnellate di carbone rispetto ai 226 miliardi di tonnellate di petrolio e ai circa 167 miliardi di tonnellate di petrolio equivalente di gas naturale (*BP Statistical*

*Review of World Energy*, 2012). Nei paesi non OCSE<sup>1</sup> il carbone è il più importante combustibile: nel 2010 rappresentava il 35% del consumo totale di energia primaria, il 36% del consumo totale dell'industria e quasi il 50% della produzione elettrica (EIA, 2011).

Negli ultimi dieci anni, a livello globale, oltre l'80% dell'aumento della domanda di carbone è venuto dalla Cina, la cui quota sulla domanda mondiale è passata dal 27% del 2000 al 47% del 2010. La Cina in pochissimi anni ha raddoppiato il consumo di carbone, arrivando a circa 2350 milioni di tonnellate, oltre tre volte la quantità consumata negli Stati Uniti, il secondo consumatore a livello mondiale con uno share di circa il 15% (EIA, 2011).

Al terzo posto si colloca l'India (share di circa l'8%) la quale in assenza di un radicale cambio di politiche continuerà a incrementarne l'uso. Del resto la domanda di carbone in questo paese è aumentata dell'80% tra il 2000 e il 2010, come conseguenza della crescita economica e del connesso incremento dei consumi di energia in tutti i settori (Varriale, 2012).

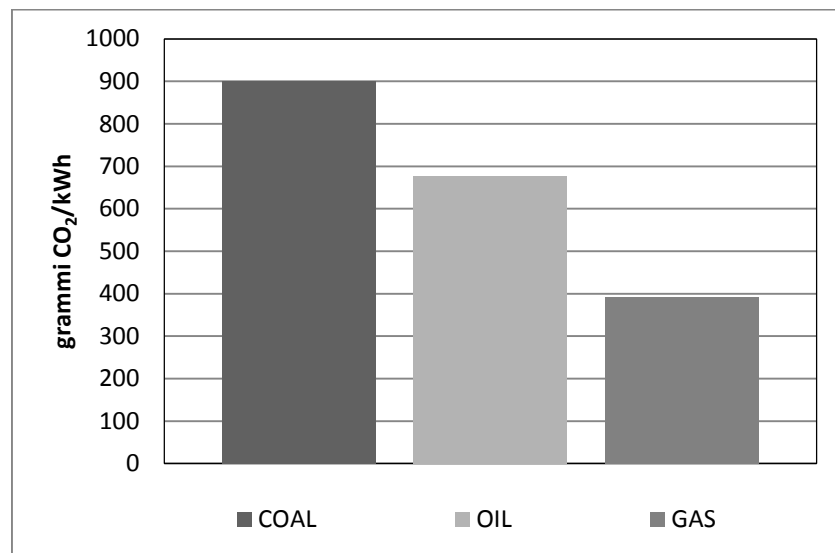
L'andamento esponenziale del consumo di carbone da parte della Cina è visibile anche nel grafico di Figura 1.1, in cui viene confrontato rispetto ai consumi di Stati Uniti ed Europa. Tale incremento può essere giustificato da due principali motivi: il costo crescente del gas naturale e del petrolio e la necessità di molti Paesi emergenti di diventare energeticamente indipendenti.



**Figura 1.1.** Consumo mondiale di carbone a partire dal 1965 fino al 2011 per Cina, Usa e Unione Europea (BP, *Statistical Review of World Energy* 2012).

<sup>1</sup> Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico

L'utilizzo del carbone come combustibile incide però negativamente sull'impatto ambientale, in quanto il carbone è la fonte di energia che inquina di più. La produzione di energia elettrica mediante la combustione del carbone produce una quantità di CO<sub>2</sub> molto più elevata rispetto all'utilizzo di petrolio o gas naturale come fonte primaria. Il grafico di Figura 1.2 confronta le emissioni di CO<sub>2</sub> per kWh di energia prodotta.

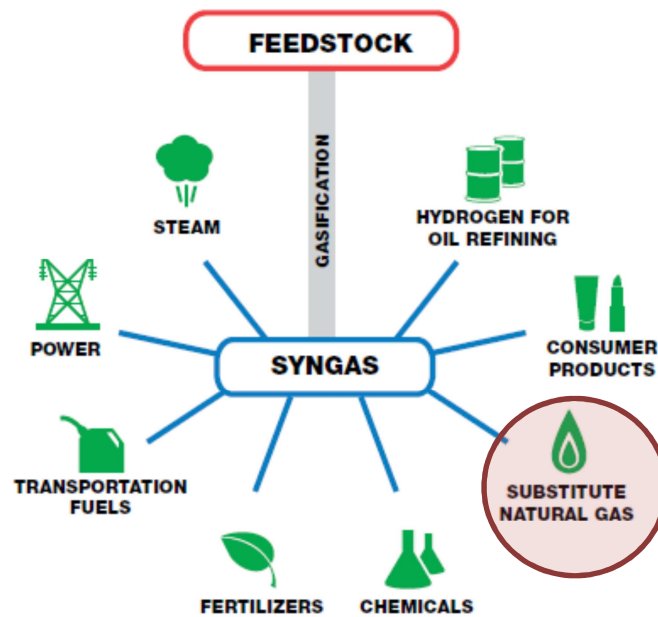


**Figura 1.2.** Confronto emissioni di CO<sub>2</sub> per la produzione di energia elettrica (IEA - CO<sub>2</sub> EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION Highlights, 2011 Edition)

La rapida ascesa dell'impiego del carbone costituisce un forte stimolo per studi e ricerche atte a migliorare l'impatto ambientale di tale combustibile. In particolare, tra le "tecnologie a carbone pulito" (*clean coal technologies*, CCT), va menzionato il processo di gassificazione del carbone, ovvero la conversione di un combustibile fossile (carbone o biomassa) in un combustibile gassoso, definito gas di sintesi (*syngas*).

Il syngas prodotto può essere utilizzato come combustibile per la generazione di energia elettrica negli impianti a ciclo combinato (*Integrated Gasification Combined Cycle*, IGCC) oppure come materia prima per la produzione di *chemicals* o di combustibili liquidi, tramite il processo Fischer-Tropsch, oppure combustibili gassosi, tra cui il gas naturale sintetico (*Synthetic* o *Substitute Natural Gas*, SNG).

La Figura 1.3 schematizza i principali utilizzi del gas di sintesi: viene evidenziata in particolare la sintesi di SNG in quanto è il processo approfondito in questo studio.



**Figura 1.3.** Utilizzi e destinazioni del gas di sintesi.

La tecnologia di gassificazione del carbone risulta vantaggiosa rispetto al processo di combustione per una serie di ragioni, primo fra tutte le minori emissioni di  $\text{CO}_2$ . Analizzando i punti di confronto riportati in Tabella 1.1 si osserva che la gassificazione consente di ottenere come prodotto finale non solo energia elettrica, ma anche combustibili e *chemicals*, ed ha inoltre costi competitivi al processo di combustione. L'efficienza di processo è inoltre maggiore ed è questo che permette di rendere i costi di produzione dell'energia elettrica competitivi con quelli degli impianti a combustione (Breault, 2010). In particolare i dati di efficienza riportati in Tabella 1.1 sono definiti come rapporto tra il contenuto energetico del prodotto rispetto a quello del carbone alimentato e sono basati sul valore del potere calorifico superiore (*HHV, higher heating value*).

**Tabella 1.1.** Confronto tra processo di combustione e di gassificazione a partire da carbone (Breault, 2010).

|                                     | Combustione                     | Gassificazione   |
|-------------------------------------|---------------------------------|--|
| <b>Processi Chimici</b>             | Ossidazione completa            | Ossidazione parziale   |
| <b>Ambiente di reazione</b>         | Ossidante (eccesso di ossigeno) | Riducente (difetto di ossigeno)  |
| <b>Prodotto finale</b>              | Energia elettrica               | Energia elettrica, $\text{H}_2$ puro, combustibili liquidi e chemicals |
| <b>Efficienza (rapporto di HHV)</b> | 35 - 37%                        | 39 - 42%   |



## 1.2 Tipologie di gassificatori

I reattori di gassificazione si classificano in base a tre principali tipologie, a seconda di come avviene il contatto tra il reagente solido e quello gassoso. Si possono avere:

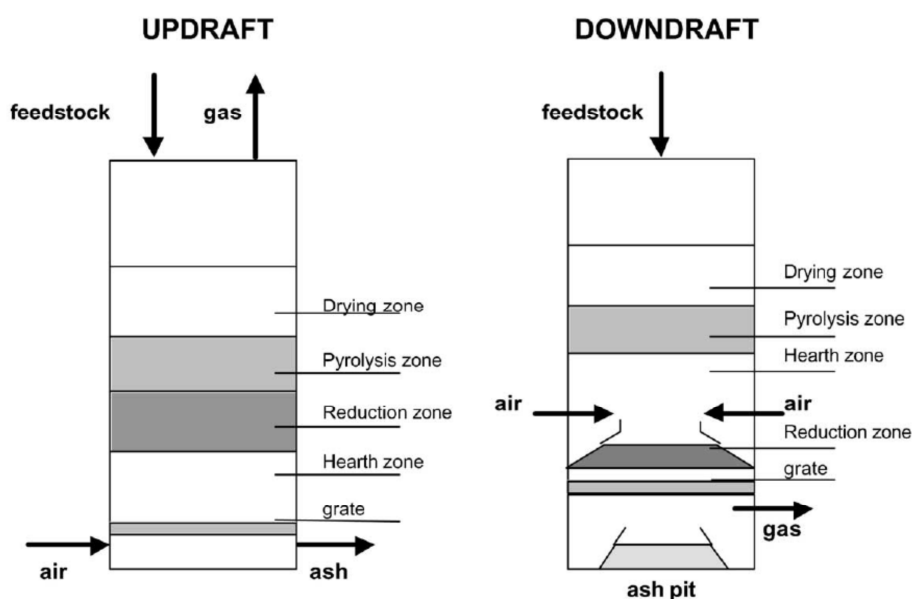
- reattori a letto mobile o fisso (*moving o fixed bed gasifiers*);
- reattori a letto fluidizzato (*fluidized-bed gasifiers*);
- reattori a letto trascinato (*entrained-flow gasifiers*).

Si riporta di seguito una breve descrizione delle tre configurazioni reattoristiche, al fine di metterne in luce differenze, vantaggi e svantaggi.

### 1.2.1 Reattori a letto mobile o fisso

Questi gassificatori rappresentano la tecnologia più antica e collaudata per il processo di gassificazione, soprattutto per quanto riguarda la produzione di syngas a partire da carbone e coke, con particelle di diametro compreso tra 6 e 50 mm (Higman e van der Burgt, 2003). In questa tipologia di reattori il carbone viene immesso dalla parte alta del reattore e disposto sopra una griglia che può essere fissa (*fixed bed gasifier*) o mobile (*moving bed gasifier*). A seconda di come viene alimentata la fase gas si può avere una configurazione di tipo controcorrente (*updraft*) o equicorrente (*downdraft*).

Nei reattori di tipo *updraft* l'agente ossidante è inviato dal fondo ed il syngas viene fatto uscire dalla testa, diversamente nella tipologia *downdraft* esso entra lateralmente e percorre il reattore verso il fondo, da cui viene prelevato il gas prodotto. La Figura 1.4 schematizza i due layout.

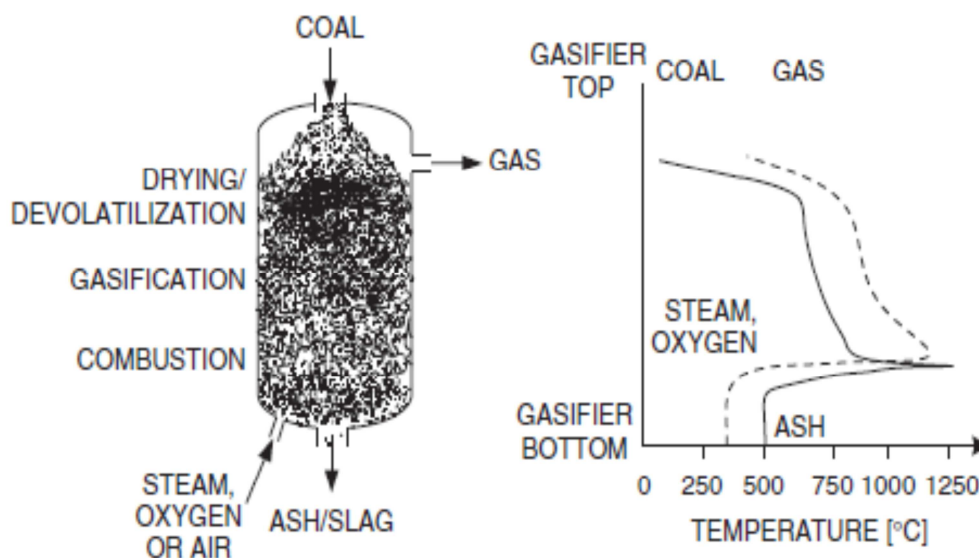


**Figura 1.4.** Reattori a letto fisso: configurazione controcorrente (*updraft*) e equicorrente (*downdraft*), (Belgiorno e al., 2003).

Si può notare come in entrambe le configurazioni il reagente solido (carbone in questo caso) vada incontro a una prima zona di drying e pirolisi, una successiva di riduzione e una zona di combustione (*hearth zone* nello schema di Figura 1.4). Nel processo di drying viene eliminata l'acqua presente nel solido sotto forma di umidità, nella zona di pirolisi vengono liberate le sostanze volatili in esso presenti, nella zona di riduzione avvengono le reazioni di gassificazione e nell'ultima quelle di combustione. La descrizione dettagliata di questi diversi stadi viene affrontata nel Capitolo 2.

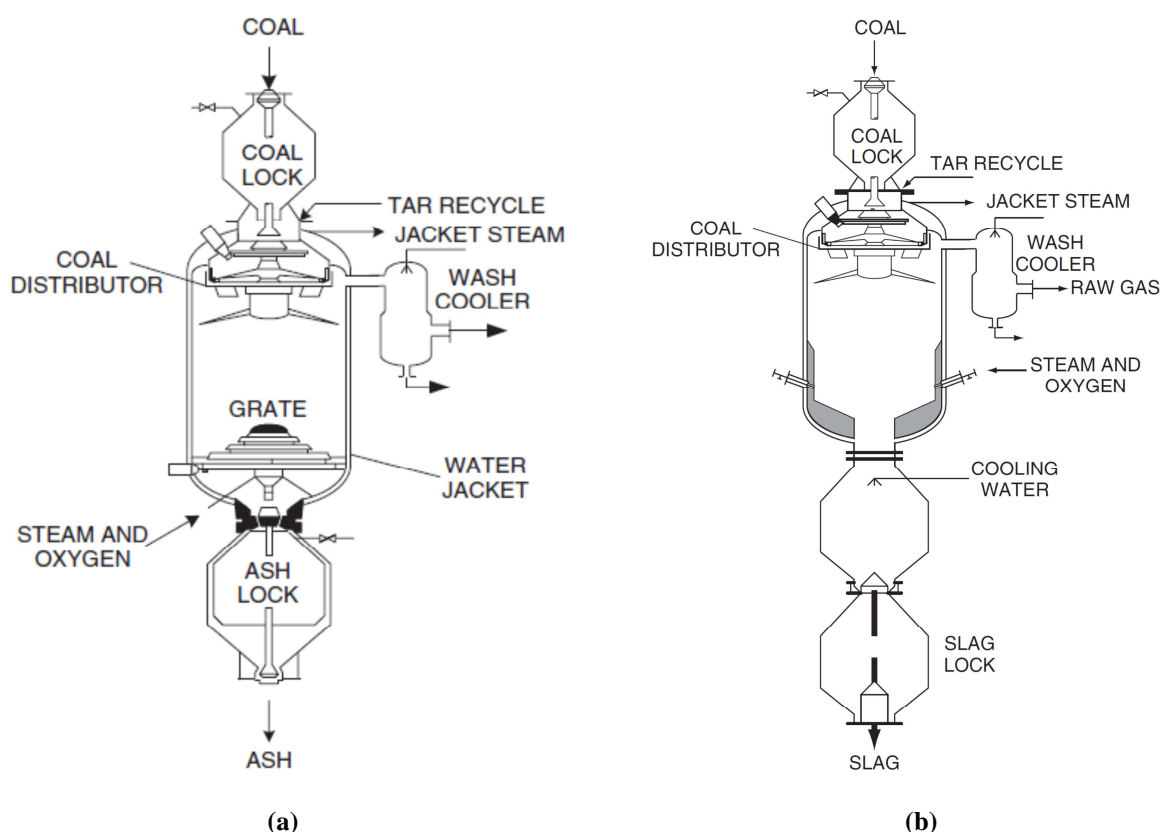
La sostanziale differenza tra le due tipologie è rappresentata dalla presenza di tars nel prodotto finale, ovvero composti molecolari di peso maggiore ai  $C_6$  che possono condensare quando il gas viene raffreddato, causando notevoli danni alle parti meccaniche degli impianti (Manfrida, 2005). Nel caso equicorrente il syngas che si sviluppa attraversa la zona di combustione, caratterizzata da alte temperature che provocano la decomposizione termica delle lunghe catene che costituiscono il tar, mentre nella configurazione controcorrente il prodotto presenta notevoli quantità di tar che devono essere rimosse. Per contro, lo scambio termico risulta molto più efficiente in questo secondo caso (Belgiorno et al., 2003).

Tra le varie realizzazioni industriali di gassificatori a letto mobile, la più importante è il processo *Sasol-Lurgi dry bottom*, in cui si realizza il profilo di temperatura rappresentato in Figura 1.5; qui si può osservare che il picco di temperatura è presente in corrispondenza della zona di combustione. Il gas di sintesi risale il reattore cedendo il calore necessario alle reazioni di drying e pirolisi, subendo così un raffreddamento nella parte superiore del reattore da  $800^{\circ}\text{C}$  a circa  $550^{\circ}\text{C}$  (Higman e van der Burgt, 2003).



**Figura 1.5.** Rappresentazione del reattore Sasol-Lurgi dry bottom con relativi profili di temperatura delle fasi solida e gassosa (Higman e van der Burgt, 2003).

Una successiva modifica del Sasol-Lurgi si ha con il *British Gas/Lurgi (BGL) slagging gasifier*, ovvero un reattore progettato per scaricare materiali residui e ceneri sotto forma di slurry, grazie ad un lavaggio con acqua prima dello scarico. In Figura 1.6 viene rappresentato un confronto tra il layout del reattore Sasol-Lurgi dry bottom e del successivo British Gas/Lurgi (BGL) slagging gasifier.

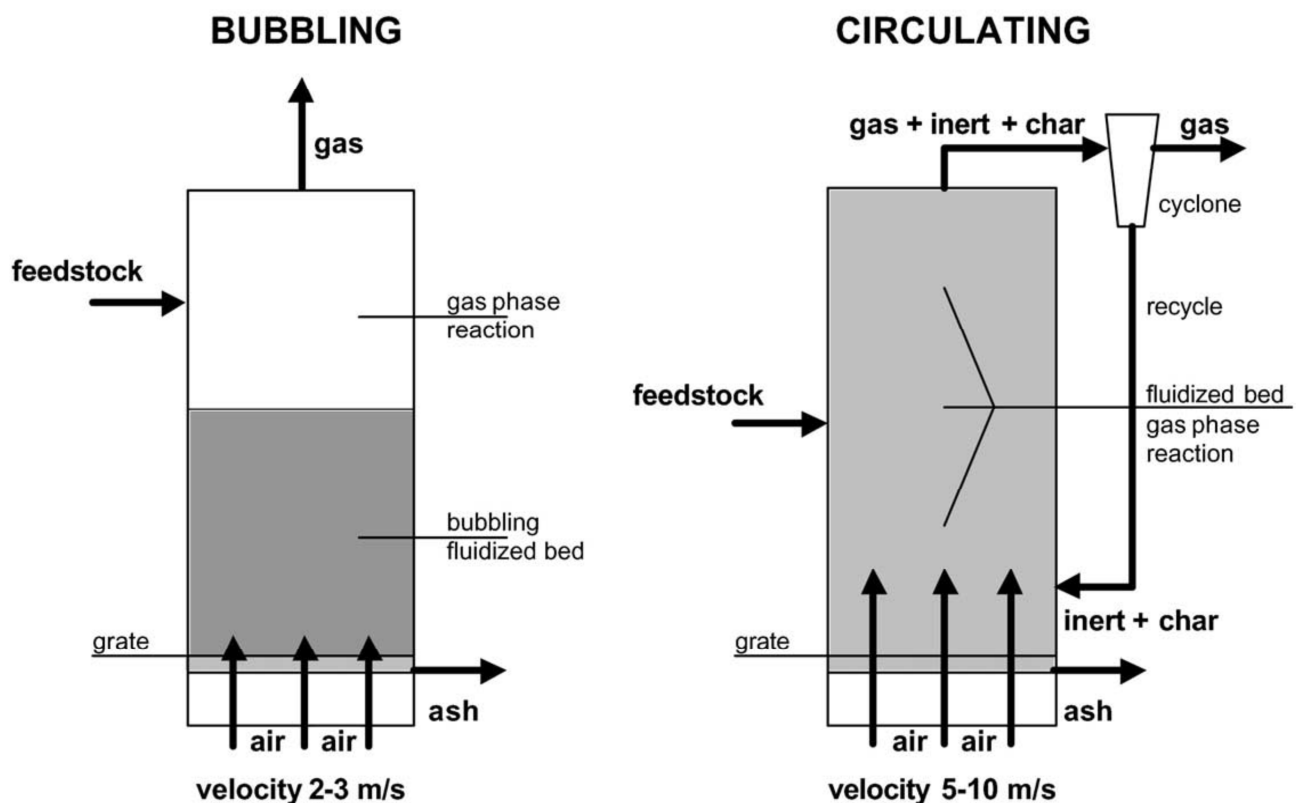


**Figura 1.6.** Rappresentazione del reattore (a) Sasol-Lurgi dry bottom e (b) British Gas/Lurgi (BGL), (Higman e van der Burgt, 2003).

Dal confronto dei due reattori si può osservare che nel Sasol-Lurgi è presente una griglia che assolve a due scopi: distribuzione della miscela steam/ossigeno e rimozione delle ceneri. Nel reattore BGL l'agente ossidante viene invece immesso attraverso un sistema di ugelli, garantendo un minor consumo di vapore e ossigeno che fa sì che nel prodotto finale la concentrazione di CO sia maggiore, a scapito di quella di CO<sub>2</sub> (Higman e van der Burgt, 2003). I residui solidi e le ceneri vengono "spente" da un getto d'acqua che consente la loro solidificazione e lo scarico di uno slurry, e rende questo reattore adatto per carboni con ceneri caratterizzate da basse temperature di fusione (Higman e van der Burgt, 2003).

### 1.2.2 Reattori a letto fluidizzato

Nei reattori a letto fluidizzato le particelle di carbone e di cenere sono sospese per mezzo del flusso della fase gas che viene alimentata dal fondo del reattore. La corrente di agente ossidante svolge quindi il doppio ruolo di reagente e di mezzo sospendente. A seconda della velocità del gas i combustibili solidi risultano sospesi o circolanti, distinguendo così due tipologie di reattore, rispettivamente *bubbling fluidised bed* (BFB) e *circulating fluidised bed* (CFB). Nei primi le velocità sono tipicamente minori (2-3 m/s); la fluidizzazione del letto solido riguarda solo la parte inferiore del reattore, quindi solidi e char non escono fuori col syngas, a causa della loro bassa velocità. Diversamente nei CFB le velocità del gas sono dell'ordine di 5-10 m/s; l'espansione del letto interessa l'intera altezza del reattore, provocando una parziale fuoriuscita di polveri e ceneri del syngas, separabili attraverso un ciclone posto in corrispondenza dell'uscita del gas. La Figura 1.7 schematizza le due tipologie di reattore a letto fluidizzato.

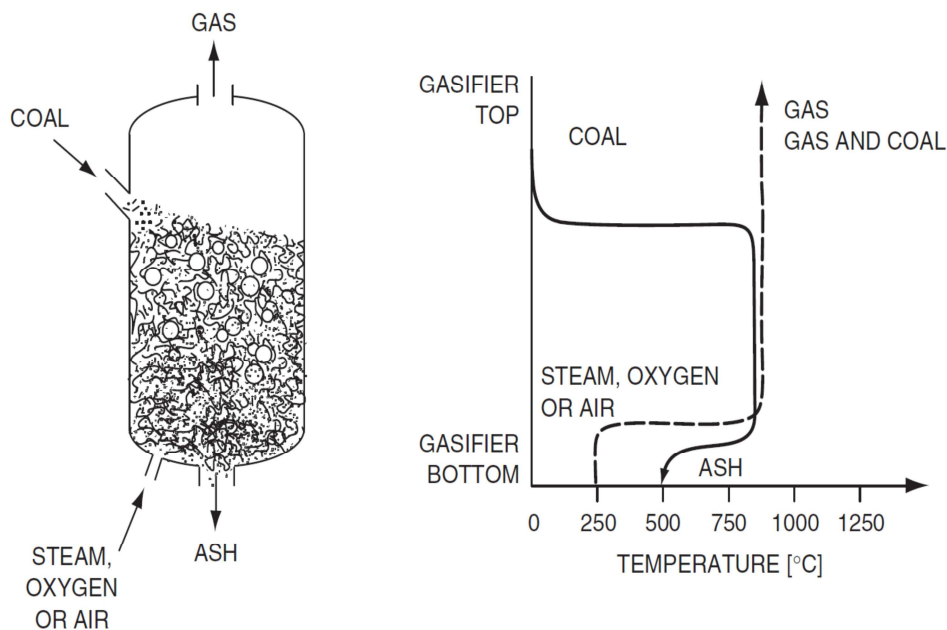


**Figura 1.7** Reattori a letto fluidizzato: *bubbling fluidised bed* e *circulating fluidised bed* (Belgiorno et al., 2003).

Le particelle solide devono avere diametro inferiore ai 10 mm per favorire la fluidizzazione e la stabilità del letto; tuttavia le dimensioni e la forma delle particelle di alimentazione sono meno importanti rispetto ad altri reattori ed è uno dei motivi per cui questo tipo di gassificatore è adatto

alla gassificazione di biomassa e rifiuti, nei quali tali caratteristiche geometriche sono più difficili da controllare rispetto al carbone (Higman e van der Burgt, 2003).

Nei reattori a letto fluidizzato il reagente solido viene caricato con una fase inerte, tipicamente sabbia, con il risultato che circa il 95% della fase solida presente nel reattore è formata da ceneri e materiali inerti, i quali rimangono presenti nel letto, a differenza del carbone che lascia l'ambiente di reazione come gas di sintesi. Se la temperatura del letto è troppo elevata può verificarsi l'agglomerazione delle ceneri e conseguente formazione di particelle di più elevate dimensioni che vanno a finire nel fondo del reattore e la loro rimozione può essere causa di molti problemi (Higman e van der Burgt, 2003). Per questa ragione i reattori a letto fluidizzato devono operare a temperature al di sotto del punto di sinterizzazione delle ceneri, pari a circa 950-1000°C per il carbone, 800-950°C qualora l'alimentazione sia costituita da biomassa (Higman e van der Burgt, 2003). La necessità di operare a temperature ridotte facilita la formazione di tar nel gas prodotto, in quanto il cracking termico delle molecole non è favorito, data l'assenza di zone con elevata temperatura, come si può osservare dal profilo pressoché isoterma rappresentato in Figura 1.8, relativo a un gassificatore a letto fluidizzato di tipo BFB.



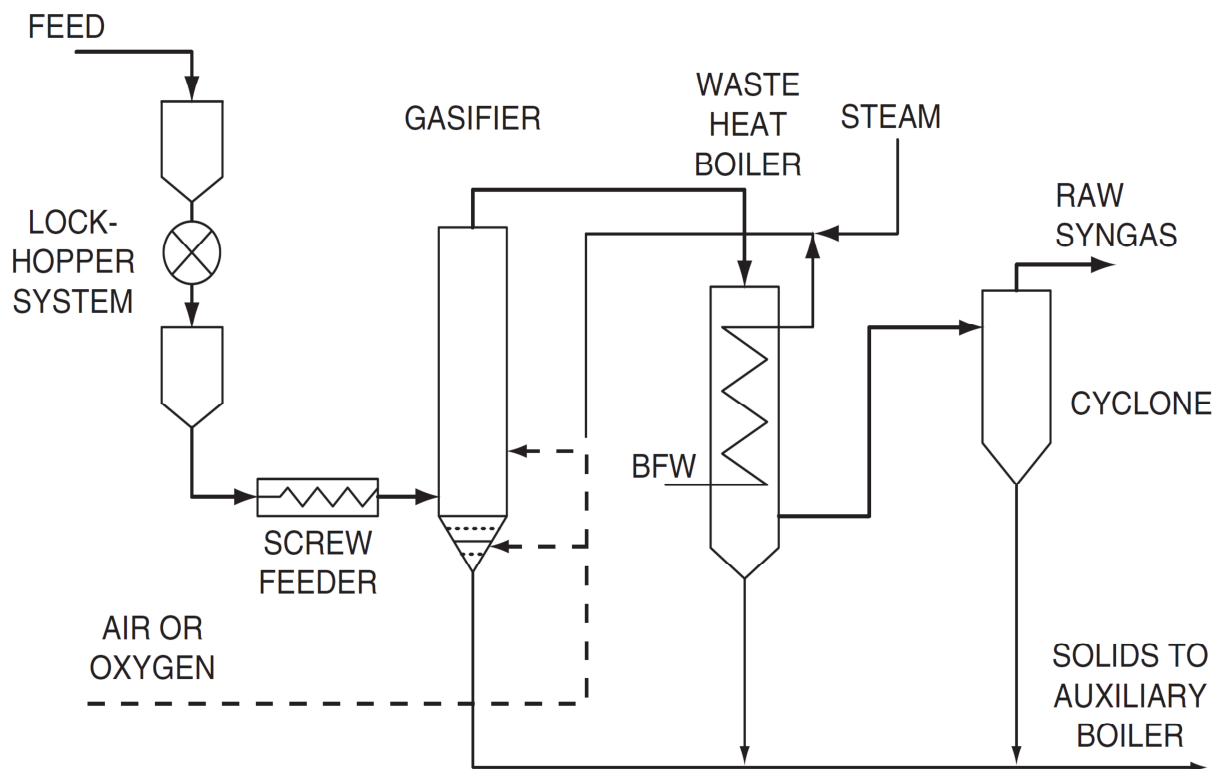
**Figura 1.8.** Rappresentazione di un gassificatore a letto fluidizzato (bubbling fluidised bed) con relativi profili di temperatura delle fasi solida e gassosa (Higman e van der Burgt, 2003).

I vantaggi offerti da questa tipologia sono un eccellente trasporto di materia e di calore, favorito dall'alta velocità della fase gas.

Un esempio di realizzazione industriale di gassificatore a letto fluidizzato BFB è il reattore Winkler, il quale opera a pressione atmosferica ed è in grado di processare ogni tipo di alimentazione.

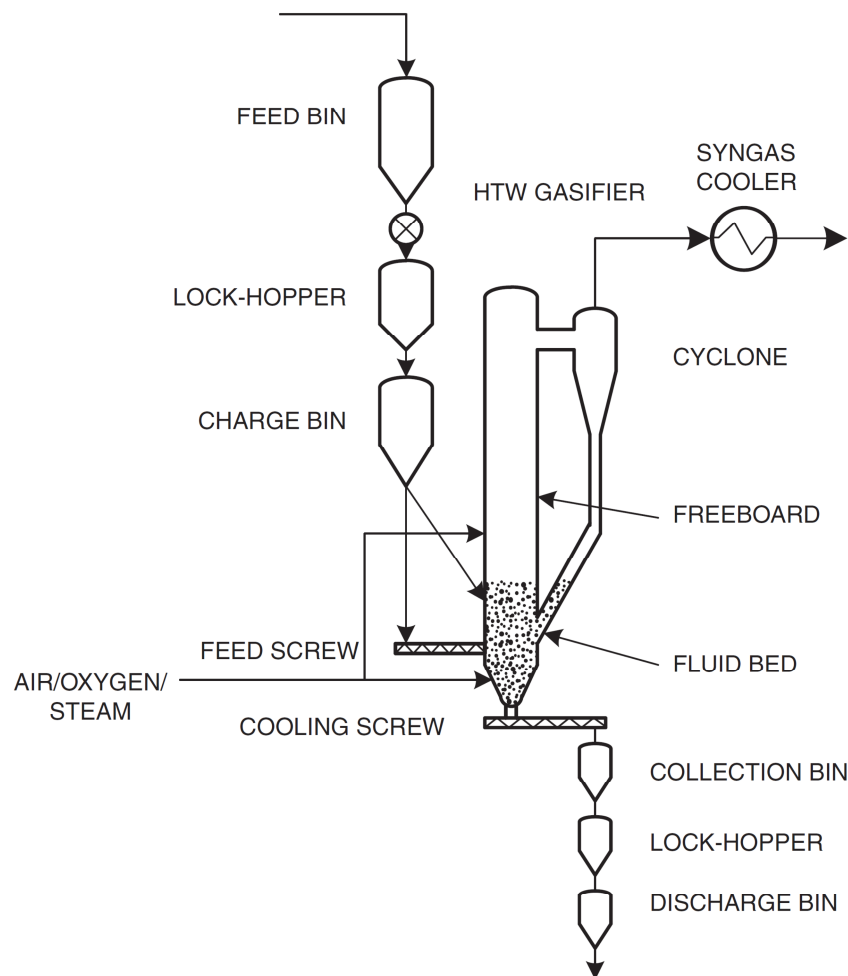
Il flowsheet dell'impianto, schematizzato in Figura 1.9, prevede che i solidi siano alimentati attraverso una coclea (*screw feeder*), mentre l'agente gassificante, costituito da ossigeno, viene iniettato da una grata conica posta nel fondo, in modo da favorire la fluidizzazione delle particelle. In aggiunta, vi è un ulteriore ingresso di ossigeno nella parte superiore del letto per favorire la gassificazione delle particelle più fini e incrementare la temperatura, favorendo così la decomposizione dei tars, restando però sempre al di sotto della temperatura di sinterizzazione delle ceneri (Higman e van der Burgt, 2003).

Il flowsheet presenta inoltre un boiler per recuperare il calore del syngas in uscita e un ciclone per la rimozione delle ceneri. I solidi residui uscenti dal gassificatore contengono un considerevole contenuto di carbone non reagito (circa 20%) e possono perciò venire bruciati in un boiler.



**Figura 1.9** Rappresentazione di un reattore a letto fluidizzato: gassificatore Winkler (Higman e van der Burgt, 2003).

Esiste in commercio un secondo modello di gassificatore Winkler, noto come “High-Temperature Winkler”. La sostanziale modifica riguarda la pressione di esercizio, con impianti che arrivano anche a 30 bar, a differenza del precedente reattore che opera a pressione atmosferica. I vantaggi che ne derivano sono la riduzione dei costi di compressione a valle del reattore e la possibilità di lavorare a temperature maggiori migliorando così la qualità del syngas e la conversione ottenibile (Higman e van der Burgt, 2003). Un secondo stratagemma per aumentare la conversione è il ricircolo al reattore delle polveri separate dal ciclone, come si osserva dalla rappresentazione di Figura 1.10.

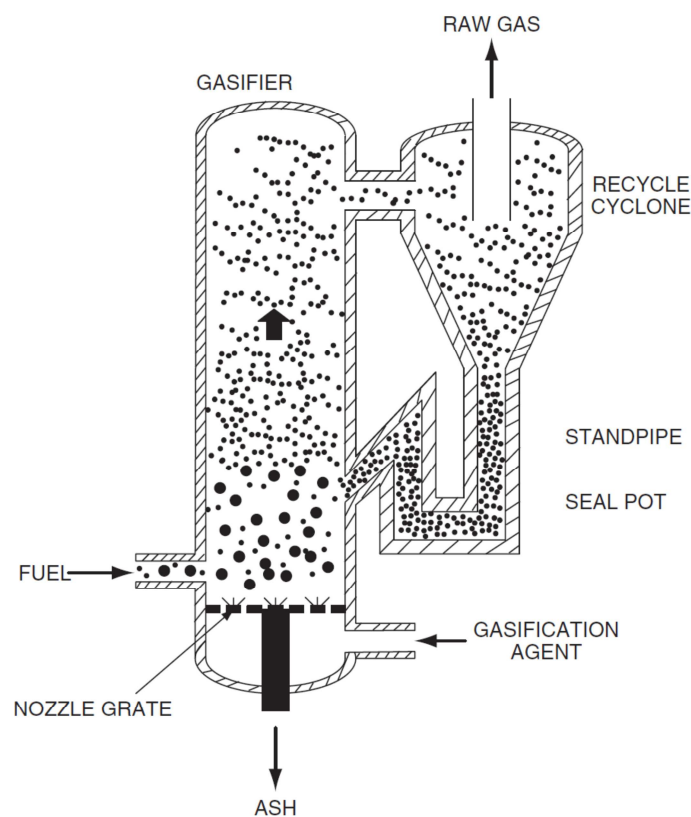


**Figura 1.10.** Rappresentazione di un reattore a letto fluidizzato: gassificatore High-Temperature Winkler (Higman e van der Burgt, 2003).

Recentemente l'attenzione si è comunque spostata sulla seconda tipologia di reattori a letto fluidizzato, ovvero quelli con letto circolante (CFB), in seguito alle maggiori conversioni ottenibili. Si ha infatti che le alte velocità assicurano un buon mescolamento dei gas e dei solidi e questo garantisce un trasferimento di calore eccellente. Inoltre si lavora con alte portate di

ricircolazione, che comportano alte portate di riscaldamento e quindi riduzione della formazione dei tars (Sudiro, 2008). La maggiore conversione ottenibile in questa tipologia è dovuta al fatto che particelle di dimensione inferiore passano più volte all'interno del reattore grazie al ricircolo esterno, mentre quelle di dimensione maggiore vengono dapprima consumate lentamente nel letto fino a quando raggiungono dimensioni tali da essere trasportate anche esternamente (Higman e van der Burgt, 2003).

Ci sono due compagnie che offrono questa tecnologia: *Envirotherm* e *Foster Wheeler* (Higman e van der Burgt, 2003): entrambe sfruttano lo stesso principio salvo differire nei dettagli tecnici. In Figura 1.11 viene rappresentato lo schema di un reattore a letto circolante.



**Figura 1.11.** Rappresentazione di un reattore a letto fluido circolante (*Circulating Fluidized Bed*) (Higman e van der Burgt, 2003).

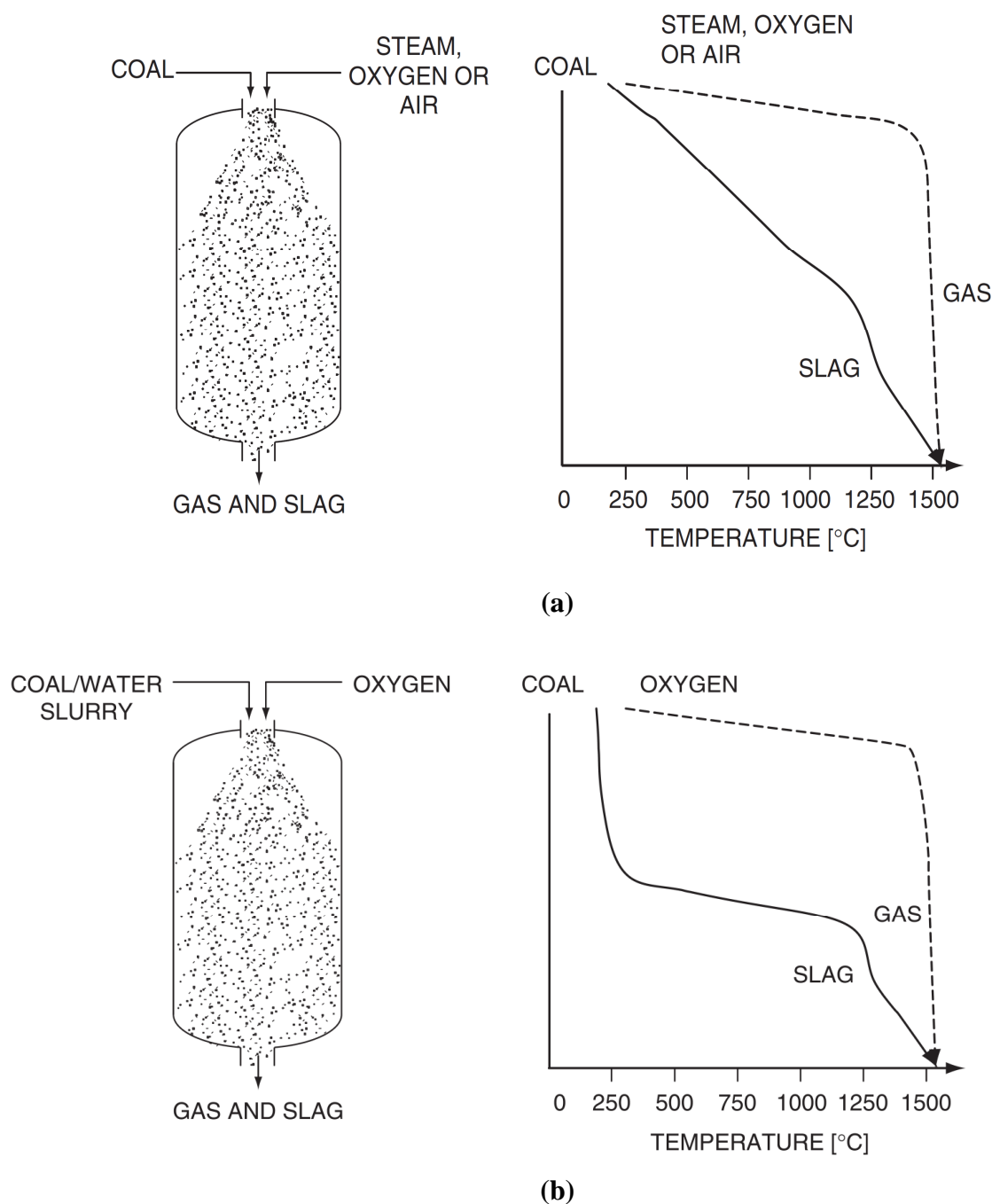
### 1.2.3 Reattori a letto trascinato

Nei reattori a letto trascinato (*entrained-flow gasifier*) l'alimentazione fluisce in equicorrente con l'agente ossidante (ossigeno e vapore) realizzando ridotti tempi di permanenza nel sistema (0.5-5 secondi). Il solido viene ridotto a piccoli pezzi (inferiore a 100  $\mu\text{m}$ ) per favorire il suo trasporto nei gas. Le pressioni di esercizio variano tra i 20 e i 70 bar, a seconda dell'applicazione industriale, mentre le temperature sono tali da portare le ceneri allo stato rammollito, solitamente



tra i 1300 e i 1500°C, ottenendo così un reattore di tipo slagging. In queste condizioni si ha la decomposizione delle frazioni più pesanti (quali i tar), un'elevata conversione di carbonio (>99%) e una ridotta frazione di metano nel gas prodotto (Higman e van der Burgt, 2003).

Questa tipologia di reattori è la più diffusa negli impianti IGCC e in commercio ne esistono soprattutto di due categorie che si differenziano per il modo di fornire l'alimentazione: solida (*dry coal fed*) o slurry (*coal-water slurry*). Si riportano in Figura 1.12 i profili di temperatura delle due tipologie.



**Figura 1.12.** Rappresentazione di un gassificatore a letto trascinato e relativi profili di temperatura: (a) alimentazione *dry coal*, (b) alimentazione *coal-water slurry* (Higman e van der Burgt, 2003).

Nei reattori ad alimentazione solida si ha il vantaggio di utilizzare una ridotta quantità di agente ossidante, inferiore del 20-25% rispetto ai reattori slurry (Higman e van der Burgt, 2003). Per contro, questi ultimi presentano notevoli semplificazioni per quanto riguarda il pompaggio dell'alimentazione: è infatti molto più semplice alimentare in pressione una fase liquida con un solido in sospensione piuttosto che utilizzare un trasporto pneumatico per la fase solida. Lo svantaggio però di questa tipologia è la necessità di disporre di ossigeno di alta qualità per raggiungere temperature elevate; inoltre la presenza di acqua in alimentazione sposta l'equilibrio della reazione di *water gas shift* verso la produzione di CO<sub>2</sub>.

In entrambi i casi è possibile avere configurazioni *one stage* o *two stages*, ovvero con uno o due reattori. In particolare questo secondo caso migliora l'efficienza di processo, soprattutto per quanto riguarda il potere calorifico del syngas, per cui è molto vantaggioso negli impianti di produzione di energia elettrica (IGCC).

Per quanto riguarda i reattori a letto trascinato realizzati, questi si differenziano soprattutto per le caratteristiche dell'alimentazione (come sottolineato precedentemente), direzione del flusso e sistema di raffreddamento del syngas, come sintetizzato in Tabella 1.2.

**Tabella 1.2.** Confronto tra i vari gassificatori a letto trascinato (Higman e van der Burgt, 2003).

| PROCESSO             | STADI | ALIMENTAZIONE | DIREZIONE      | RAFFREDDAMENTO               | OSSIDANTE |
|----------------------|-------|---------------|----------------|------------------------------|-----------|
|                      |       |               | FLUSSO         | GAS                          |           |
| <b>Kopper-Totzek</b> | 1     | secca         | verso l'alto   | scambio termico              | ossigeno  |
| <b>SCGP</b>          | 1     | secca         | verso l'alto   | gas quench e scambio termico | ossigeno  |
| <b>Prenflo</b>       | 1     | secca         | verso l'alto   | gas quench e scambio termico | ossigeno  |
| <b>Texaco</b>        | 1     | slurry        | verso il basso | gas quench e scambio termico | ossigeno  |
| <b>Siemens</b>       | 1     | secca         | verso il basso | gas quench e scambio termico | ossigeno  |
| <b>E-Gas</b>         | 2     | slurry        | verso l'alto   | gassificazione a due stadi   | ossigeno  |
| <b>CCP</b>           | 2     | secca         | verso l'alto   | gassificazione a due stadi   | aria      |
| <b>Eagle</b>         | 2     | secca         | verso l'alto   | gassificazione a due stadi   | ossigeno  |

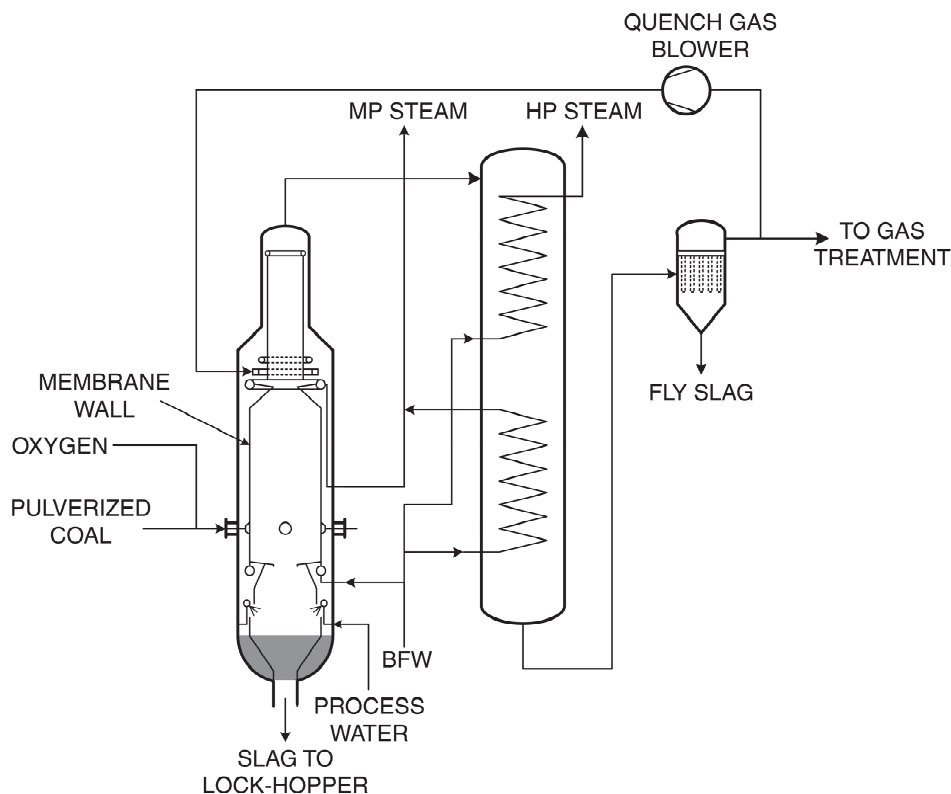
Data la varietà di reattori esistenti, si preferisce non scendere nel dettaglio ma piuttosto offrire una rapida descrizione di quelli attualmente più diffusi a livello commerciale:

- SCGP e Prenflo;
- Texaco;
- Siemens.

I gassificatori *Shell Coal Gasification Process* (SCGP) e *Prenflo* sono molto simili e sono del tipo *dry coal*: entrambi hanno 4 bruciatori, diametralmente opposti sulla parete interna al fondo del reattore, attraverso i quali il carbone polverizzato è introdotto usando un gas inerte come trasportatore. Il carbone viene prima preparato in un'unità di triturazione ed essiccazione per ridurre il 90% delle particelle a dimensioni inferiori a 90  $\mu\text{m}$ , poi è pressurizzato in una tramoggia perfettamente chiusa e trasportato con azoto. I gas prodotti lasciano il reattore in testa, mentre la scoria esce attraverso un'apertura al fondo, dove viene raffreddata in un bagno d'acqua. La diminuzione di temperatura nel bagno fa solidificare subito la scoria rendendola inerte, vetrosa, simile a sabbia e utilizzabile nei cementi.

Le temperature di gassificazione sono elevate (1500°C): il syngas in risalita viene raffreddato fino a 900°C a spese dei gas freddi che vengono riciclati al reattore. Questo raffreddamento ha lo scopo di rendere la temperatura del syngas adatta alle pareti del condotto di uscita ed inoltre fa sì che le particelle solide e le ceneri abbiano una consistenza non appiccicosa.

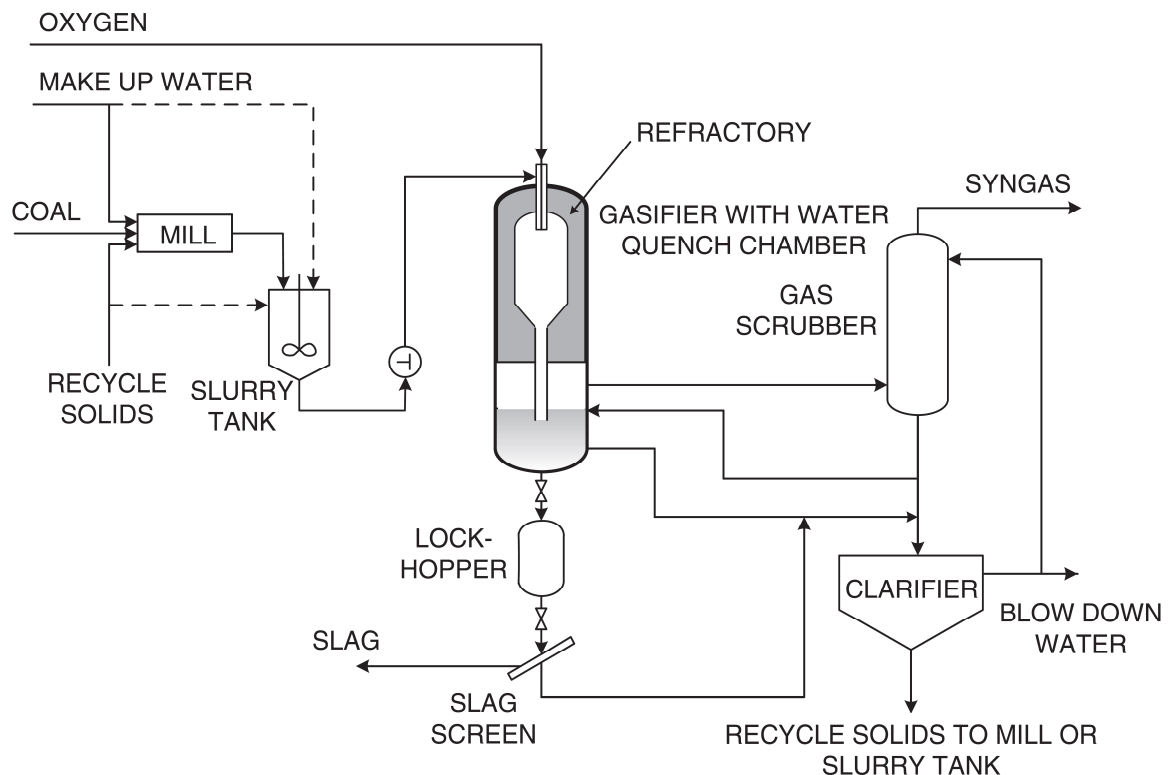
A valle del gassificatore vi è un sistema di produzione di vapore, da cui il gas di sintesi esce a 280°C, per essere inviato ad un filtro a manica che rimuove il particolato solido. In Figura 1.13 viene rappresentato il gassificatore SCGP.



**Figura 1.13.** Rappresentazione di un gassificatore *Shell Coal Gasification Process* (Higman e van der Burgt, 2003).

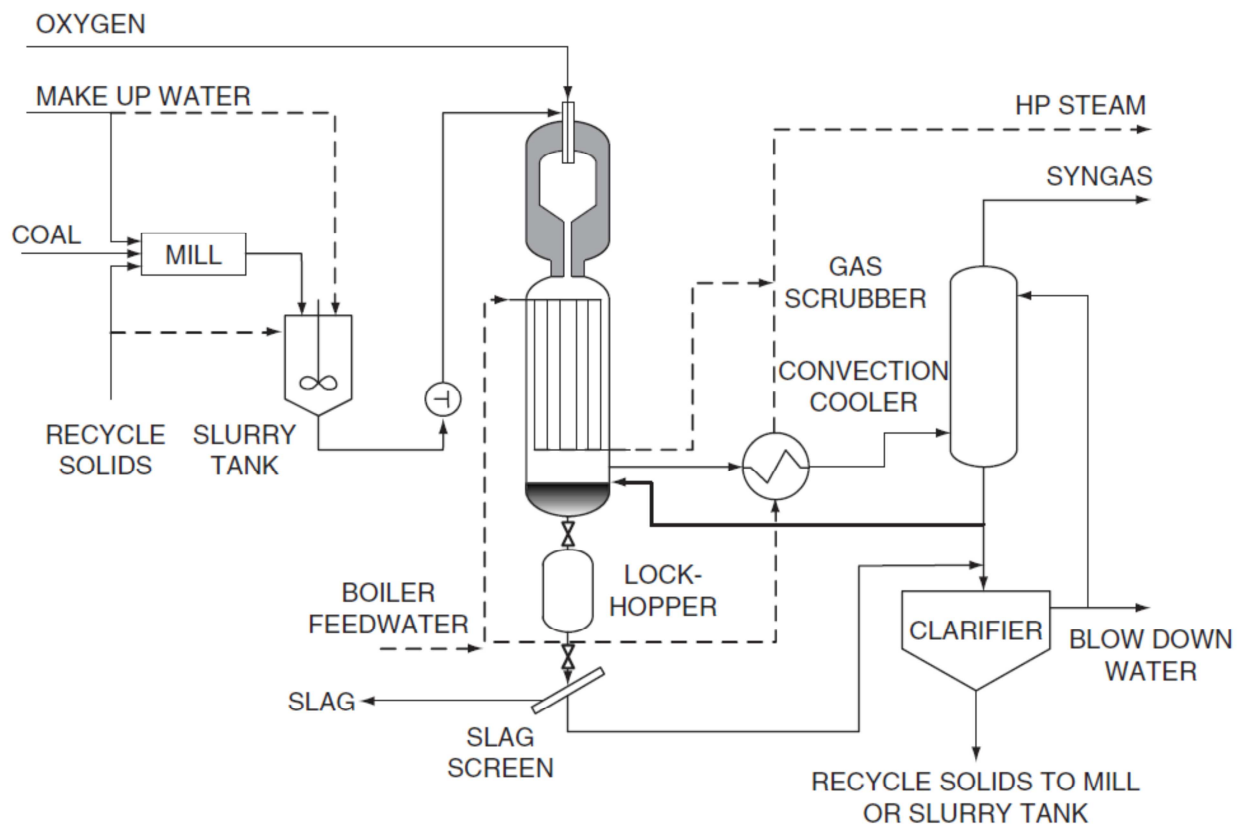
Il reattore Texaco, diversamente dal precedente, è alimentato tramite una pompa a membrana da una corrente di slurry, formata da una sospensione di acqua e carbone. La pressione del reattore è in genere intorno ai 30 bar, ma può raggiungere anche i 70-80 bar per le applicazioni di tipo chimico. La temperatura di reazione è di circa 1500°C e si possono avere due diverse configurazioni, a seconda di come viene raffreddato il syngas: tramite *quench* o attraverso *radiant cooler*.

La prima configurazione (*quench configuration*), rappresentata in Figura 1.14, è costituita da una camera di quench che satura di vapore acqueo i gas in uscita, a una temperatura compresa tra 200 e 300°C. Si tratta di una condizione molto favorevole se sono poi destinati alla conversione del CO con una reazione water-gas shift (Higman e Van Der Burgt, 2003).



**Figura 1.14.** Rappresentazione di un gassificatore Texaco con raffreddamento a quench (Higman e van der Burgt, 2003).

Nella seconda configurazione (*radiant cooler configuration*), vedi Figura 1.15, viene massimizzato il recupero del calore. I gas caldi provenienti dal reattore vengono raffreddati fino a circa 760°C in uno speciale scambiatore verticale, dove la scoria cade al fondo grazie alla sua solidificazione; segue un secondo scambiatore orizzontale in cui vengono portati ad una temperatura intorno ai 425°C producendo vapore ad alta pressione.



**Figura 1.15.** Rappresentazione di un gassificatore Texaco con raffreddamento attraverso radiant cooler (Higman e van der Burgt, 2003).

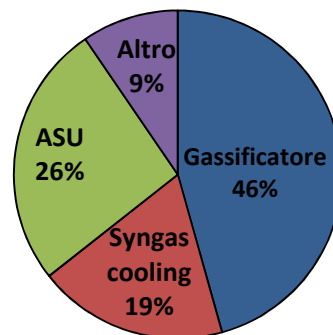
Il gassificatore Siemens è alimentato da una carica secca e, diversamente dalle tipologie precedenti, presenta un'unica entrata per i reagenti, i quali vengono perciò introdotti assieme attraverso un singolo bruciatore posto nella sommità. Questa caratteristica presenta numerosi vantaggi, primo fra tutti l'assenza di ulteriori bocchelli di ingresso lungo il reattore, riducendo così i costi di realizzazione. Inoltre i flussi di alimentazione da monitorare e controllare si riducono a uno invece che tre (carbone, ossigeno e vapore). L'uscita di gas e solidi è posta alla base del reattore ed è comune, riducendo così problemi di intasamento.

### 1.3 Gassificazione indiretta

I processi di gassificazione analizzati nel precedente paragrafo sono tutti a trasferimento di calore di calore diretto (*direct gasification*), in cui il *duty* delle reazioni endotermiche di gassificazione proviene dalla combustione di parte del reagente solido che avviene all'interno del gassificatore stesso. Una seconda tipologia di reattori è definita di tipo indiretto (*indirect* o *allothermal gasification*), poiché il trasferimento di energia avviene indirettamente (Belgiorno e al., 2003).

Nel primo caso si deve impiegare un agente gassificante ossidante (aria o ossigeno) per ossidare parzialmente l'alimentazione e fornire così l'energia necessaria al processo, viceversa nel secondo caso si opera soltanto con vapore.

L'uso di ossigeno ha il vantaggio che i gas prodotti non sono diluiti in azoto, ma richiede una sezione di frazionamento dell'aria, che ha costi elevati dal punto di vista economico, dato soprattutto l'elevato consumo energetico. Si è infatti stimato (DOE/NETL, 2007) che per un impianto di piccola taglia, che tratta 11700 ton/h di carbone, il fabbisogno energetico è di circa 150 MW<sub>e</sub>, di cui la maggior parte (circa il 75%) sono imputabili alla produzione di ossigeno: 94.5 MW<sub>e</sub> per l'unità ASU (Air Separation Unit) e 18.65 MW<sub>e</sub> per la compressione dell'ossigeno. In termini economici, come si può notare dal grafico di Figura 1.16, l'utilizzo di ossigeno come agente gassificante rappresenta una fetta pari al 26% del totale del capitale da investire.



**Figura 1.16.** *Suddivisione dei costi di investimento per un processo di gassificazione con ossigeno (DOE/NETL, 2007).*

Una soluzione per rendere il processo più economico è l'utilizzo di aria come reagente, ma servono apparecchiature più grandi e il syngas prodotto contiene molto azoto. Ciò costituisce un problema sia qualora il gas di sintesi venga inviato al processo Fischer-Tropsch in quanto funge da inerte e riduce le rese di produzione (Sudiro, 2008), sia se il syngas è usato come combustibile poiché la presenza di azoto ne fa abbassare notevolmente il potere calorifico, come riportato in Tabella 1.3 (Belgiorno, 2003).

Nei processi di gassificazione indiretta il mezzo gassificante è vapore, permettendo così l'ottenimento di un syngas dall'elevato potere calorifico, come riportato in Tabella 1.3. Gli svantaggi di questi gassificatori sono spesso associati alla maggiore complessità impiantistica e quindi agli elevati costi di investimento e di manutenzione (Belgiorno e al., 2003).

**Tabella 1.3.** Confronto tra il potere calorifico del gas di sintesi al variare dell'agente gassificante utilizzato (Belgiorno, 2003).

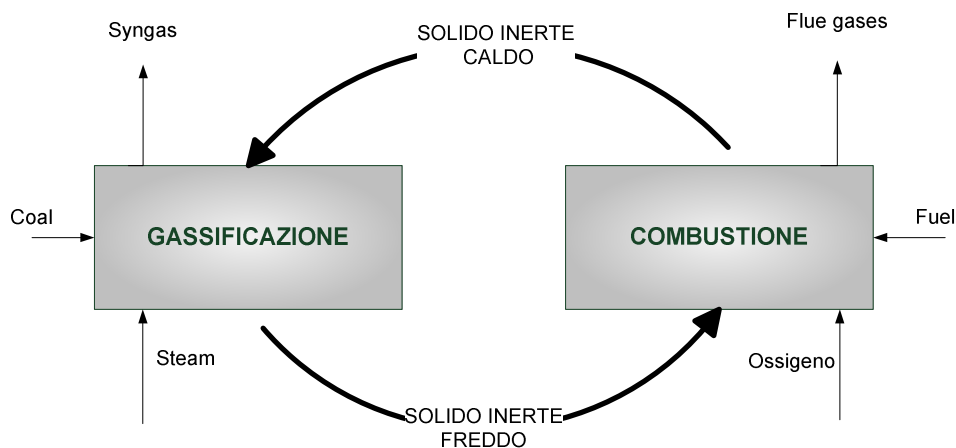
| PROCESSO                 | GASSIFICANTE | POTERE CALORIFICO DEL GAS PRODOTTO [MJ/Nm <sup>3</sup> ] |
|--------------------------|--------------|--|
| Gassificazione diretta   | Aria         | 4 - 7  |
| Gassificazione diretta   | Ossigeno     | 10 - 12  |
| Gassificazione indiretta | Vapore       | 15 - 20  |

Le tipologie di gassificatori indiretti possono essere attualmente divise in due principali gruppi, che differiscono sostanzialmente per il modo in cui viene fornito calore. Si possono avere impianti a doppio letto fluidizzato (*Dual Fluidized-Bed*, DFB), in cui un vessel è destinato alla gassificazione e un secondo alla combustione, e il calore viene trasferito tramite la circolazione di un materiale solido inerte; una seconda possibilità prevede un riscaldamento tramite scambiatori di calore posizionati internamente al gassificatore.

Si riportano di seguito i principali impianti realizzati o in fase di studio per entrambe le tipologie.

### 1.3.1 Dual Fluidized-Bed

Il concetto su cui si basano i gassificatori DFB è espresso in Figura 1.17: il calore necessario alla reazione di gassificazione proviene da un materiale inerte, generalmente sabbia. Esso rilascia calore nel letto di gassificazione e poi viene trasportato nel reattore di combustione dove viene nuovamente scaldato e ricircolato.



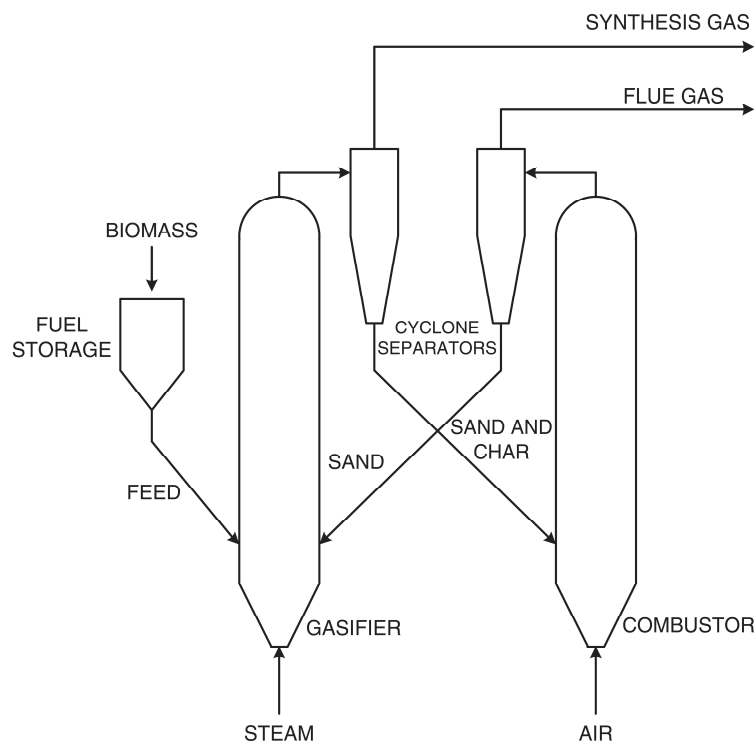
**Figura 1.17.** Schema concettuale di gassificazione indiretta.

Un esempio di gassificatore dual-bed sviluppato e commercializzato da FERCO nel 1992 è il SilvaGas, di cui esiste un impianto dimostrativo a Burlington, (Vermont, USA). L'idea è di trasportare il char prodotto dalla gassificazione ad un secondo reattore dove avviene la reazione di combustione con aria: l'energia sviluppata è trasferita al gassificatore mediante ricircolazione di un solido inerte (solitamente sabbia). Il reattore è progettato per utilizzare biomassa come alimentazione, anche se recenti studi (Sudiro, 2010) hanno valutato la sua applicabilità a partire da petcoke.

Il processo prevede un primo stadio in cui la biomassa è macinata in particelle di 30 – 70 mm di lunghezza e alimentata al gassificatore, in cui viene mescolata con sabbia alla temperatura di circa 980°C (Higman e van der Burgt, 2003).

Il mezzo inerte freddo viene separato dal gas di sintesi per mezzo di un ciclone e inviato al secondo letto, in cui avvengono le reazioni di combustione del char, che riscaldano nuovamente la sabbia.

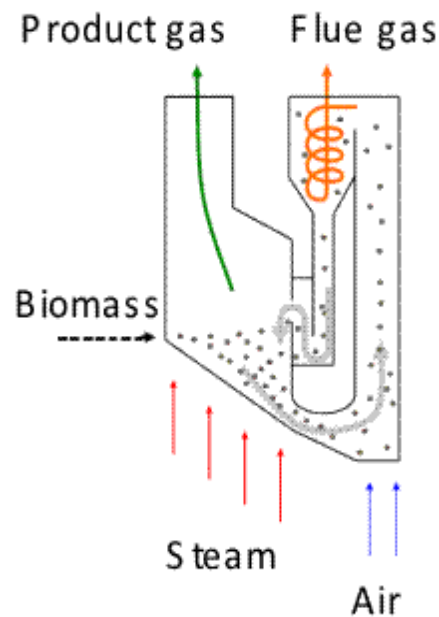
In Figura 1.18 viene rappresentato il reattore a doppio letto SilvaGas.



**Figura 1.18.** Schema del reattore a doppio letto SilvaGas (Higman e van der Burgt, 2003).

Un secondo impianto basato su un doppio letto fluidizzato è l'FICFB (*Fast Internal Circulating Fluid-bed*) di cui esiste un impianto alimentato a biomassa a Güssing (Austria) attivo dal 2001 (Kirnbauer, 2012). Si riporta in Figura 1.19 uno schema del reattore a doppio letto FICFB.





**Figura 1.19.** Schema del reattore a doppio letto FICFB ([www.karlsteiger.de](http://www.karlsteiger.de)).

Come nel reattore SilvaGas, anche in questo caso il mezzo utilizzato per trasportare calore è sabbia, la quale esce dal fondo della camera di gassificazione e passa nell'adiacente zona di combustione in cui viene bruciato il char. La sabbia viene quindi separata dal flue gas per mezzo di un ciclone e inviata nella camera di gassificazione.

Nell'impianto di Güssing il gas viene raffreddato e purificato utilizzando RME, ovvero metil-estere di olio di colza (Hofbauer, 2002) ed impiegato come combustibile nei motori a gas, generando 2 MW di elettricità e 8 MW di calore fornito alle utenze industriali e domestiche (Kirnbauer e al., 2012).

Un'ulteriore modello sviluppato recentemente da ECN (*Energy research Centre of the Netherlands*, Paesi Bassi) per quanto riguarda la tipologia dual-bed è il gassificatore MILENA, anch'esso composto due sezioni separate di gassificazione e combustione e trasferimento termico tramite un solido inerte ([www.milenatechnology.com](http://www.milenatechnology.com)).

La zona di gassificazione consiste in tre parti: un tubo ascendente (*riser*), una zona di sedimentazione (*settling chamber*) e due o più tubi di discesa (*downcomer*).

La corrente di vapore viene alimentata al fondo del riser assieme alla sabbia, che proviene dalla zona di combustione e si trova a una temperatura di 925°C. La biomassa alimentata viene così portata a una temperatura di 850°C e le reazioni di gassificazione fanno sì che la portata di fase gas liberata incrementi la velocità di risalita fino a 6 m/s, creando un regime di fluidizzazione turbolenta in grado di trascinare verso l'alto la fase solida presente. La velocità diminuisce una volta giunti nella zona di sedimentazione, consentendo così la separazione delle particelle solide

dal gas, le quali ricadono attraverso i downcomers nella zona di combustione (www.milenatechnology.com).

La Figura 1.20 riporta una rappresentazione schematica del gassificatore MILENA.

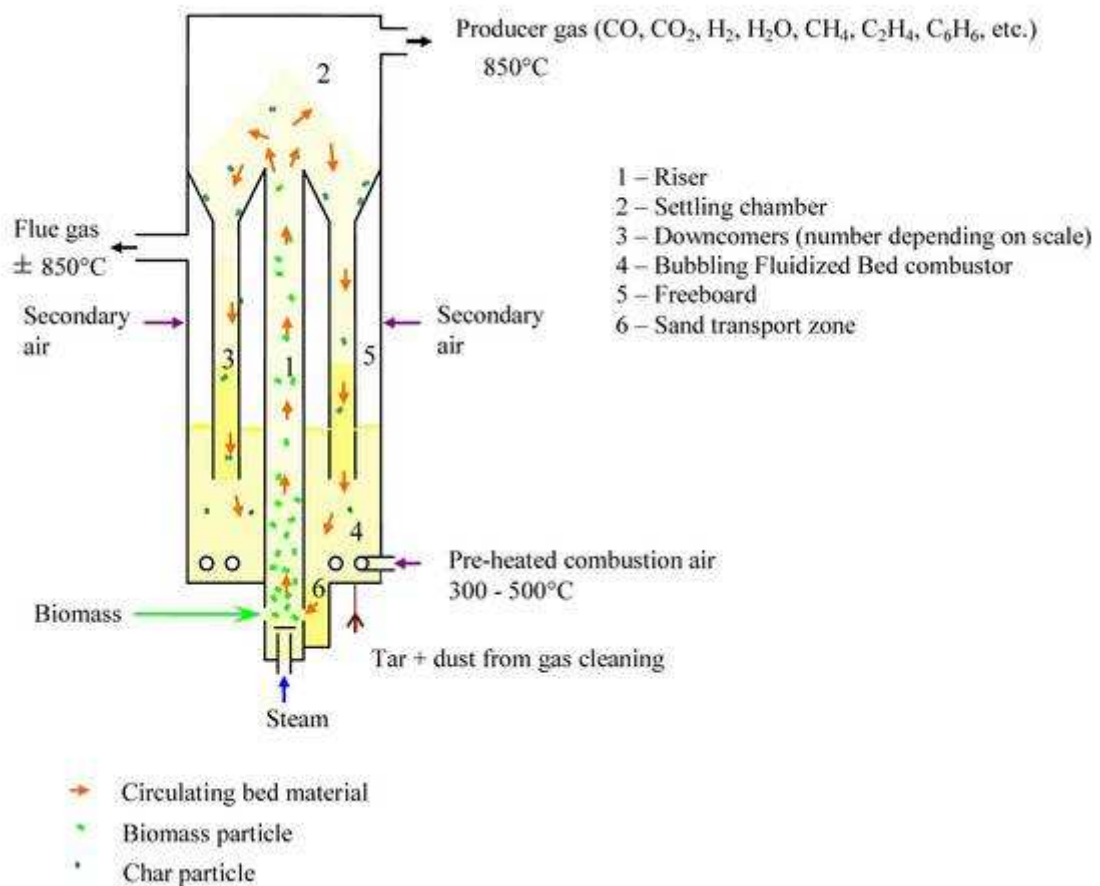


Figura 1.20. Schema del reattore a doppio letto MILENA (www.milenatechnology.com).

La principale differenza tra il processo MILENA e l'FICFB (Güssing) è la presenza di un reattore riser invece che un bubbling fluidized bed, con il vantaggio di diminuire il volume necessario così come la quantità di vapore impiegato. Per contro nel secondo reattore si ha una minore quantità di tar poiché un ambiente con eccesso di steam agevola le reazioni di *tar reforming*, favorite inoltre dal migliore contatto con il letto, che funge da catalizzatore (Van der Meijden, 2010).

Dal confronto tra il reattore MILENA e il SilvaGas risulta che i due sono molto simili, anche per quanto riguarda prestazioni e composizione del gas. Una differenza è costituita dalla zona di separazione delle particelle solide dal syngas: nel reattore MILENA essa è costituita da una *settling chamber*, mentre nel SilvaGas da un ciclone. Il vantaggio della prima opzione è il lungo tempo di permanenza che si realizza nella camera di sedimentazione; grazie a ciò i gas di sintesi

vengono a contatto con le ceneri, le quali catalizzano le reazioni di cracking dei tars (Van der Meijden, 2010).

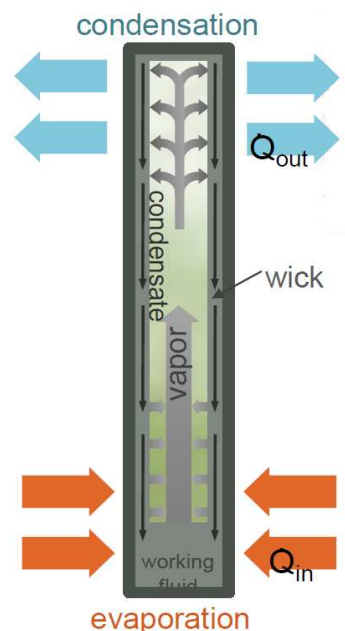
### 1.3.2 Gassificatore con scambiatore interno

Un metodo teoricamente semplice per fornire indirettamente calore è quello di inserire uno scambiatore internamente al gassificatore, anche se in questo caso il problema di fornire un'elevata potenza termica ad un'elevata temperatura diventa critico. Diverse possibilità sono state proposte e sviluppate, come il gassificatore per biomassa con riscaldamento tramite *heat pipe* (*Biomass Heatpipe-Reformer*) o scambiatori basati su combustione a impulsi (*pulse combustion*). Nel nostro lavoro si è valutata la fattibilità di un riscaldamento indiretto tramite uno scambiatore a baionette.

Si riporta di seguito una descrizione per ciascuna delle tre possibilità menzionate.

#### 1.3.2.1 *Heat pipe*

Un *heat pipe* (condotto termico) è costituito da un tubo di metallo termoconduttore (generalmente rame o alluminio) chiuso, contenente una piccola quantità di fluido, diverso a seconda delle temperature di esercizio.



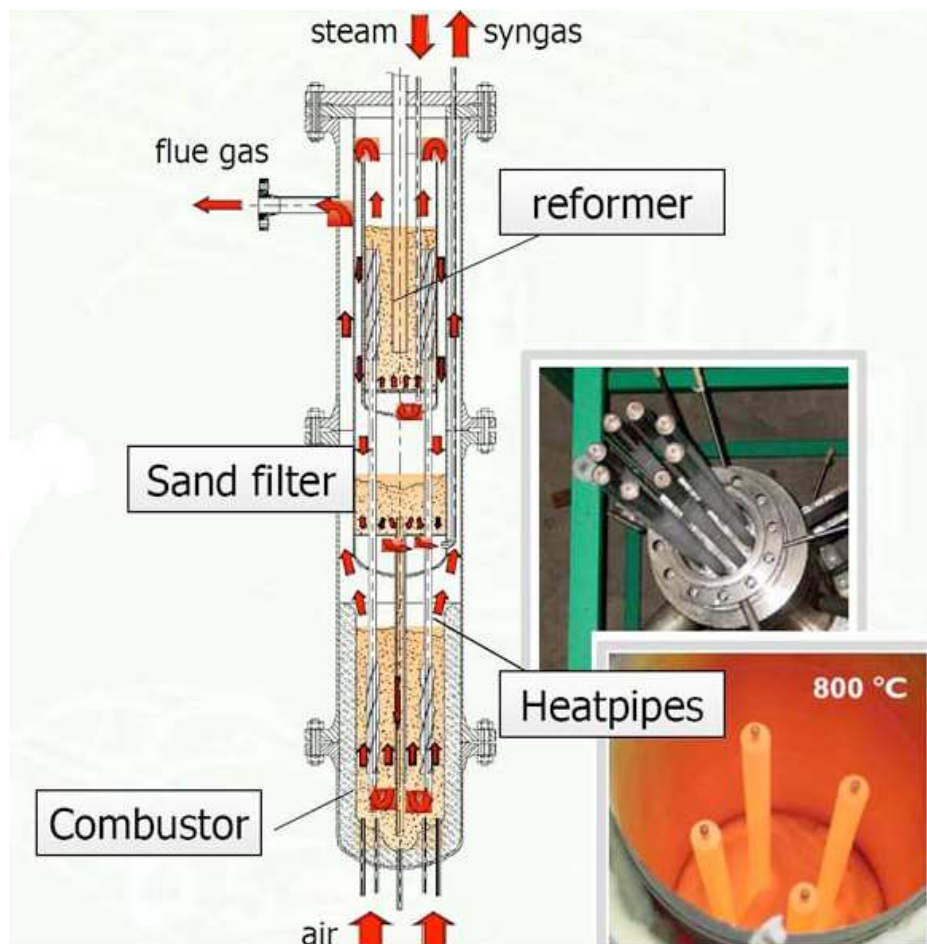
**Figura 1.21.** Schema di funzionamento di un *heat pipe* (<http://events.cleantech.com>).

Lo scopo principale è trasferire calore da una zona calda a una fredda, secondo il principio di funzionamento schematizzato in Figura 1.21: il fluido presente internamente al tubo riceve calore nella parte calda, vaporizza e risale il condotto. Una volta giunto nell'estremità fredda avviene il

fenomeno della condensazione del fluido, accompagnata dal rilascio di calore, dopo di che il liquido scende lungo le pareti del tubo e riprende il ciclo (Korn, 2008).

Questa tecnologia fu studiata per il processo di gassificazione a partire da biomassa (*Biomass Heatpipe-Reformer*) all'interno del progetto *European FP5*<sup>2</sup> (1998–2002), ed è attualmente commercializzata dall'azienda AGNION.

Il reattore, rappresentato in Figura 1.22 è suddiviso in zona di reforming, in cui avvengono le reazioni di gassificazione, e una zona sottostante di combustione, entrambe costituite da letti fluidi. Lo scambio di calore tra i due letti avviene grazie a *heat pipes*, che ricevono calore dalle reazioni di combustione e lo cedono all'ambiente di gassificazione. Dato che le temperature dei gassificatori sono dell'ordine di 850°C, il fluido che scorre all'interno di questi tubo è un sale fuso, tipicamente sodio (Fryda e al., 2008).



**Figura 1.22.** Schema del reattore *Biomass Heatpipe-Reformer* (<http://www.econotherm.eu>).

<sup>2</sup> *Framework Programmes for Research and Technological Development*: una serie di otto programmi divisi in otto periodi creati dall'Unione Europea per incentivare l'*European Research Area* (<http://ec.europa.eu/research>).

Nel sistema è inoltre presente un filtro a sabbia (*sand filter*) per la rimozione dal gas di sintesi di ceneri e carbone non convertito, che vengono trasferiti nella zona di combustione. Tale filtro è molto efficace e comporta bassi costi di investimento; inoltre il fatto che sia integrato nel gassificatore risolve il problema della condensazione dei tars durante la separazione, che si avrebbe con sistemi di filtrazione esterni. Un ulteriore vantaggio è dato dalla presenza di carbone non reagito nel filtro, che catalizza la decomposizione del tar al passaggio del syngas, incrementando la resa del processo. Lo svantaggio maggiore è dato dalle perdite di carico, che però in questo caso non influenzano pesantemente l'efficienza del processo, diversamente da quanto succede nella gassificazione con ossigeno (Karl e Hein, 2002).

Per quanto riguarda gli ulteriori sviluppi di questo progetto, gli obiettivi sono di portare questa tecnologia su larga scala applicandola alla gassificazione del carbone. L'ostacolo maggiore è costituito dai problemi di corrosione che le particelle e le ceneri provocano agli *heatpipes*, viste le velocità elevate del letto fluido ([www.co2freesng.eu](http://www.co2freesng.eu)).

### 1.3.2.2 Pulse combustion

Una recente tecnologia in fase di studio per quanto riguarda la gassificazione indiretta è basata sulla combustione a impulsi (*pulse combustion*), ovvero una reazione di combustione che avviene immettendo a intermittenza l'aria e il combustibile (gassoso, liquido o solido polverizzato) nella camera di combustione attraverso apposite valvole (Zhonghua, 2006).

I combustori basati su questa tecnologia sono suddivisi in tre zone, rappresentate nella Figura 1.23. Esse sono:

- una zona di iniezione della miscela combustibile/comburente (*inlet section*);
- una camera di combustione (*combustion section*);
- una zona riservata ai gas esausti (*exhaust section o tailpipe*).

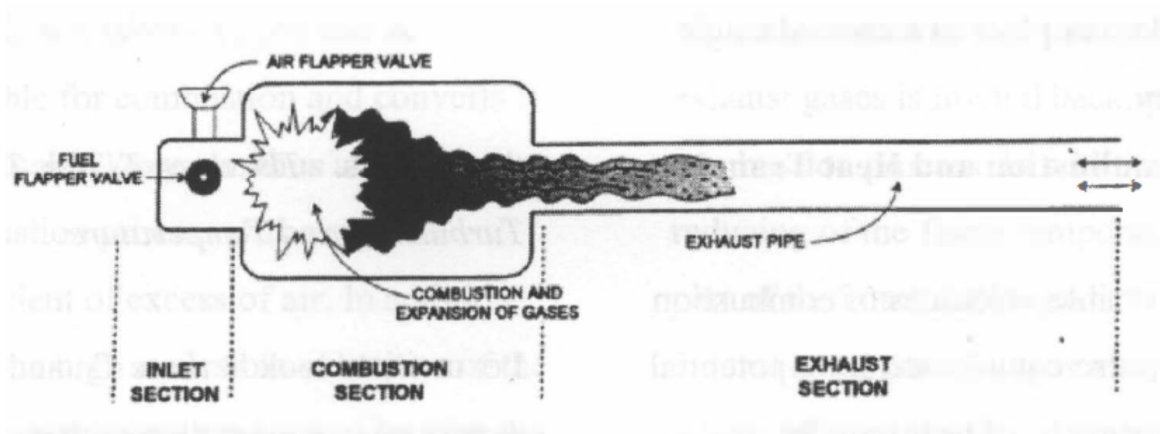
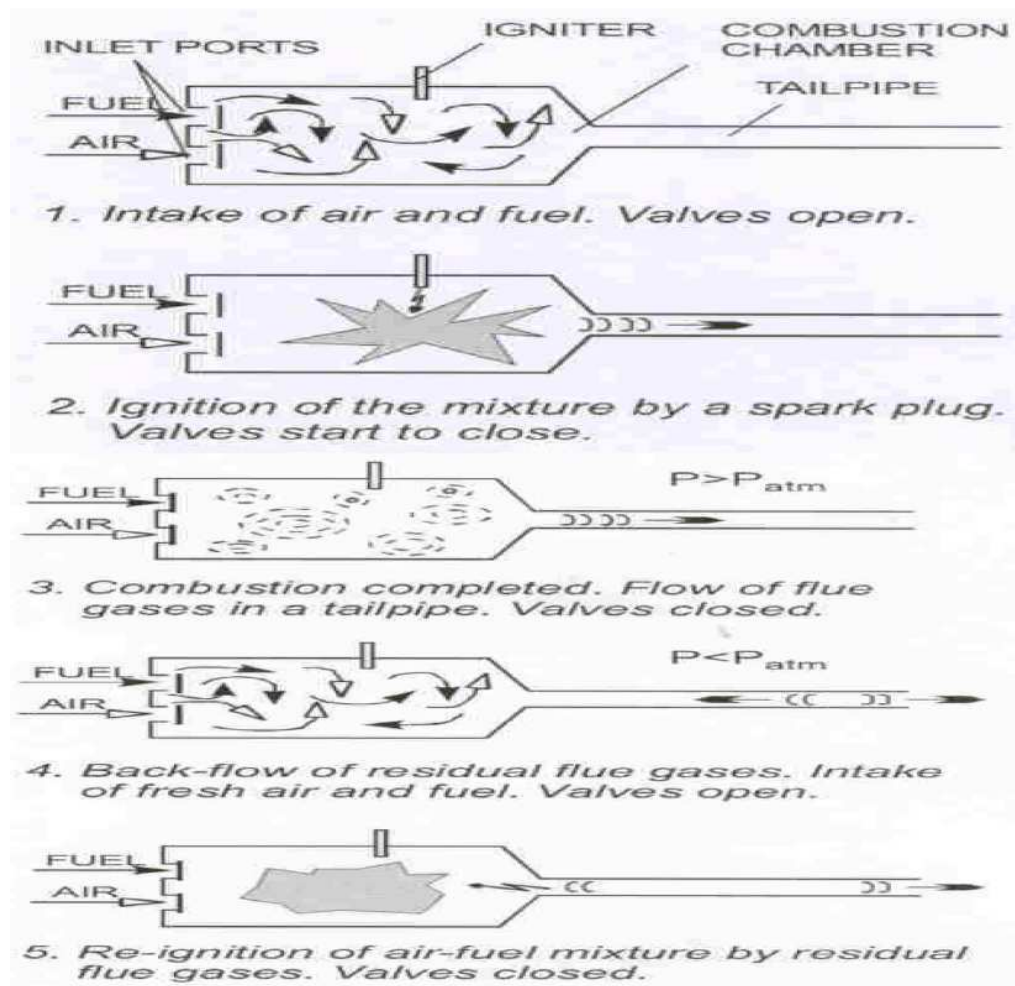


Figura 1.23. Schematizzazione di un "pulse combustor" (Plavnik, 2006).

Le fasi in cui si compone un ciclo di combustione a impulsi sono rappresentate in Figura 1.24. Si ha un primo step in cui vengono immessi l'aria e il combustibile nella camera (fase 1), ed a seguire l'iniezione della reazione di combustione (fase 2) in cui la valvola di immissione dei reagenti comincia a chiudersi a seguito dell'aumento di pressione che si verifica con l'avvio della reazione. Tale aumento di pressione costringe il gas esausto a spostarsi nella zona adiacente, ad esso riservata (fase 3); questo spostamento causa una depressione nella zona di combustione che provoca un duplice effetto: consente la riapertura delle valvole per l'immissione dei reagenti e favorisce il ritorno nella camera di combustione dei gas esausti (fase 4) i quali grazie all'elevata temperatura sono in grado di innescare nuovamente la reazione di combustione (fase 5) rendendo il ciclo autosufficiente (Plavnik, 2006).



**Figura 1.24.** Fasi di una pulse combustion (Plavnik, 2006).

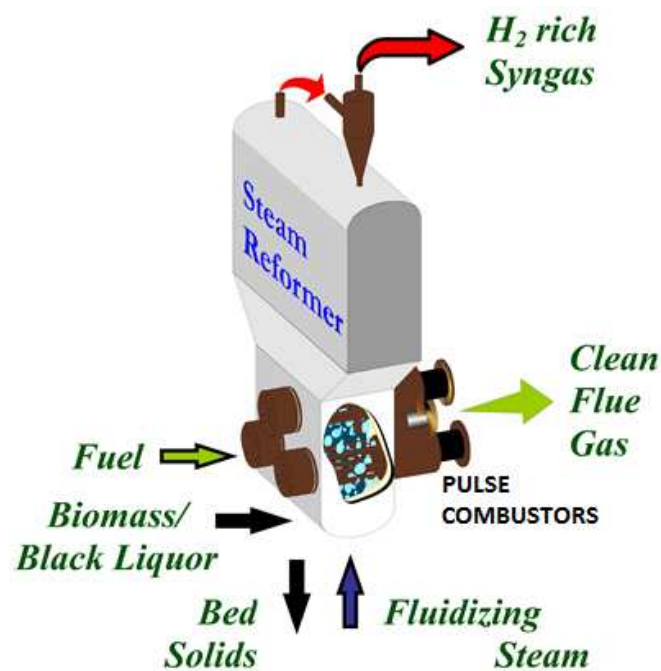
I vantaggi di questa tecnologia sono dovuti alle oscillazioni che si hanno di pressione e velocità nel combustore. L'elevata turbolenza che si crea migliora il trasferimento di calore rispetto a una



tradizionale combustione, e si possono avere aumenti di un fattore da 2 a 5 a seconda della applicazioni (Zhonghua, 2006).

L'applicazione della *pulse combustion* al processo di gassificazione si ha con il reattore MTCI PulseEnhanced™, di cui esiste un impianto dimostrativo a Big Island (Virginia) attivo dal 2004, che tratta un'alimentazione costituita da *black liquor*, ossia un liquido di cottura spento a base di cellulosa che costituisce un sottoprodotto delle industrie cartacee (Ekbohm e al., 2003).

Il reattore, rappresentato in Figura 1.25, è costituito da una serie di tubi per la *pulse combustion* inseriti all'interno di un letto fluidizzato. La fattibilità di questo impianto su scala industriale è ancora in fase di studio, così come la possibilità di variarne l'alimentazione al fine di aumentare la sua flessibilità (Hansson, 2011).



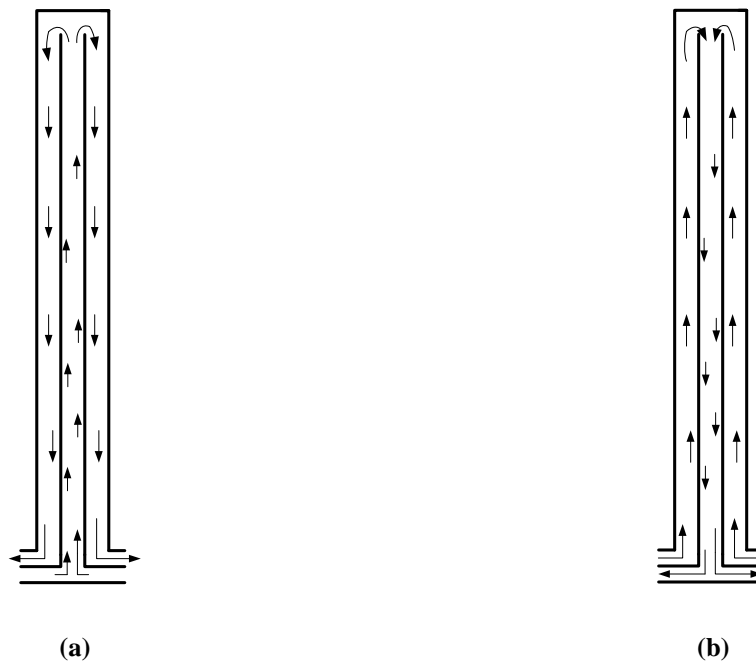
**Figura 1.25.** Gassificatore MTCI PulseEnhanced™ per trattamento di black liquor (Burciaga, 2005).

Tra i vantaggi che questa tecnologia può offrire vi è soprattutto la possibilità di ottenere un prodotto gassoso ad alto potere calorifico e una superiore efficienza termica (Higman e van der Burgt, 2003).

### 1.3.2.3 Scambiatore a baionette

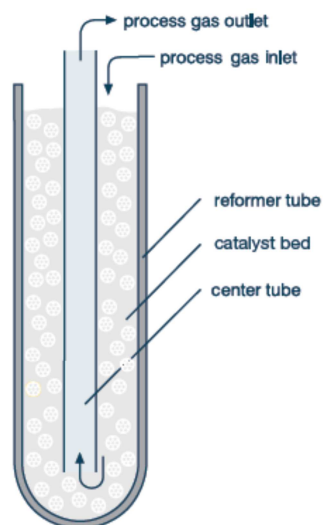
Un scambiatore a baionette è costituito da due tubi concentrici, in cui il fluido presente può essere immesso in due differenti modi, rappresentati in Figura 1.26. L'entrata può essere

attraverso il tubo centrale e l'uscita dalla sezione anulare esterna, oppure il viceversa. La scelta adottata dipende dal tipo di processo e dalle condizioni operative.



**Figura 1.26.** Schema del flusso di flue gases all'interno di una baionetta; (a) entrata dal tubo centrale; (b) entrata dal tubo esterno.

Il vantaggio di questo tipo di layout consiste nella possibilità di usare fluidi ad alta temperatura come mezzo riscaldante (fumi a 1400°C), purché la baionette siano realizzate con opportuni materiali resistenti alle alte temperature (O'Doherty e al., 2011). Un'ulteriore caratteristica di questo tipo di scambiatori è la possibilità dei due tubi di dilatarsi in modo indipendente l'uno dall'altro, rendendoli quindi adatti negli ambienti con elevati salti termici (McKetta, 1992).



**Figura 1.27.** Schema di una baionetta utilizzata nel reattore *Topsøe Bayonet Reformer* (<http://www.topsoe.com>)

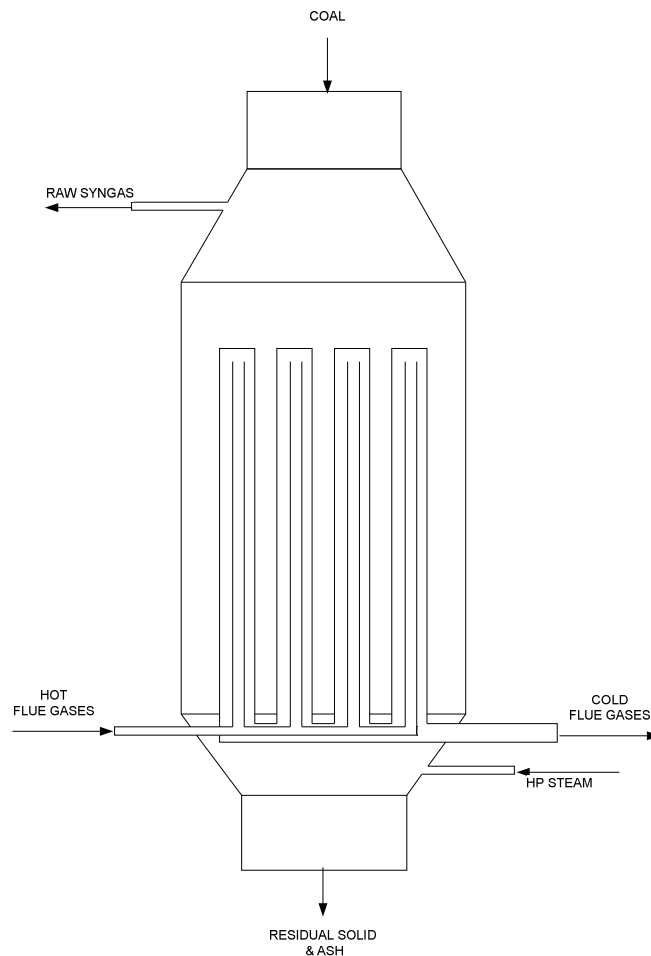


Questo tipo di scambiatore è già impiegato nel reattore Topsøe Bayonet Reformer per la produzione di syngas a partire attraverso lo steam reforming del gas naturale.

In questo reattore, rappresentato in Figura 1.27, il tubo esterno della baionetta è riempito da catalizzatore. I gas reagenti entrano nella parte esterna che contiene il catalizzatore, mentre il syngas prodotto lascia il reattore dal tubo centrale della baionetta. Il calore necessario alla reazione viene fornito da flue gas che scorre esternamente alle baionette (Wesenberg, 2006).

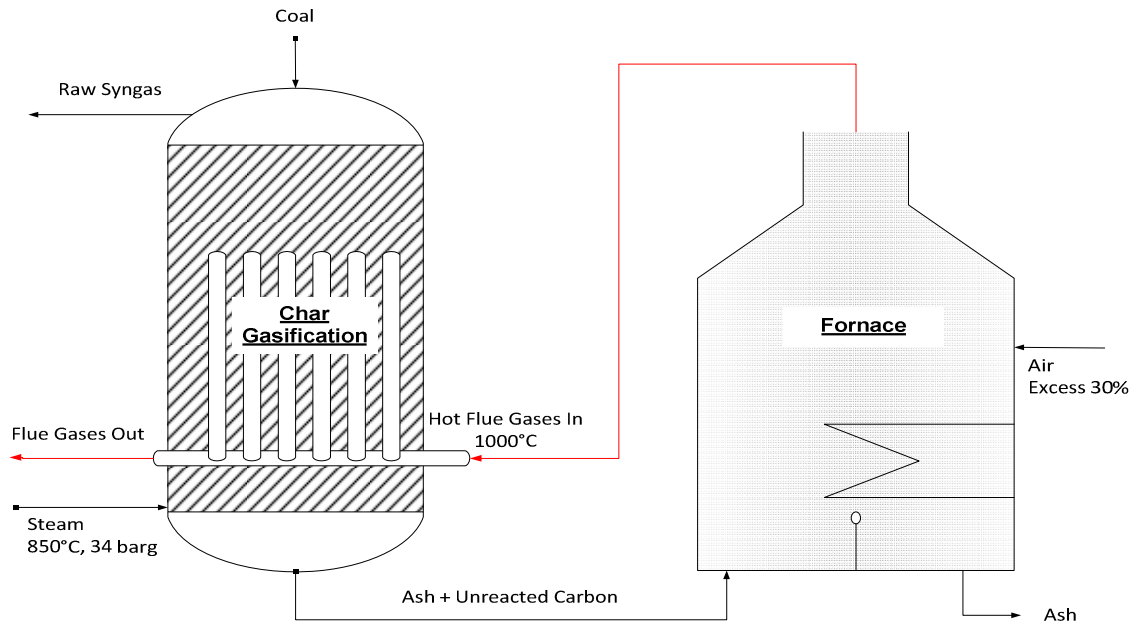
L'obiettivo di questa Tesi è valutare la fattibilità di impiego di questo scambiatore in un processo di gassificazione indiretta. Si è approfondita la possibilità di utilizzare come vettore termico fumi di post combustione, alimentati nel tubo interni delle baionette.

Il reattore sviluppato è rappresentato in Figura 1.28: l'alimentazione del carbone è situata nella parte superiore, mentre il vapore usato come agente gassificante entra nella parte inferiore, realizzando così un flusso controcorrente tra il reagente solido e quello gassoso. Il tipo di letto esaminato è un *moving bed*, in cui le particelle di carbone hanno diametro pari a 2 cm.



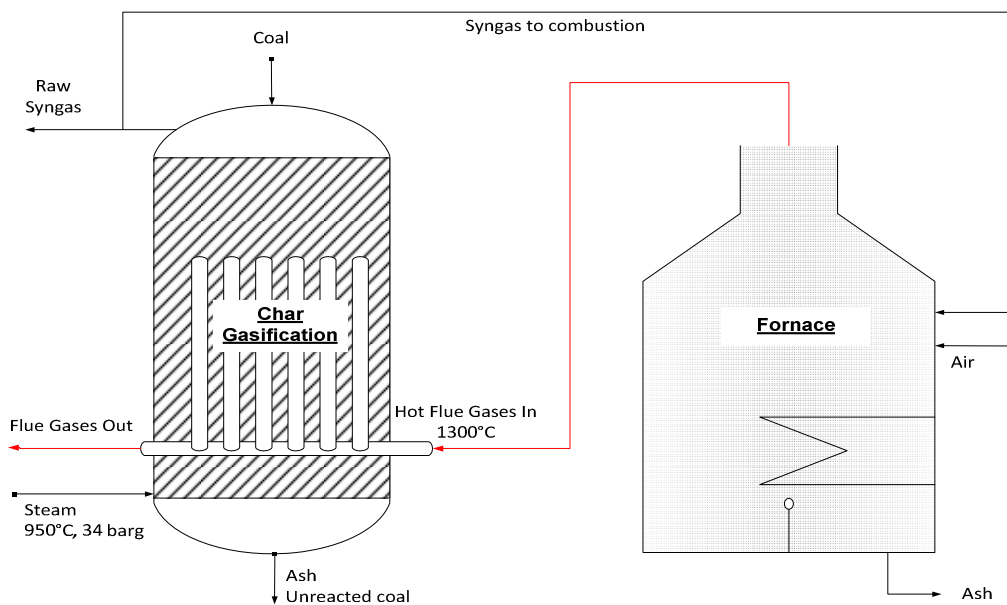
**Figura 1.28.** Schema di un gassificatore a scambio indiretto con baionette.

Per quanto riguarda i fumi all'interno delle baionette, essi provengono dalla combustione dei residui solidi carboniosi del gassificatore secondo lo schema di processo di Figura 1.29.



**Figura 1.29.** Schema del processo di gassificazione indiretta con combustione di residui solidi di gassificazione.

Si noti che la temperatura di entrata del flue gas nelle baionette è di 1000°C, che costituisce la massima temperatura di combustione che deve essere mantenuta per non avere problemi di sinterizzazione delle ceneri nella fornace (Higman e van der Burgt, 2003).



**Figura 1.30.** Schema del processo di gassificazione indiretta con combustione di parte del syngas prodotto.

Una seconda alternativa, rappresentata in Figura 1.30 e sviluppata in uno studio parallelo a questo (Akhlas, 2012), prevede di bruciare parte del syngas prodotto. In questo caso la temperatura di combustione può essere mantenuta sui 1300°C, in quanto con un combustibile gassoso i problemi di sinterizzazione delle ceneri non sussistono. In tali condizioni la baionetta deve essere realizzata con materiali opportuni (ceramici o acciai speciali) soprattutto nel condotto centrale.

## 1.4 Scopo della Tesi

L'obiettivo di questo lavoro è studiare la possibilità di produrre gas naturale sintetico (*Synthetic Natural Gas*, SNG) a partire da carbone, attraverso un processo di gassificazione indiretta e successiva reazione di metanazione del syngas.

Gli aspetti maggiormente sviluppati riguardano la modellazione dei reattori utilizzati nei due processi: in particolare per quanto riguarda la gassificazione indiretta si valuta la possibilità di fornire il duty necessario al processo attraverso uno scambiatore a baionette posto all'interno del letto solido. L'analisi della fattibilità di tale schema impiantistico è stata condotta con il software Aspen Plus<sup>TM</sup> (versione 7.3), interfacciato con un foglio elettronico di Excel<sup>TM</sup>, nel quale sono implementati i bilanci termici relativi allo scambiatore a baionette.

La seconda parte dello studio approfondisce la possibilità di destinare il syngas prodotto a una sezione di metanazione. Il problema principale che si pone è il controllo termico, considerata soprattutto la forte esotermicità delle reazioni di metanazione, che potrebbe causare la distruzione del catalizzatore e reazioni run-away. Si è qui considerato un reattore di tipo monolitico, costituito da una serie di canali nei quali viene depositato un sottile strato di catalizzatore. Ci si è proposto di simulare questo reattore con il simulatore gProms<sup>TM</sup>, per analizzare come risponde il sistema nella fase di start-up e a regime stazionario.



# Capitolo 2

## Simulazione del processo di gassificazione indiretta

In questo Capitolo viene presentato il flowsheet sviluppato per la simulazione del processo di gassificazione controcorrente con riscaldamento indiretto, nel quale il calore necessario alla reazione viene ceduto attraverso uno scambiatore interno al reattore sfruttando l'entalpia dei fumi della combustione dei residui solidi della gassificazione. Per la simulazione di processo si utilizza il software Aspen Plus<sup>TM</sup>, mentre i bilanci di energia dello scambiatore sono modellati in Excel<sup>TM</sup>.

### 2.1 Modelli termodinamici

In Aspen Plus<sup>TM</sup> le specie chimiche sono suddivise in composti convenzionali, solidi e composti non convenzionali, ovvero solidi che non possono essere caratterizzati da una formula molecolare precisa (come ad esempio il carbone o la biomassa). Il modello termodinamico adottato per le prime due tipologie è il metodo RK-SOAVE, mentre per la definizione delle proprietà dei composti non convenzionali sono presenti nel simulatore appositi modelli: nel caso del carbone si utilizza HCOALGEN per la quantificazione dell'entalpia e DGCOALIGT per la densità. Tali modelli richiedono come dati di input la conoscenza dei valori delle analisi immediata (*proximate analysis*), elementare (*ultimate analysis*) e dello zolfo (*sulfur analysis*) del carbone in esame. L'analisi immediata indica la percentuale in peso di carbonio fisso, sostanze volatili, ceneri e umidità presenti nel carbone; l'analisi elementare consente di determinare il tenore in peso dei principali costituenti atomici del carbone (carbonio, idrogeno, ossigeno, zolfo e azoto) ed infine l'analisi dello zolfo quantifica la distribuzione dello zolfo.

### 2.2 Alimentazioni

L'alimentazione del processo di gassificazione considerato è costituita da carbone, mentre come agente gassificante si utilizza vapore. Le caratteristiche delle due correnti in ingresso sono

riportate in Tabella 2.1. Il carbone in esame è del tipo *Pittsburgh No. 8 Bituminous Coal*, del quale si riportano i valori della *proximate, ultimate* e *sulfur analysis* in Tabella 2.2.

**Tabella 2.1.** Condizioni operative delle correnti di alimentazione al gassificatore.

|              |                     |      |        |
|--------------|---------------------|------|--------|
| <b>COAL</b>  | Portata ponderale   | kg/h | 70000  |
|              | Temperatura         | °C   | 25     |
|              | Pressione           | barg | 34     |
|              | Diametro particelle | cm   | 2.0    |
| <b>STEAM</b> | Portata ponderale   | kg/h | 140000 |
|              | Temperatura         | °C   | 850    |
|              | Pressione           | barg | 34     |

**Tabella 2.2.** Caratterizzazione del carbone utilizzato nel modello (Wen et al. 1982).

| Proximate analysis                       |       | Ultimate analysis   |       | Sulfur analysis     |      |
|--|-------|---------------------|-------|---------------------|------|
| wt %                                     |       | wt %<br>(dry basis) |       | wt %<br>(dry basis) |      |
| <b>Umidità<br/>(wet basis)</b>           | 4.58  | C                   | 77.76 | Piritico            | 0.87 |
| <b>Carbonio fisso<br/>(dry basis)</b>    | 39.16 | H                   | 5.24  | Solfati             | 0.87 |
| <b>Sostanze volatili<br/>(dry basis)</b> | 52.72 | N                   | 1.47  | Organico            | 0.88 |
| <b>Ceneri (dry basis)</b>                | 8.12  | Cl                  | 0.00  |                     |      |
|  |       | S                   | 2.62  |                     |      |
|  |       | O                   | 4.79  |                     |      |
|  |       | Ceneri              | 8.12  |                     |      |

**Tabella 2.3.** Caratterizzazione del char utilizzato nel modello.

| Proximate analysis                       |       | Ultimate analysis   |       | Sulfur analysis     |      |
|--|-------|---------------------|-------|---------------------|------|
| wt %                                     |       | wt %<br>(dry basis) |       | wt %<br>(dry basis) |      |
| <b>Umidità<br/>(wet basis)</b>           | 0.00  | C                   | 82.23 | Piritico            | 0.87 |
| <b>Carbonio fisso<br/>(dry basis)</b>    | 53.19 | H                   | 0.84  | Solfati             | 0.87 |
| <b>Sostanze volatili<br/>(dry basis)</b> | 35.79 | N                   | 1.52  | Organico            | 0.62 |
| <b>Ceneri (dry basis)</b>                | 11.03 | Cl                  | 0.00  |                     |      |
|  |       | S                   | 2.36  |                     |      |
|  |       | O                   | 2.03  |                     |      |
|  |       | Ceneri              | 11.03 |                     |      |

Nel modello sono presenti altri composti non convenzionali: il carbone essiccato (DRY COAL), un solido costituito quasi interamente da carbonio puro (CHAR) e le ceneri (ASH). Le analisi relative a tali composti si ricavano facilmente dai dati del carbone originario attraverso bilanci di materia; in particolare si riportano in Tabella 2.3 i valori ottenuti per quanto riguarda i dati del char. Per il composto ASH si è posto che la percentuale di ceneri sia pari al 100%, mentre tutti gli altri valori di tali analisi sono nulli.

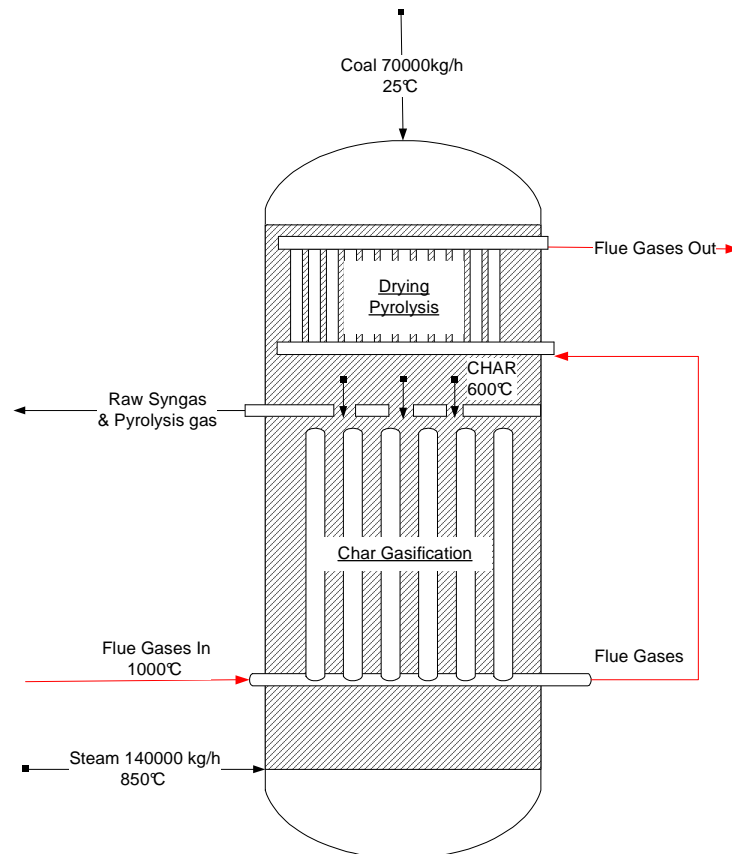
### 2.3 Descrizione del flowsheet

Il cuore del processo che si intende simulare è costituito da un gassificatore moving-bed che opera in controcorrente, riscaldato attraverso uno scambiatore “a baionette” dai fumi della combustione dei residui solidi del processo di gassificazione, secondo lo schema rappresentato in Figura 1.26. La simulazione del reattore di gassificazione viene eseguita con il simulatore di processo Aspen Plus<sup>TM</sup>, facendo riferimento al modello cinetico riportato nel tutorial *Aspen Plus Model for Moving Bed Coal Gasifier*. Questo modello si riferisce a un reattore a letto mobile controcorrente in cui l’agente gassificante è costituito da ossigeno, perciò lungo l’altezza del reattore si possono individuare le quattro zone descritte nel §1.2.1: una zona di combustione, una di gassificazione e, superiormente, la sezione di drying e pirolisi, in cui il calore necessario viene fornito dal syngas caldo in uscita dal reattore.

Le sostanziali differenze rispetto a questa situazione sono il diverso agente gassificante ed il fatto di considerare che anche il calore di drying e pirolisi venga fornito in modo indiretto dai flue gases in uscita dallo scambiatore a baionette, secondo quanto riportato in Figura 2.1.

La scelta di utilizzare uno scambio indiretto anche nella zona di pirolisi è motivata dal fatto di non voler raffreddare troppo il syngas uscente, soprattutto poiché nella gassificazione indiretta le temperature di reazione sono minori rispetto al caso diretto, come descritto nel §1.2, ed un eccessivo raffreddamento favorirebbe la formazione di tar.

Va precisato che nel modello si è considerata la cinetica relativa alle sole reazioni di *char gasification*, combinandola con la risoluzione dei bilanci di energia eseguiti in Excel<sup>TM</sup>. Per quanto riguarda le reazioni di pirolisi, non si è implementato alcun modello cinetico, ma è stata verificata solo la fattibilità relativa allo scambio termico per mezzo dei fumi in uscita dalle baionette.



**Figura 2.1.** Rappresentazione del reattore di gassificazione con scambiatore a baionette nella zona di gassificazione e scambiatore a tubi nella zona di drying e pirolisi.

Nel modello implementato valgono inoltre le seguenti assunzioni:

- il processo è in stato stazionario;
- le perdite di carico sono trascurate;
- la temperatura della fase solida e gas sono uguali;
- i gas di pirolisi lasciano il reattore senza passare nella zona di *char gasification*;
- i gas prodotti nella zona di *char gasification* lasciano il reattore senza passare nella zona di drying e pirolisi.

La Figura 2.2 riporta il flowsheet utilizzato nel simulatore per analizzare il processo di gassificazione nel reattore in esame. Si noti che la configurazione di tipo PFR controcorrente è stata modellata con 12 reattori RCSTR posti in serie per superare i problemi di convergenza di Aspen Plus™.

Nei prossimi paragrafi viene fornita una descrizione delle varie unità presenti.



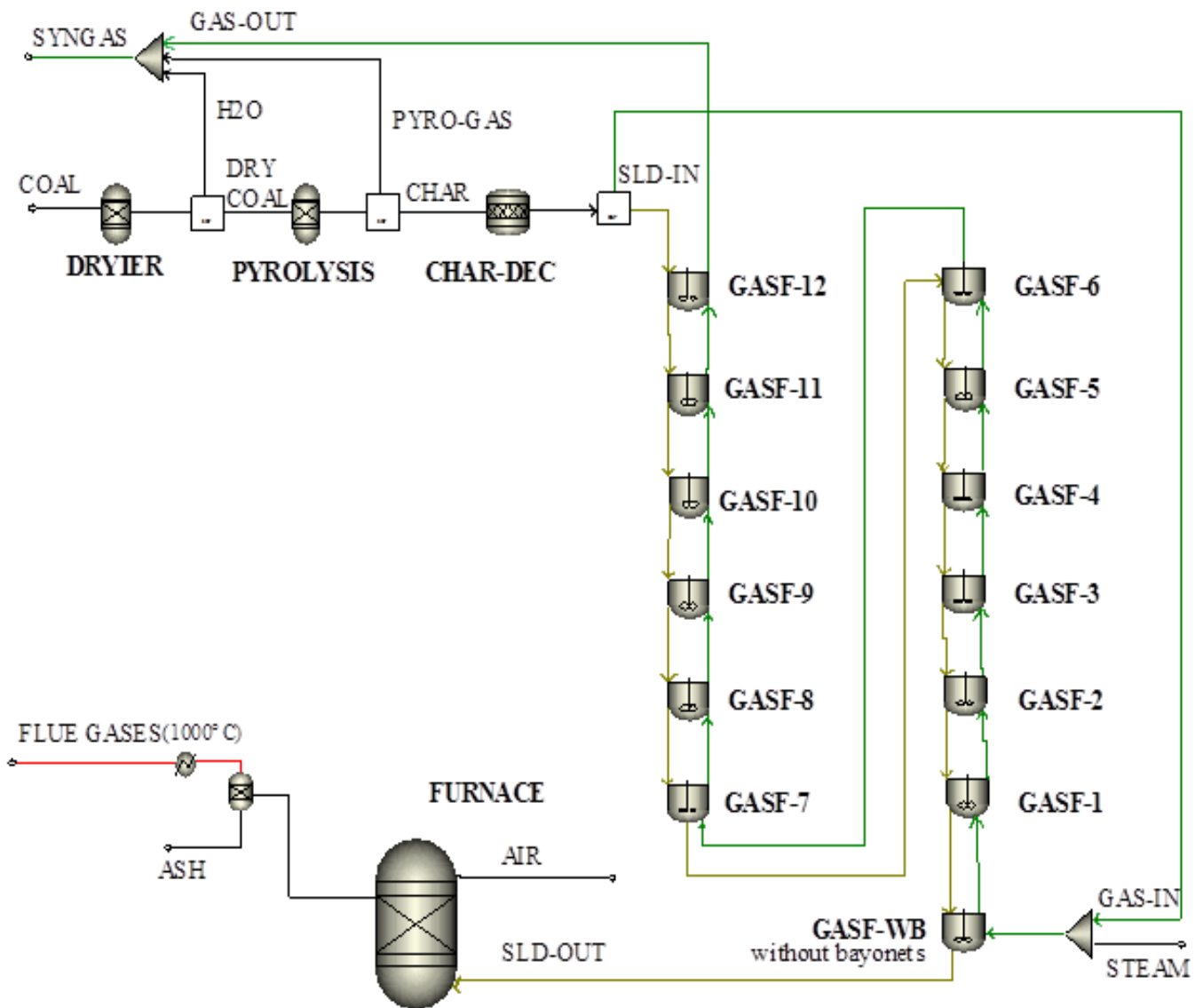


Figura 2.2. Rappresentazione del flowsheet del processo di gassificazione indiretta controcorrente nel simulatore Aspen Plus™.

### 2.3.1 Drying unit

L'operazione di drying toglie l'acqua presente nel carbone; si tratta di un processo istantaneo che avviene nella parte superiore del reattore, e per il quale il volume richiesto è molto minore rispetto alle reazioni di *char gasification* (Hobbs e al., 1992). Questo giustifica la scelta di un reattore RYIELD per la simulazione, ossia un reattore in cui sono assegnati i valori di pressione

e temperatura di esercizio e delle rese di tutti i componenti presenti nella stream in uscita. In particolare si assume che in questa prima fase il carbone perda completamente l'umidità, per cui la resa massiva di vapore è calcolabile sulla base della *proximate analysis* del carbone in ingresso. La Tabella 2.4 riporta le condizioni operative di questa unità.

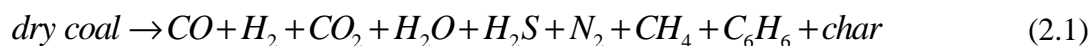
**Tabella 2.4.** Condizioni operative dell'unità DRYING.

| MODELLO DI REATTORE                | RYIELD |
|------------------------------------|--------|
| Pressione [barg]                   | 34     |
| Temperatura [°C]                   | 300    |
| <b>Resa (su base ponderale, %)</b> |        |
| DRY COAL                           | 95.42  |
| H <sub>2</sub> O                   | 4.58   |

A valle del reattore RYIELD è presente un separatore ideale per dividere la fase vapore da quella del carbone essiccato (DRY COAL), il quale passa nella successiva unità di pirolisi.

### 2.3.2 Pyrolysis unit

Il processo di pirolisi prevede la decomposizione termica del carbone in assenza di ossigeno (tranne quello eventualmente presente nel combustibile di partenza) allo scopo di rilasciare le sostanze volatili contenute nel carbone. I prodotti della pirolisi sono char, tar e gas. Il char è definito come un materiale non separabile mediante distillazione, che rimane in forma solida, il tar è la porzione separabile mediante distillazione, generalmente presente in fase gas all'interno dell'ambiente di reazione a causa delle elevate temperature, e il gas di pirolisi è costituito da composti volatili quali CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Il tar è caratterizzato solitamente da un peso molecolare maggiore ai C<sub>6</sub>, anche se nel modello si assume che sia costituito esclusivamente da benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). La reazione di pirolisi può essere così schematizzata:



Anche la simulazione del processo di pirolisi avviene mediante l'utilizzo di un reattore RYIELD, dove la resa dei vari componenti gassosi è stata determinata in accordo con misure sperimentali (Suuberg e al., 1978).

In Tabella 2.5 sono riportate le rese massive di pirolisi sia sperimentali sia assunte nel modello, e in aggiunta le altre condizioni assegnate al reattore di pirolisi. In particolare alcuni valori di resa sono stati modificati rispetto al dato sperimentale sulla base delle diverse analisi del carbone di partenza: nell'articolo di Suuberg l'*ultimate analysis* riporta un contenuto di carbonio e ossigeno

pari rispettivamente a 63.63% e 19.53%, a differenza dei valori presi in considerazione in questo modello, 77.76% e 4.79%. Per questo motivo si è deciso di aumentare la resa dei composti contenenti carbonio (CH<sub>4</sub>) e diminuire viceversa le specie contenenti ossigeno (CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O), in base ai dati suggeriti nella guida *Aspen Plus Model for Moving Bed Coal Gasifier*. I valori utilizzati sono riportati in Tabella 2.5.

**Tabella 2.5.** Condizioni operative dell'unità PYROLYSIS.

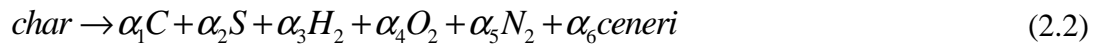
| MODELLO DI REATTORE           | RYIELD           |                   |
|-------------------------------|------------------|-------------------|
| Pressione [barg]              | 34               |                   |
| Temperatura [°C]              | 600              |                   |
| Resa (su base ponderale, %)   |                  |                   |
|                               | (Suuberg et al.) | (Presente lavoro) |
| CO                            | 7.62             | 1.9               |
| CO <sub>2</sub>               | 9.01             | 2.25              |
| H <sub>2</sub> O              | 10.41            | 0.65              |
| CH <sub>4</sub>               | 1.39             | 13.95             |
| H <sub>2</sub>                | 0.54             | 0.54              |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 5.79             | 5.79              |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 0.6              | Non considerato   |
| HC                            | 1.02             | Non considerato   |
| H <sub>2</sub> S              | Non misurato     | 0.94              |
| N <sub>2</sub>                | Non misurato     | 0.35              |
| Char                          | 63.62            | 73.63             |

Infine, come nel drying, al reattore di pirolisi segue un'unità di separazione per dividere i prodotti gassosi dal char, il quale subisce il processo di gassificazione grazie all'aggiunta della corrente di vapore a 850°C.

### 2.3.3 Char gasification unit

La simulazione della char gasification è la parte fondamentale del processo: il reattore considerato è un *moving bed* che opera in controcorrente, ma dal momento che tale modello reattoristico non è disponibile nel software di simulazione la modellazione è fatta attraverso una serie di 12 reattori CSTR, nei quali avvengono le reazioni di gassificazione e combustione del char, più un reattore alla base che simula la parte in fondo al reattore in cui non è presente lo scambiatore a baionette. La serie di reattori è preceduta da un reattore di tipo RSTOIC (denominato CHAR-DEC nel flowsheet di Figura 2.1), un'unità utile solo ai fini della

simulazione, che non rappresenta nessun processo fisico. Tale reattore suddivide la stream di char nei suoi elementi costituenti, ovvero C, S, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e ceneri attraverso la reazione:



dove  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$ ,  $\alpha_5$  e  $\alpha_6$  rappresentano i coefficienti stechiometrici di C, S, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e ceneri, calcolati sulla base dell'ultimate analysis del char. Le altre condizioni operative imposte al reattore RSTOIC sono la pressione (34 barg) e la temperatura (600°C). A tal proposito va specificato che, nello schema proposto dal tutorial di Aspen Plus<sup>TM</sup>, a questa unità viene assegnata la condizione di adiabaticità, in modo da conservare l'entalpia presente nel char in ingresso. Tuttavia si è osservato che tale condizione provoca un aumento di temperatura dei prodotti in uscita molto rilevante rispetto alla corrente in ingresso, pari a circa 500°C, i quali entrerebbero così nella zona di gassificazione a una temperatura di circa 1100°C. Dal momento che tale incremento di temperatura non trova riscontro nella realtà e che andrebbe ad alterare i profili di temperatura calcolati lungo lo scambiatore a baionette, si è deciso di fissare come specifica nell'unità CHAR-DEC la temperatura con cui il char esce dal reattore di pirolisi (600°C).

Si suppone che la causa di questa anomalia vada imputata all'inadeguatezza del modello per il calcolo dell'entalpia del composto non convenzionale.

Il char decomposto viene successivamente suddiviso in due streams: una prima solida (costituita da carbonio, zolfo e ceneri) entra nel reattore CSTR superiore (GASF-12), mentre una seconda gassosa viene alimentata assieme alla corrente di vapore nell'ultimo reattore CSTR della serie (GASF-WB), che costituisce il fondo del gassificatore reale. Le condizioni operative assegnate ai vari reattori CSTR sono la pressione e il duty termico, ad eccezione del reattore GASF-WB in cui si impongono pressione e condizione di adiabaticità. Tale reattore simula infatti la parte inferiore del gassificatore, in cui non è presente lo scambiatore e che quindi non viene interessata dallo scambio termico. Questa zona è utile in quanto hanno luogo le prime reazioni di gassificazione, sfruttando il calore apportato con il vapore in ingresso; ciò consente di avere una parziale diminuzione di temperatura della fase gas, vantaggiosa poiché il successivo scambio termico nelle baionette può disporre di una forza motrice maggiore. Per quanto riguarda il duty degli altri 12 reattori CSTR presenti, esso viene determinato dalla risoluzione dei bilanci di energia all'interno dello scambiatore a baionette, effettuati in Excel<sup>TM</sup> come descritto nel §2.6.

Le reazioni considerate sono soprattutto di tipo eterogeneo ed è per questo che in ogni reattore viene specificata la frazione di fase gassosa presente, la quale viene fatta variare linearmente da 0.4 a 0.7 lungo la serie di CSTR, in modo da rappresentare la progressiva riduzione delle

particelle di carbone a favore della produzione di syngas. Le reazioni considerate sono descritte nel §2.4.

Le correnti in uscita da ogni reattore CSTR sono due, una solida che percorre la serie di reattori dall'alto verso il basso, una gassosa che compie il cammino inverso, in modo da simulare lo schema controcorrente. La corrente gassosa in uscita in testa viene mescolata con le correnti gassose provenienti dal reattore di drying e di pirolisi, ottenendo così gas di sintesi. La corrente solida in uscita dal fondo costituisce il combustibile del bruciatore, da cui si ricavano i gas di post combustione (flue gases) con cui si realizza lo scambio termico nelle baionette.

### 2.3.4 Fornace

Il duty necessario al processo di gassificazione è fornito in modo indiretto attraverso uno scambiatore, in cui l'entalpia è ceduta dai fumi della combustione della parte solida residua non reagita nel gassificatore. Nello schema in Aspen Plus<sup>TM</sup> occorre dunque simulare la fornace per la combustione dei residui solidi, al fine di valutare la potenza termica corrispondente. Si noti che la temperatura massima di combustione deve essere mantenuta pari a 1000°C al fine di evitare problemi di sinterizzazione delle ceneri. Per contenere la temperatura di combustione si sottrae calore attraverso la produzione di vapore ad alta pressione (34 barg), il quale viene in parte utilizzato come agente gassificante nel gassificatore.

In Aspen Plus<sup>TM</sup> la fornace è stata simulata attraverso un reattore di tipo RGIBBS, dove la composizione di uscita dei prodotti è calcolata minimizzando l'energia libera di Gibbs. Le condizioni assegnate sono la pressione (1.1 bar) e la condizione di adiabaticità. Dalla stream in uscita vengono separate le ceneri, mentre i gas di post combustione entrano in uno scambiatore per essere raffreddati fino a 1000°C, temperatura alla quale entrano nello scambiatore a baionette posto all'interno del gassificatore. La simulazione dello scambio termico nelle baionette non è simulata in Aspen Plus<sup>TM</sup>, ma è ottenuta attraverso bilanci di energia rigorosi implementati in un foglio Excel<sup>TM</sup>, come descritto nel §2.6.

## 2.4 Cinetiche di reazione

Le reazioni considerate nel processo di gassificazione e combustione del char sono:





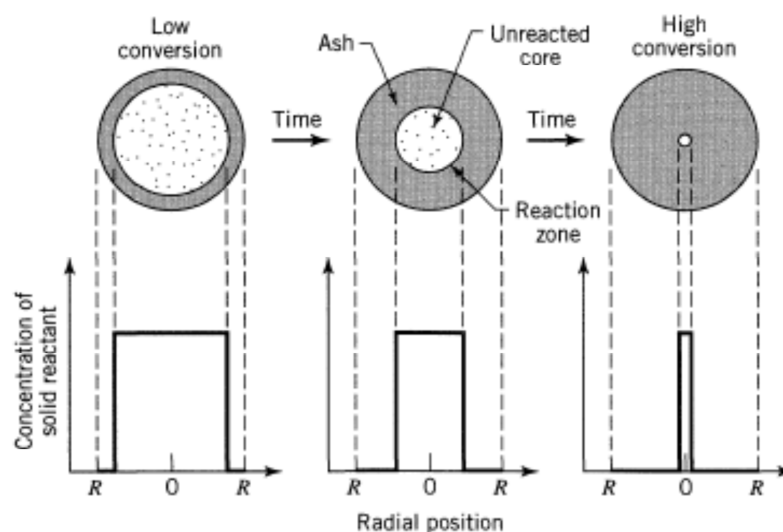
con  $Z = [CO]/[CO_2] = 2500e^{\frac{-6249}{T}}$ ,

dove  $[CO]$  e  $[CO_2]$  rappresentano concentrazioni molari e  $T$  [K] la temperatura di reazione (Wen e Chaung, 1979).

Le reazioni (2.3)-(2.6) sono di tipo gas-solido e si suddividono in superficiali e volumetriche, a seconda della velocità di reazione e di diffusione del gas nella particella. Le reazioni superficiali sono contraddistinte da una velocità di reazione bassa rispetto alla penetrazione del gas nel mezzo solido, per cui la reazione avviene in tutto il volume della particella; le reazioni volumetriche si verificano quando la reazione è molto veloce ed è la diffusione del gas lo step limitante.

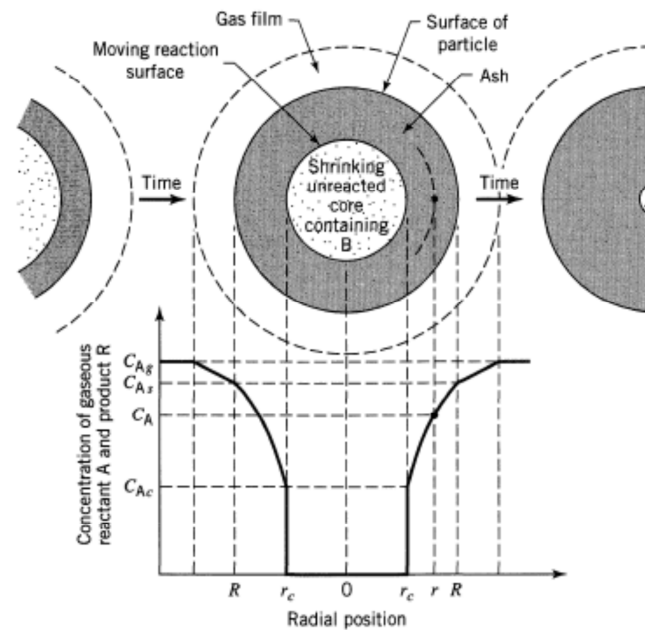
Per quanto riguarda le reazioni in esame, la (2.3) è di tipo superficiale perché la velocità di combustione è elevata, mentre le altre tre presentano una ridotta velocità a temperature inferiori a  $1000^\circ\text{C}$ , quindi sono reazioni di tipo volumetrico (Wen *et al*, 1982).

Sulla base di queste considerazioni il modello utilizzato per la reazione di combustione (2.3) è lo *Shrinking-Core Model*, nel quale l'ipotesi fondamentale è che forma e dimensione della particella solida rimangano inalterate nel corso della reazione, mentre ciò che varia è la posizione della superficie di reazione, la quale va via via restringendosi, come rappresentato in Figura 2.3.



**Figura 2.3.** Rappresentazione del procedere di una reazione gas-solido in accordo col modello *shrinking-core* (Levenspiel, 1999).

All'aumentare della conversione si ha una diminuzione della parte di solido non reagita, situata nella zona centrale (*unreacted core*), mentre aumenta lo strato esterno di materiale inerte, costituito generalmente da ceneri. In tale modello, perciò, la velocità di combustione del carbone deve tenere conto di tre principali resistenze: la diffusione del reagente gassoso attraverso il film che circonda la particella, la penetrazione nello strato di ceneri e la reazione superficiale del gas con il carbone (Levenspiel, 1999). In Figura 2.4 vengono schematizzate le tre resistenze descritte e si illustra come la concentrazione del reagente gassoso (denominato "A" in Figura) ne viene influenzata.



**Figura 2.4.** Rappresentazione della concentrazione del reagente gassoso in una reazione gas-solido (A gas, B solido) nel modello shrinking-core (Levenspiel, 1999).

La velocità di reazione proposta per la reazione di combustione (2.3) deve quindi tenere conto del contributo di film gassoso, di quello della diffusione nelle ceneri e della parte di cinetica chimica. Wen *et al* (1982) considerano per la reazione (2.3) una cinetica del tipo:

$$R_1 = \frac{P_{O_2}}{\frac{1}{k_{film}} + \frac{1}{k_s Y^2} + \frac{1}{k_{ash}}} \quad (2.9)$$

con:

- $R_1$  [mol cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>]      velocità della reazione (2.3);
- $k_{film}$  [mol cm<sup>-3</sup> atm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>]      coefficiente di diffusione del gas nel film;
- $k_s$  [mol cm<sup>-3</sup> atm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>]      costante cinetica della reazione (2.3);
- $k_{ash}$  [mol cm<sup>-3</sup> atm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>]      coefficiente di diffusione del gas nelle ceneri;

|                 |  |
|-----------------|--|
| $P_{O_2}$ [atm] | pressione parziale dell'ossigeno;  |
| $Y$ [-]         | rapporto tra il raggio del <i>core</i> non reagito ( $r_{core}$ ) e del raggio iniziale della particella ( $r_{particle}$ ). |

Come suggerito da Desai e Wen (1978), nei gassificatori a letto mobile le particelle solide hanno diametri dell'ordine di 1 cm e perciò in molti casi la diffusione nel film e nello strato di ceneri sono lo step limitante. L'equazione (2.9) può essere così riscritta come:

$$R_1 = \frac{P_{O_2}}{\frac{1}{k_{film}} + \frac{1}{k_{ash}}} \quad (2.10)$$

con

$$k_{film} = 0.292 \cdot 4.26 \cdot \frac{\left(\frac{T}{1800}\right)^{1.75}}{d_p \cdot T} \quad (2.11)$$

$$k_{ash} = k_{film} \cdot \varepsilon_p^{2.5} \cdot \frac{Y}{1-Y} \quad (2.12)$$

in cui  $d_p$  [cm] rappresenta il diametro della particella solida,  $T$  [K] la temperatura di reazione e  $\varepsilon_p$  [-] la porosità della cenere, assunta nel seguito pari a 0.75.

Per quanto riguarda le reazioni superficiali del carbone, (2.4), (2.5) e (2.6), si riportano di seguito le cinetiche utilizzate (Wen e al., 1982):

$$R_2 = 930 e^{\frac{45000}{1.987T}} \cdot [C] \cdot (P_{H_2O} - P_{H_2O}^*) \quad (2.13)$$

$$R_3 = 930 e^{\frac{45000}{1.987T}} \cdot [C] \cdot (P_{CO_2} - P_{CO_2}^*) \quad (2.14)$$

$$R_4 = e^{-7.087 - \frac{8078}{T}} \cdot [C] \cdot (P_{H_2} - P_{H_2}^*) \quad (2.15)$$

dove i termini asteriscati sono così definiti:

$$P_{H_2O}^* = \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO}}{e^{\frac{17.29 - 16330}{T}}}; \quad (2.16)$$

$$P_{CO_2}^* = \frac{P_{CO}^2}{e^{\frac{20.92 - 20280}{T}}}; \quad (2.17)$$



$$P_{H_2}^* = \left( \frac{P_{CH_4}}{e^{-13.43 + \frac{10100}{T}}} \right)^{0.5} \quad (2.18)$$

Il significato dei vari termini è il seguente:

|       |   |  |
|-------|---|--|
| $R_2$ | [mol cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]                   | velocità della reazione (2.4);               |
| $R_3$ | [mol cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]                   | velocità della reazione (2.5);               |
| $R_4$ | [mol cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]                   | velocità della reazione (2.6);               |
| $[C]$ | [mol cm <sup>-3</sup> atm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] | coefficiente di diffusione del gas nel film; |
| $P_i$ | [atm]   | pressione parziale del componente i-esimo.   |
| $T$   | [K]   | temperatura di reazione.                     |

La (2.7) è la reazione di water gas shift, generalmente catalizzata da un catalizzatore a base di ferro o cromo, anche se in questo caso è la cenere residua che funge da catalizzatore. La cinetica considerata è infatti definita su base ponderale rispetto alla massa di ceneri e presenta un fattore correttivo  $F_w$ , che rappresenta la diversa reattività della cenere rispetto ai catalizzatori a base di ferro. La velocità di reazione è la seguente (Wen *et al*, 1982):

$$R_5 = F_w \cdot 2.877 \cdot 10^5 e^{\frac{27760}{1.987T}} \cdot \left( x_{CO} x_{H_2O} - \frac{x_{CO_2} x_{H_2}}{K_{wgs}} \right) \cdot P^{0.5 \frac{P}{250}} \cdot e^{-8.91 + \frac{5553}{T}} \quad (2.19)$$

con

$$K_{wgs} = e^{-\frac{3.6890 + \frac{7234}{1.8T}}{1.8T}} \quad (2.20)$$

dove:

|           |   |  |
|-----------|---|--|
| $R_5$     | [mol s <sup>-1</sup> g <sub>ash</sub> <sup>-1</sup> ] | velocità della reazione (2.7);                             |
| $F_w$     | [-]   | fattore correttivo (assunto pari a 0.0084);                |
| $P$       | [atm]   | pressione totale;  |
| $K_{wgs}$ | [-]   | costante di equilibrio per la reazione di water gas shift; |
| $x_i$     | [-]   | frazione molare del componente i-esimo.                    |

Per la reazione (2.8) l'espressione cinetica considerata è quella di Cen *et al*. (1998):

$$R_6 = 8.83 \cdot 10^5 e^{\frac{9.976 \cdot 10^4}{8.315T}} \cdot C_{H_2} C_{O_2} \quad (2.21)$$

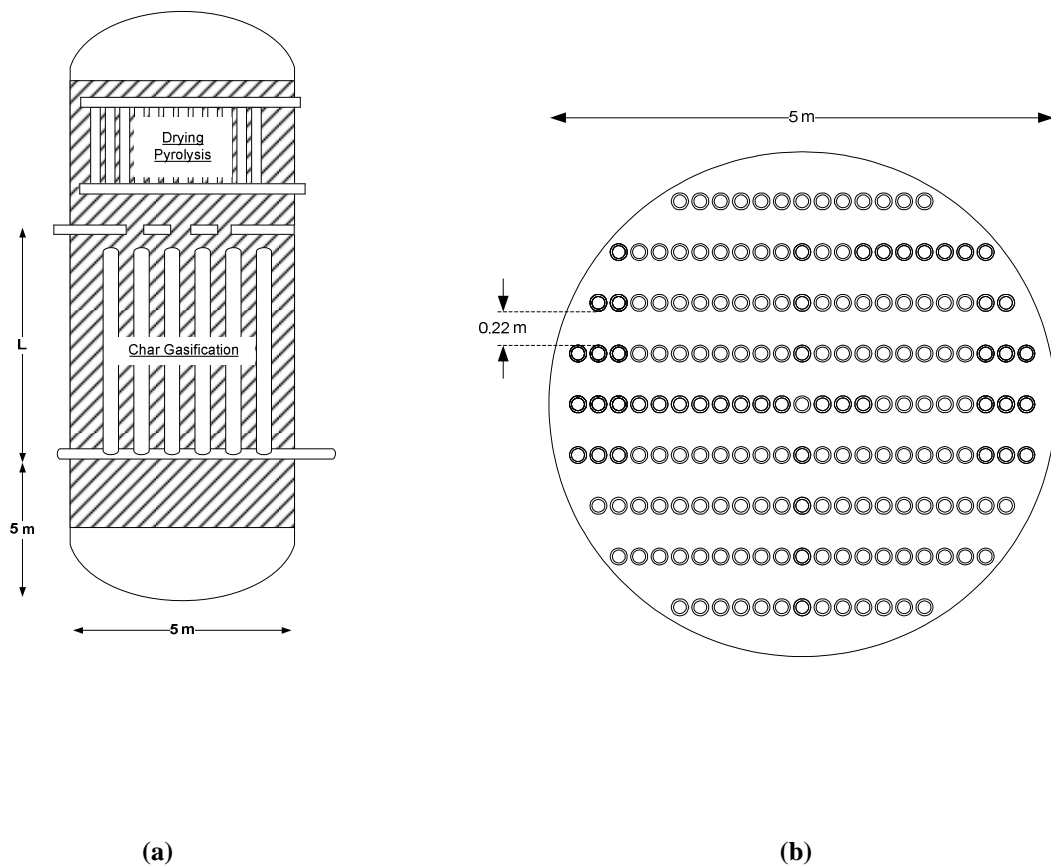
con:

|       |  |   |
|-------|--|---|
| $R_6$ | [mol m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ] | velocità della reazione (2.8);                |
| $C_i$ | [mol m <sup>-3</sup> ]                 | concentrazione molare del componente i-esimo. |

## 2.5 Scelta delle dimensioni del gassificatore

La scelta del volume del reattore di gassificazione è molto importante in quanto influenza la conversione ottenuta nel processo, dalla quale dipende la quantità di residui solidi disponibili come combustibile nella fornace a valle. Le dimensioni del gassificatore devono quindi garantire una conversione tale che la quantità di residui carboniosi sia sufficiente a fornire il duty richiesto dalle reazioni di *char gasification*.

Per quanto riguarda la geometria del reattore in esame si è assunto, come rappresentato in Figura 2.5, un diametro di 5 m e un'altezza del fondo adiabatico di 5 m. L'altezza della parte interessata dalle baionette ( $L$ ) dipende dalla conversione che si deve ottenere al gassificatore.



**Figura 2.5.** (a) Rappresentazione delle grandezze geometriche del reattore; (b) disposizione delle baionette nella sezione del reattore.

Il numero di baionette è stato calcolato assumendo tubi di diametro esterno di 10 cm e una disposizione a pitch lineare, con le baionette posizionate secondo quanto rappresentato in Figura 2.5(b), e risulta pari a 487. Si riportano in Tabella 2.6 le caratteristiche geometriche del reattore e dello scambiatore.

**Tabella 2.6.** Caratteristiche geometriche del gassificatore.

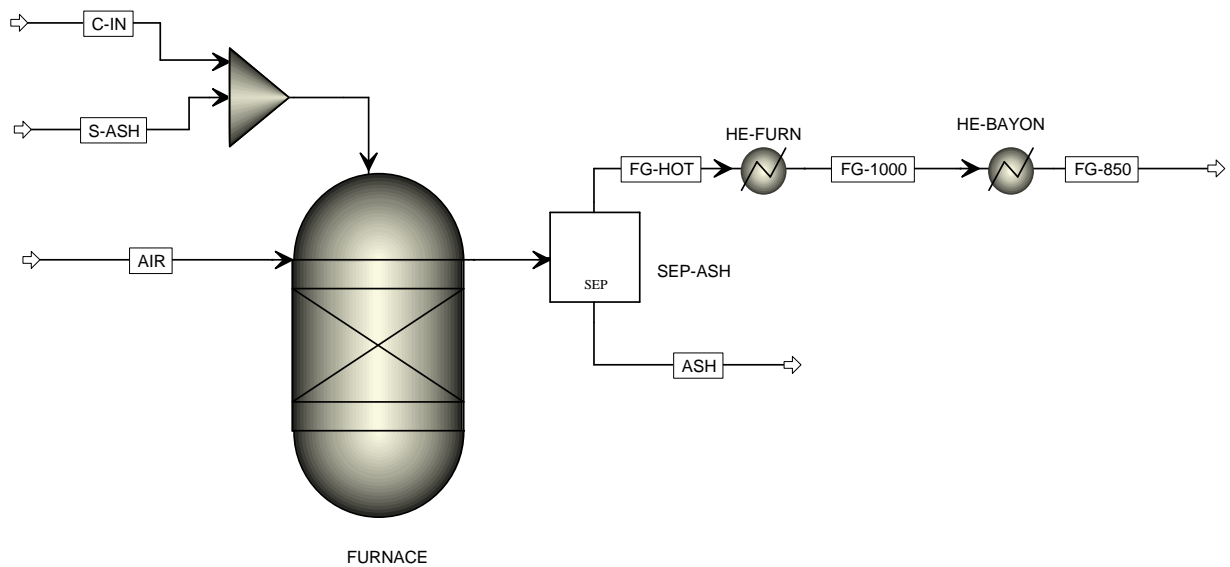
| <b>CARATTERISTICHE GASSIFICATORE</b>             |     |
|--|-----|
| Diametro reattore [m]                            | 5.0 |
| Altezza fondo senza scambiatore [m]              | 5.0 |
| <b>CARATTERISTICHE SCAMBIATORE A BAIONETTA</b>   |     |
| Numero baionette (linear pitch)                  | 487 |
| Raggio esterno tubo esterno della baionetta [cm] | 5.0 |
| Raggio esterno tubo interno della baionetta [cm] | 3.8 |
| Spessore tubo [cm]                               | 0.5 |
| Interspazio tra due baionette consecutive [cm]   | 22  |
| Interspazio tra due file di baionette [cm]       | 1   |

Per determinare l'altezza della parte interessata dallo scambio termico ( $L$ ) è utile ottenere una stima di quanto sia il duty ricavabile dal raffreddamento dei fumi al variare della conversione delle reazioni di gassificazione. La conversione di carbonio ( $X_C$ ) al gassificatore è definita come:

$$X_C (\%) = \frac{n_C^{in} - n_C^{out}}{n_C^{in}} \cdot 100 \quad (2.21)$$

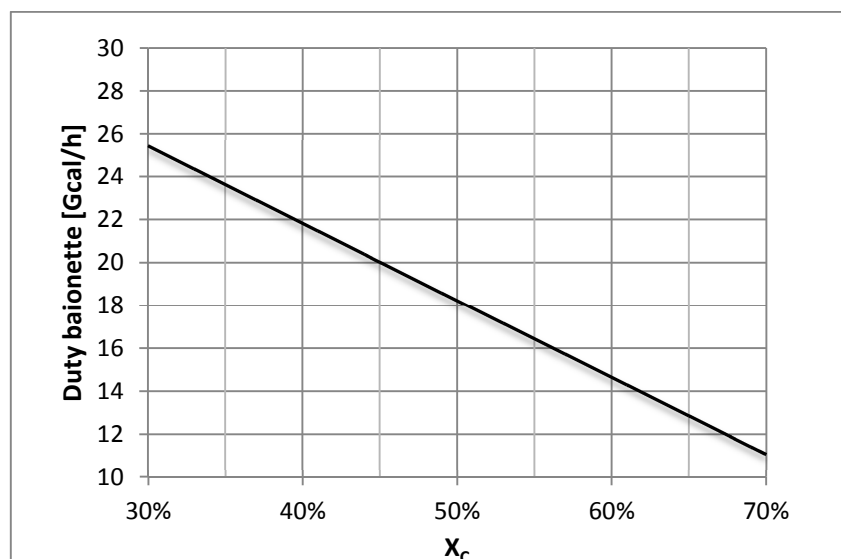
dove  $n_C^{in}$  [kmol/h] indica la portata molare di carbonio presente nel carbone alimentato al gassificatore e  $n_C^{out}$  [kmol/h] quella presente nei solidi in uscita dal gassificatore. In Figura 2.6 viene rappresentato il flowsheet utilizzato per determinare il duty disponibile al variare della conversione  $X_C$ : lo schema è composto da una fornace simulata attraverso un reattore RGIBBS e alimentata da una corrente solida costituita dai residui del processo di gassificazione, i quali sono composti da carbonio (stream C-IN), zolfo e ceneri (stream S-ASH). La quantità di zolfo e ceneri alimentata in fornace è indipendente dalla conversione al gassificatore, mentre la portata di carbonio varia con la conversione  $X_C$ . È quindi possibile calcolare la portata di carbonio che alimenta la fornace al variare della conversione e studiare come questa influisce sul duty scambiato alle baionette.

Lo scambio termico nel gassificatore viene simulato in questo schema attraverso uno scambiatore (HE-BAYON) che raffredda i fumi da 1000°C a una temperatura di 850°C, per avere una stima del calore trasferibile.



**Figura 2.6.** Simulazione del processo di combustione di residui solidi.

In Figura 2.7 si mostra il risultato ottenuto, ovvero la variazione di duty al crescere della conversione al gassificatore: si può osservare che all'aumentare di  $X_C$  i residui solidi diminuiscono linearmente e di conseguenza diminuisce linearmente il calore ottenibile dal raffreddamento dei fumi di combustione.



**Figura 2.7.** Duty fornito dal flue gas al variare della conversione nel gassificatore.

I risultati di Figura 2.7 sono utili per stimare un primo valore del volume da utilizzare per il gassificatore. A tale scopo si è simulato il processo di gassificazione con uno schema simile a quello di Figura 2.2, riducendo però il numero di reattori CSTR a due per semplificare il

processo: il reattore che simula il fondo adiabatico e un secondo reattore per la parte interessata dallo scambio termico.

La determinazione del volume di reazione è ottenuta attraverso una *design specification*: per ogni valore di conversione  $X_C$  impostato si è ottenuto il corrispondente volume di gassificazione richiesto, utilizzando il volume del secondo reattore CSTR come variabile manipolata. In accordo con quanto rappresentato in Figura 2.7, ad ogni conversione corrisponde un duty termico il quale viene imposto come input a tale reattore CSTR. La scelta della conversione ottimale è influenzata da due importanti aspetti: da un lato si cerca di aumentarne il valore in modo da massimizzare la produzione di syngas, dall'altro lato alti valori di conversione necessitano di elevati volumi di reazione. Si è quindi assunto come valore massimo di altezza  $L$  accettabile un valore pari a 19 m, in modo da evitare che la presenza del fondo adiabatico e del secondo scambiatore in testa comportassero un'altezza totale del reattore troppo elevata per la realizzazione pratica.

Per quanto riguarda il caso base iniziale i risultati della *design specification* sono quindi:

- variabile specificata: conversione  $X_C$ , fissata pari al 44%;
- volume di reazione risultante pari a  $284.5 \text{ m}^3$  (esclusa parte inferiore adiabatica).

Come si può osservare dalla Figura 2.7, in corrispondenza a  $X_C$  pari a 44% corrisponde una potenza termica di circa 20.4 Gcal/h, che rappresenta il valore di duty che deve essere scambiato nel reattore CSTR. Una volta noto il volume di reazione e il diametro del reattore si può ricavare l'altezza  $L$ , pari in questo caso a 18.0 m.

## 2.6 Modellazione dello scambio termico nelle baionette

Lo scambiatore a baionette consiste in una serie di tubi concentrici: i fumi di combustione entrano nel tubo centrale, giungono alla sommità e scendono attraverso la sezione anulare esterna, cedendo calore all'ambiente di reazione. Il modello sviluppato si rifà a quanto descritto da Bussman (Bussman et al., 2005), in cui lo scambiatore di valore viene suddiviso in varie celle lungo la direzione assiale, come rappresentato in Figura 2.8. Per ognuna delle celle presenti (pari in questo caso a 12) vengono modellate le equazioni del bilancio di energia, valutando le proprietà termiche e fisiche dei fluidi basandosi sulla temperatura media di ogni cella.

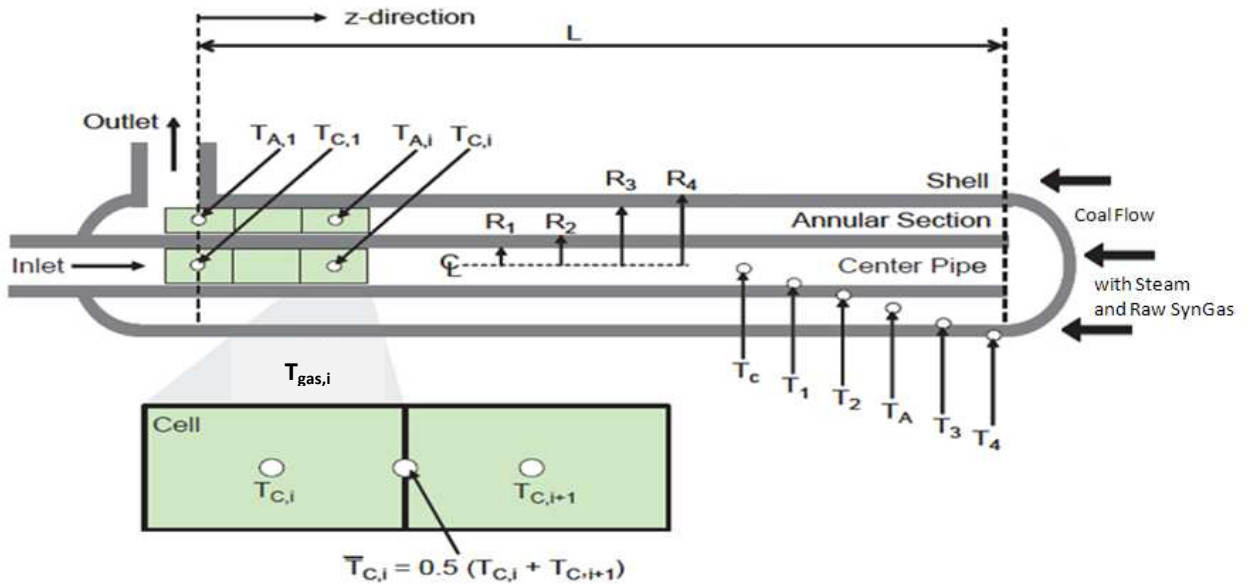


Figura 2.8. Schematizzazione di uno scambiatore a baionetta: indicazione delle variabili.

Nel modello si assume che il meccanismo di trasporto del calore preponderante sia per convezione nella direzione radiale, assumendo trascurabile quello nella direzione assiale. Si considera un trasporto di calore per irraggiamento dalla parete del tubo centrale (*center pipe* in Figura 2.8) verso la parete dello *shell*, e dalla parete dello *shell* all'ambiente esterno di gassificazione. Il trasporto di calore avviene inoltre grazie alla conduzione attraverso le pareti dello scambiatore.

Le equazioni che descrivono i bilanci termici relativi ad ogni cella  $i$  sono 6, di cui 4 lungo la direzione radiale e 2 lungo quella assiale.

Un primo bilancio lungo la direzione radiale uguaglia il flusso termico per convezione dei flue gases caldi nel il tubo centrale (*center pipe*) a quello per conduzione attraverso la parete del *center pipe*.

$$2 \cdot \pi \cdot R_1 \cdot \Delta z \cdot h_{1,i} \cdot (T_{C,i} - T_{1,i}) = \frac{2 \cdot \pi \cdot \Delta z \cdot k_C}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \cdot (T_{1,i} - T_{2,i}) \quad (2.23)$$

dove:

|                |  |
|----------------|--|
| $R_1$ [m]      | raggio interno del tubo centrale;                        |
| $R_2$ [m]      | raggio esterno del tubo centrale;                        |
| $\Delta z$ [m] | altezza di ogni cella ;                                  |
| $T_{C,i}$ [K]  | temperatura del flue gas nel tubo centrale;              |
| $T_{1,i}$ [K]  | temperatura della parete del tubo centrale lato interno; |

- $T_{2,i}$  [K] temperatura della parete del tubo centrale lato esterno;  
 $k_C$  [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] conducibilità termica del tubo centrale;  
 $h_{l,i}$  [ $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ] coefficiente di scambio termico per convezione nel lato interno del tubo centrale.

La determinazione del coefficiente di trasporto di energia per ogni singola cella,  $h_i$ , è basata sulla seguente relazione generale:

$$h_i = \frac{k_i \cdot Nu_i}{2 \cdot R} \quad (2.24)$$

in cui  $k_i$  [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] rappresenta la conducibilità termica del fluido,  $R$  [m] il raggio e  $Nu_i$  il numero adimensionale di Nusselt. Nel caso specifico del coefficiente di trasporto di energia nel tubo centrale,  $h_{l,i}$  la relazione (2.23) diventa:

$$h_{l,i} = \frac{k_{l,i} \cdot Nu_{C,i}}{2 \cdot R_1} \quad (2.25)$$

in cui  $k_{l,i}$  [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] è la conducibilità termica del flue gas nel tubo centrale e  $Nu_{C,i}$  il numero di Nusselt per condotti cilindrici, determinato in base alla relazione di Dittus e Boelter (1930):

$$Nu_{C,i} = 0.023 \cdot Re_{C,i}^{0.8} \cdot Pr_i^{0.4} \quad (2.26)$$

valida per tubi lisci in regime turbolento, in cui  $Re_{C,i}$  e  $Pr_i$  rappresentano il numeri adimensionali di Reynolds e Prandtl, definiti da:

$$Re_{C,i} = \frac{U_{C,i} \cdot 2 \cdot R_1}{\nu_{C,i}} \quad (2.27)$$

$$Pr_i = \frac{c_{p,i} \cdot \mu_i}{k_i} \quad (2.28)$$

dove  $U_{C,i}$  [m/s] è la velocità del flue gas,  $\nu_{C,i}$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] e  $\mu_i$  [ $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] rispettivamente la sua viscosità cinematica e dinamica. La velocità del gas nel tubo centrale  $U_{C,i}$  si ricava nota la portata volumetrica del flue gas all'interno del tubo centrale,  $\dot{V}_{FG,I,i}$  [ $\text{m}^3/\text{s}$ ], in base a:

$$U_{C,i} = \frac{\dot{V}_{FG,I,i}}{n_t \cdot \pi \cdot R_1^2} \quad (2.29)$$

in cui  $n_t$  [-] rappresenta il numero di tubi presenti.

Nel secondo bilancio in direzione radiale compaiono tre termini, rispettivamente il flusso termico per conduzione attraverso la parete del tubo centrale, quello per convezione del flue gas nella sezione anulare e quello per irraggiamento tra la parete del cilindro centrale e quella dello shell.

$$\frac{2 \cdot \pi \cdot \Delta z \cdot k_{l,i}}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \cdot (T_{1,i} - T_{2,i}) = 2 \cdot \pi \cdot R_2 \cdot \Delta z \cdot h_{2,i} \cdot (T_{2,i} - T_{A,i}) + 2 \cdot \pi \cdot R_2 \cdot \Delta z \cdot \sigma \cdot \varepsilon \cdot [(T_{2,i})^4 - (T_{3,i})^4] \quad (2.30)$$

dove:

$T_{A,i}$  [K] temperatura del flue gas nella sezione anulare;

$T_{3,i}$  [K] temperatura della parete dello shell lato interno;

$\sigma$  [ $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$ ] Costante di Boltzmann ( $5.6688 \times 10^{-8}$ );

$\varepsilon$  [-] emissività superficiale;

$h_{2,i}$  [ $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ] coefficiente di scambio termico per convezione nel lato esterno del tubo centrale.

In particolare il valore dell' emissività  $\varepsilon$  è calcolato mediante la relazione valida per corpi grigi cilindrici, data da:

$$\varepsilon = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_2} + \frac{R_2}{R_3} \left( \frac{1}{\varepsilon_3} - 1 \right)} \quad (2.31)$$

in cui  $\varepsilon_2$  e  $\varepsilon_3$  rappresentano rispettivamente l'emissività riferita alla parete del tubo centrale e quella riferita alla parete dello shell, ed il valore dipende dal tipo di materiale utilizzato per i due tubi concentrici. In particolare in questo caso i due valori coincidono, in quanto per entrambi i tubi è possibile utilizzare lo stesso materiale (acciaio), dal momento che le temperature del flue gas in ingresso non sono così elevate da richiedere l'utilizzo di materiali ceramici nel tubo interno.

Per quanto riguarda il valore del coefficiente di trasporto di energia  $h_{2,i}$  la relazione (2.24) diventa:

$$h_{2,i} = \frac{k_{O,i} \cdot Nu_{A,i}}{2 \cdot R_2} \quad (2.32)$$

in cui  $k_{O,i}$  [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] è la conduttività termica del flue gas nella sezione anulare e  $Nu_{A,i}$  rappresenta il numero di Nusselt valido per sezioni anulari. La relazione utilizzata è (Incropera e De Witt, 2001):

$$Nu_{A,i} = 0.02 \cdot Re_{A,i}^{0.8} \cdot Pr_i^{0.333} \left( \frac{R_3}{R_2} \right)^{0.53} \quad (2.33)$$

in cui  $Pr$  è il numero di Prandtl definito in (2.28) e  $Re_{A,i}$  è il numero adimensionale di Reynolds per sezioni anulari, dato da:



$$\text{Re}_{A,i} = \frac{U_{A,i} \cdot 2 \cdot R_{eq}}{\nu_{A,i}} \quad (2.34)$$

Nella (2.34)  $U_{A,i}$  [m/s] e  $\nu_{A,i}$  [m<sup>2</sup>/s] indicano rispettivamente la velocità e la viscosità cinematica del flue gas nella sezione anulare, mentre  $R_{eq}$  [m] è il raggio equivalente di una sezione concentrica, dato da:

$$R_{eq} = \frac{2(R_3^2 - R_2^2)}{R_2} \quad (2.35)$$

in cui  $R_3$  e  $R_2$  [m] sono rispettivamente i raggi della sezione maggiore e minore. La velocità  $U_{A,i}$  è calcolata in base a:

$$U_{A,i} = \frac{\dot{V}_{FG,O,i}}{n_i \cdot \pi \cdot (R_3^2 - R_2^2)} \quad (2.36)$$

dove  $\dot{V}_{FG,O,i}$  [m<sup>3</sup>/s] rappresenta la portata volumetrica del flue gas nella sezione anulare per ogni cella  $i$ .

Per quanto riguarda la terza equazione di scambio termico nella direzione radiale, si ha:

$$2 \cdot \pi \cdot R_3 \cdot \Delta z \cdot h_{3,i} \cdot (T_{A,i} - T_{3,i}) + 2 \cdot \pi \cdot R_2 \cdot \Delta z \cdot \sigma \cdot \varepsilon \cdot [(T_{2,i})^4 - (T_{3,i})^4] = \frac{2 \cdot \pi \cdot \Delta z \cdot k_S}{\ln\left(\frac{R_4}{R_3}\right)} \cdot (T_{3,i} - T_{4,i}) \quad (2.37)$$

in cui il primo termine rappresenta il trasporto di calore per convezione dei flue gas caldi attraverso la sezione anulare, il secondo è riferito al trasporto per irraggiamento tra la parete del cilindro centrale e quella dello shell, mentre il terzo termine rappresenta il trasporto per conduzione nella parete dello shell. Il significato dei vari termini che compaiono nella (2.37) è il seguente:

|           |                                      |   |
|-----------|--------------------------------------|---|
| $R_3$     | [m]                                  | raggio interno dello shell;   |
| $R_4$     | [m]                                  | raggio esterno dello shell;   |
| $T_{4,i}$ | [K]                                  | temperatura del flue gas nella parete dello shell lato esterno;                           |
| $k_S$     | [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] | conducibilità termica della parete dello shell;   |
| $h_{3,i}$ | [W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ] | coefficiente di scambio termico per convezione nel lato interno della parete dello shell. |

La determinazione del coefficiente di trasporto di energia  $h_{3,i}$  è data dalla seguente relazione:

$$h_{3,i} = \frac{k_{O,i} \cdot Nu_{A,i}}{2 \cdot R_3} \quad (2.38)$$

in cui il termine  $Nu_A$  rappresenta il numero di Nusselt, definito dalla relazione (2.33).

La quarta equazione di bilancio termico radiale è:

$$\frac{2 \cdot \pi \cdot \Delta z \cdot k_{O,i}}{\ln\left(\frac{R_4}{R_3}\right)} \cdot (T_{3,i} - T_{4,i}) = 2 \cdot \pi \cdot R_4 \cdot \Delta z \cdot h_{4,i} \cdot (T_{4,i} - T_{gas,i}) + 2 \cdot \pi \cdot R_4 \cdot \Delta z \cdot \sigma \cdot C_R \cdot [(T_{4,i})^4 - (T_{gas,i})^4] \quad (2.39)$$

in cui il primo termine rappresenta il trasporto di calore per conduzione attraverso la parete dello shell, il secondo il trasporto di calore per convezione lato syngas e vapor d'acqua nella sezione anulare ed il terzo il trasporto di calore per irraggiamento dalla parete dello shell ai gas di sintesi nell'ambiente di reazione. Nella (2.39) non compare l'emissività  $\epsilon$  poiché è assunta pari a 1, mentre il significato dei vari termini è il seguente:

|   |  |
|---|--|
| $T_{gas,i}$ [K]                               | temperatura del syngas all'interno del gassificatore;                        |
| $h_{4,i}$ [ $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ] | coefficiente di trasporto termico nel lato esterno della parete dello shell; |
| $C_R$ [-]                                     | costante di radiazione (assunta pari a 1).                                   |

L'equazione (2.39) può essere riscritta come:

$$\frac{2 \cdot \pi \cdot \Delta z \cdot k_{O,i}}{\ln\left(\frac{R_4}{R_3}\right)} \cdot (T_{3,i} - T_{4,i}) = Q_i \quad (2.40)$$

in cui il termine  $Q_i$  [W] rappresenta il calore ceduto dal flue gas dalla baionetta all'ambiente di reazione circostante per ogni cella  $i$ .

Il coefficiente di trasporto di energia  $h_{4,i}$  che compare nella (2.39) è ottenuto modificando la relazione (2.24) nel seguente modo:

$$h_{4,i} = \frac{k_{E,i} \cdot Nu_{E,i}}{2 \cdot R_4} \quad (2.41)$$

in cui  $k_{E,i}$  [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] è la conduttività termica del syngas nell'ambiente di reazione e  $Nu_E$  rappresenta il numero di Nusselt per un cilindro crossflow, ovvero con l'ingresso e l'uscita del gas in due parti opposte. La relazione per  $Nu_E$  è (Hilpert, 1933):

$$Nu_E = 0.927 \cdot Re_E^{0.5} \quad (2.42)$$

dove  $Re_E$  è il numero adimensionale di Reynold definito da:

$$Re_E = \frac{\rho_E \cdot U_E \cdot D_{hyd}}{\mu_E \cdot (1 - \epsilon_{vap})} \quad (2.43)$$

Nella (2.43)  $U_E$  [m/s] è la velocità del syngas,  $\mu_E$  [ $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] la sua viscosità dinamica,  $\epsilon_{vap}$  [-] la frazione di fase vapore presente nel gassificatore e  $D_{hyd}$  [m] il diametro idraulico equivalente, definito da:

$$D_{hyd} = \frac{4 \cdot A_x}{P_{wet}} \quad (2.44)$$

con  $A_x$  [m<sup>2</sup>] sezione trasversale e  $P_{wet}$  [m] perimetro bagnato, calcolati secondo le seguenti formulazioni:

$$A_x = \frac{\pi \cdot D_r^2}{4} - n_{tubi} \cdot \pi \cdot R_4^2 \quad (2.45)$$

$$P_{wet} = \pi \cdot D_r + n_{tubi} \cdot 2\pi \cdot R_4 \quad (2.46)$$

Nella (2.45) e (2.46)  $D_r$  [m] è il diametro del reattore,  $R_4$  [m] il raggio esterno della baionetta e  $n_t$  [-] il numero di tubi presenti. La velocità  $U_{E,i}$  è invece calcolata utilizzando la portata volumetrica  $\dot{V}_{SG,i}$  [m<sup>3</sup>/s] del gas (syngas e vapore) nell'ambiente di reazione, in base a:

$$U_{E,i} = \frac{\dot{V}_{SG,i}}{A_x} \quad (2.47)$$

dove  $A_x$  è la sezione trasversale di passaggio, definita da (2.45).

Per quanto riguarda i bilanci di energia lungo la direzione assiale, una prima equazione è riferita al tubo centrale. Si ha:

$$\dot{m}_{FG} \cdot c_{p,i} \cdot T_{C,i} = \dot{m}_{FG} \cdot c_{p,i+1} \cdot T_{C,i+1} + 2 \cdot \pi \cdot R_1 \cdot \Delta z \cdot h_1 \cdot (\bar{T}_{C,i} - \bar{T}_{1,i}) \quad (2.48)$$

in cui:

$$\bar{T}_{C,i} = \frac{1}{2} (T_{C,i} + T_{C,i+1}) \quad (2.49)$$

$$\bar{T}_{1,i} = \frac{1}{2} (T_{1,i} + T_{1,i+1}) \quad (2.50)$$

$$h_1 = \frac{1}{2} (h_{1,i} + h_{1,i+1}) \quad (2.51)$$

Il significato dei termini è il seguente:

|                      |                                       |  |
|----------------------|---------------------------------------|--|
| $\dot{m}_{FG}$       | [kg s <sup>-1</sup> ]                 | portata ponderale del flue gas;  |
| $c_{p,i}, c_{p,i+1}$ | [J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] | calore specifico del flue gas nella cella $i$ e $i+1$ ;  |
| $T_{C,i}, T_{C,i+1}$ | [K]                                   | temperatura del flue gas nel tubo centrale nella cella $i$ e $i+1$ ;   |
| $T_{1,i}, T_{1,i+1}$ | [K]                                   | temperatura del flue gas nella parete del tubo centrale lato interno nella cella $i$ e $i+1$ ;                 |
| $h_{1,i}, h_{1,i+1}$ | [W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ]  | coefficiente di trasporto di energia nel lato interno della parete del tubo centrale nella cella $i$ e $i+1$ . |

La seconda equazione in direzione assiale riguarda la sezione anulare della baionetta, in cui si ha:

$$\dot{m}_{FG} \cdot c_{p,i+1} \cdot T_{A,i+1} + 2 \cdot \pi \cdot R_2 \cdot \Delta z \cdot h_2 \cdot (\bar{T}_{2,i} - \bar{T}_{A,i}) = \dot{m}_{FG} \cdot c_{p,i} \cdot T_{A,i} + 2 \cdot \pi \cdot R_3 \cdot \Delta z \cdot h_3 \cdot (\bar{T}_{A,i} - \bar{T}_{3,i}) \quad (2.52)$$

in cui:

$$\bar{T}_{A,i} = \frac{1}{2} (T_{A,i} + T_{A,i+1}) \quad (2.53)$$

$$\bar{T}_{2,i} = \frac{1}{2} (T_{2,i} + T_{2,i+1}) \quad (2.54)$$

$$\bar{T}_{3,i} = \frac{1}{2} (T_{3,i} + T_{3,i+1}) \quad (2.55)$$

$$h_2 = \frac{1}{2} (h_{2,i} + h_{2,i+1}) \quad (2.56)$$

$$h_3 = \frac{1}{2} (h_{3,i} + h_{3,i+1}) \quad (2.57)$$

dove:

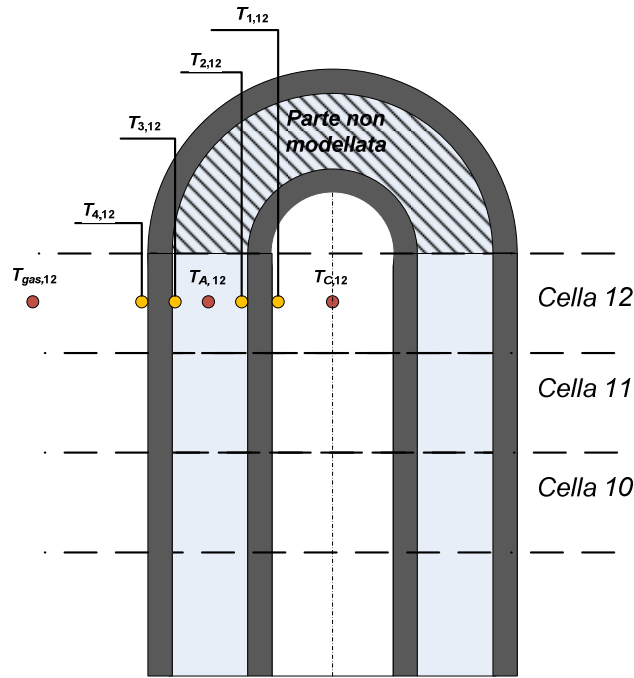
|                      |                                      |   |
|----------------------|--------------------------------------|---|
| $T_{A,i}, T_{A,i+1}$ | [K]                                  | temperatura del flue gas nello shell nella cella $i$ e $i+1$ ;  |
| $T_{2,i}, T_{2,i+1}$ | [K]                                  | temperatura del flue gas nella parete del tubo centrale lato esterno nella cella $i$ e $i+1$ ;            |
| $T_{3,i}, T_{3,i+1}$ | [K]                                  | temperatura del flue gas nella parete dello shell lato interno nella cella $i$ e $i+1$ .                  |
| $h_{2,i}, h_{2,i+1}$ | [W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ] | coefficiente di scambio termico nel lato esterno della parete del tubo centrale nella cella $i$ e $i+1$ . |
| $h_{3,i}, h_{3,i+1}$ | [W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ] | coefficiente di scambio termico nel lato interno della parete dello shell nella cella $i$ e $i+1$ .       |

Le due equazioni (2.45) e (2.52) descrivono il fatto che il calore ceduto dal flue gas per raffreddamento lungo la direzione assiale viene trasportato per convezione nella direzione radiale.

Il modello presentato è stato implementato in un foglio Excel<sup>TM</sup>, suddividendo l'altezza delle baionette in 12 di celle, in cui la cella 1 corrisponde alla base della baionetta, mentre la 12 alla sommità, rappresentata in Figura 2.9. In particolare si può osservare che la parte superiore della baionetta, ovvero la parte emisferica dove i fumi invertono il loro percorso, non è stata modellata data la complessità della rappresentazione numerica. Si è quindi considerato l'equilibrio termico nella 12-esima cella uguagliando le temperature presenti come indicato in (2.58):

$$T_{gas,12} = T_{4,12} = T_{3,12} = T_{A,12} = T_{2,12} = T_{1,12} = T_{C,12} \quad (2.58)$$

in cui  $T_{gas,12}$ ,  $T_{4,12}$ ,  $T_{3,12}$ ,  $T_{A,12}$ ,  $T_{2,12}$ ,  $T_{1,12}$  e  $T_{C,12}$  sono le temperature della 12-esima cella, rappresentate in Figura 2.9.



**Figura 2.9.** Temperature per le quali è stato imposto l'equilibrio termico nei bilanci termici della 12-esima cella computazionale.

Per ogni cella si è calcolato il valore del residuo per ognuna delle sei equazioni, ovvero la differenza tra il primo e il secondo membro dell'equazione stessa. La funzione obiettivo (*FOB*) da minimizzare è definita nel seguente modo:

$$FOB = \sum_{j=1}^6 \sum_{i=1}^{12} (res_{i,j})^2 \quad (2.59)$$

in cui *res* indica il residuo dell'equazione, *j* è l'indice riferito all'equazione e *i* quello della cella. Per risolvere il sistema di sei equazioni nelle incognite  $T_{1,i}$ ,  $T_{2,i}$ ,  $T_{4,i}$ ,  $T_{C,i}$ ,  $T_{A,i}$  e  $Q_i$  è necessario conoscere le proprietà del syngas e del flue gas in ogni cella. Si rende dunque necessario un accoppiamento tra la risoluzione dei bilanci termici in Excel<sup>TM</sup> e la simulazione del processo di gassificazione in Aspen Plus<sup>TM</sup>, dal momento che in entrambi i simulatori servono dati derivanti dalla risoluzione dell'altro. Il risultato finale deve dunque combinare la soluzione simultanea della rappresentazione cinetica ottenuta col simulatore di processo e di quella termica discretizzata modellata in Excel<sup>TM</sup>. La procedura seguita è descritta nel paragrafo 2.7.

## 2.7 Risoluzione simultanea dei bilanci energetici e della cinetica

Lo scopo principale dell'analisi del processo di gassificazione con riscaldamento indiretto è capire l'efficienza del trasporto di calore e come esso incida sui profili di temperatura nel reattore e sulla composizione finale del prodotto in uscita. A tale scopo è importante combinare la simulazione della cinetica della *coal gasification* ottenuta col simulatore di processo con i bilanci energetici implementati in Microsoft Excel<sup>TM</sup>.

L'altezza di ogni baionetta è stata suddivisa in 12 celle, per ciascuna delle quali sono state risolte le equazioni di bilancio. Per ogni cella le incognite sono rappresentate dalle temperature  $T_{1,i}$ ,  $T_{2,i}$ ,  $T_{4,i}$ ,  $T_{C,i}$  e  $T_{A,i}$  ed il valore del flusso termico scambiato  $Q_i$ ; la temperatura  $T_{3,i}$  non rappresenta una variabile incognita perché può essere calcolata dalla relazione (2.39) una volta noti i valori di  $T_{4,i}$  e  $Q_i$ . I dati di input richiesti per ogni cella sono invece le portate volumetriche ( $\dot{V}_{FG,I,i}$  e  $\dot{V}_{SG,i}$ ) e le proprietà fisiche ( $c_p$ ,  $\rho$ ,  $k$  e  $\mu$ ) di flue gas e gas di sintesi, oltre alla temperatura media dell'ambiente di gassificazione esterno alle baionette,  $T_{gas,i}$ .

Questi dati di input per Excel<sup>TM</sup> sono forniti dalla simulazione in Aspen Plus<sup>TM</sup> del gassificatore, utilizzando il flowsheet descritto nel §2.3. In particolare si è deciso di simulare la reazione di coal gasification sfruttando 12 CSTR, in modo che ognuno di essi corrispondesse a una porzione dello scambiatore (escludendo il reattore adiabatico al fondo). In pratica ogni reattore CSTR equivale all'ambiente di reazione esterno alle baionette nella cella corrispondente e fornisce indicazioni sulle proprietà del syngas e sulla temperatura  $T_{gas,i}$  da utilizzare come input nei bilanci di energia della cella stessa. L'assunzione fondamentale è che ogni porzione dell'ambiente di reazione sia caratterizzata da un'unica temperatura media, in quanto l'utilizzo di reattori CSTR comporta l'uniformità di temperatura all'interno di ciascuno.

Per quanto riguarda il flue gas, dalla simulazione in Aspen Plus<sup>TM</sup> si possono ricavare solo le proprietà della corrente in ingresso allo scambiatore utilizzando i dati della stream FLUE-GASES in Figura 2.1, la quale rappresenta i gas di combustione in uscita dalla fornace dopo raffreddamento a 1000°C (temperatura alla quale entrano nelle baionette). Dal momento che le proprietà fisiche del flue gas e la portata volumetrica variano lungo lo scambiatore in seguito al variare della temperatura, si sono considerate delle relazioni per esprimere la dipendenza dalla temperatura di tali grandezze, diverse a seconda della variabile in esame. Le dipendenze dalla temperatura del calore specifico  $c_p$  e della conducibilità termica  $k$  dei gas di combustione vengono espresse con una funzione polinomiale a partire da un set di valori generato dal simulatore in funzione della temperatura.

Le funzioni interpolanti considerate sono di tipo lineare per il  $c_p$ :

$$c_p(T) = A_1 \cdot T + B_1 \quad (2.60)$$

e di secondo grado per quanto riguarda  $k$ :

$$k(T) = A_2 \cdot T^2 + B_2 \cdot T + C_2 \quad (2.61)$$

dove  $T$  [K] è la temperatura,  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $A_2$ ,  $B_2$  e  $C$  sono i coefficienti da regredire.

Per quanto riguarda la dipendenza delle altre proprietà del flue gas dalla temperatura, si considerano valide le seguenti relazioni:

$$\rho(T) = \rho_0(T_0) \cdot \frac{T_0}{T} \quad (2.62)$$

$$\dot{V}(T) = \dot{V}_0(T_0) \cdot \frac{T}{T_0} \quad (2.63)$$

secondo la legge di gas ideali, e:

$$\mu(T) = \mu_0(T_0) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{0.5} \quad (2.64)$$

in cui si è assunto che la viscosità del gas sia proporzionale a  $T^{0.5}$ , secondo la teoria cinetica dei gas (Bird e al., 2001).

Nelle equazioni (2.62)-(2.64) la temperatura di riferimento  $T_0$  [K] è rappresentata dalla temperatura in entrata del flue gas, così come le grandezze  $\rho_0$ ,  $\dot{V}_0$  e  $\mu_0$  sono riferite alla corrente in ingresso e corrispondono ai dati ricavati in Aspen Plus<sup>TM</sup> dalla stream FLUE-GASES di Figura 2.2.

Una volta che ai bilanci di energia sono forniti tutti gli input richiesti è possibile procedere con la soluzione, che deve essere in accordo con i valori di temperatura di gassificazione ricavati dalla simulazione del processo.

La convergenza tra i due valori è raggiunta con un procedimento iterativo riassunto di seguito:

1. si assume inizialmente un duty complessivo e si simula il processo in Aspen Plus<sup>TM</sup> considerando una distribuzione uniforme del calore nei diversi CSTR;
2. si ricavano dalla simulazione i dati riguardanti il syngas (portata volumetrica,  $c_p$ ,  $\rho$ ,  $k$  e  $\mu$ ) attraverso le stream gassose in uscita da ogni CSTR ;
3. si ricavano dalla simulazione le temperature di ogni CSTR , che costituiscono la variabile  $T_{gas,i}$ ;
4. si ricavano dalla simulazione le proprietà del flue gas in ingresso allo scambiatore (portata ponderale e volumetrica,  $c_p$ ,  $\rho$ ,  $k$  e  $\mu$ ), attraverso la stream FLUE-GASES;

5. utilizzando la stream FLUE-GASES si genera un set di valori di  $c_p$  e  $k$  al variare della temperatura;
6. sul foglio Excel<sup>TM</sup>, si genera una regressione sui dati di  $c_p$  e  $k$  da utilizzare per il flue gas nelle varie celle,
7. sul foglio Excel<sup>TM</sup>, si inseriscono i dati di input ricavati dalla simulazione in Aspen Plus<sup>TM</sup>;
8. sul foglio Excel<sup>TM</sup>, si risolvono i bilanci di energia ricavando i profili di temperatura e del duty  $Q_i$  in ciascuna cella;
9. si utilizzano i duty  $Q_i$  e si riparte dal punto (1), fino al raggiungimento della convergenza tra il duty  $Q_i$  e la temperatura  $T_{gas,i}$  per ogni cella.

Per quanto riguarda i criteri utilizzati per la convergenza, le iterazioni si bloccano quando vengono soddisfatte simultaneamente queste due condizioni:

$$\max_{i=1\dots 8} |T_{gas,i,j} - T_{gas,i,j-1}| < 0.5 \quad (2.65)$$

$$\max_{i=1\dots 8} |Q_{i,j} - Q_{i,j-1}| < 0.015 \quad (2.66)$$

dove  $T_{gas}$  [°C] è la temperatura dell'ambiente di reazione e  $Q_i$  [Gcal/h] il duty fornito al processo di gassificazione in ogni cella, l'indice  $i$  è riferito alla cella  $i$ -esima mentre  $j$  indica la sequenza delle iterazioni.

In Figura 2.10 viene rappresentato schematicamente la procedura appena descritta, evidenziando le parti scritte a livello di MS Excel<sup>TM</sup> e di simulazione di processo in Aspen Plus<sup>TM</sup>.



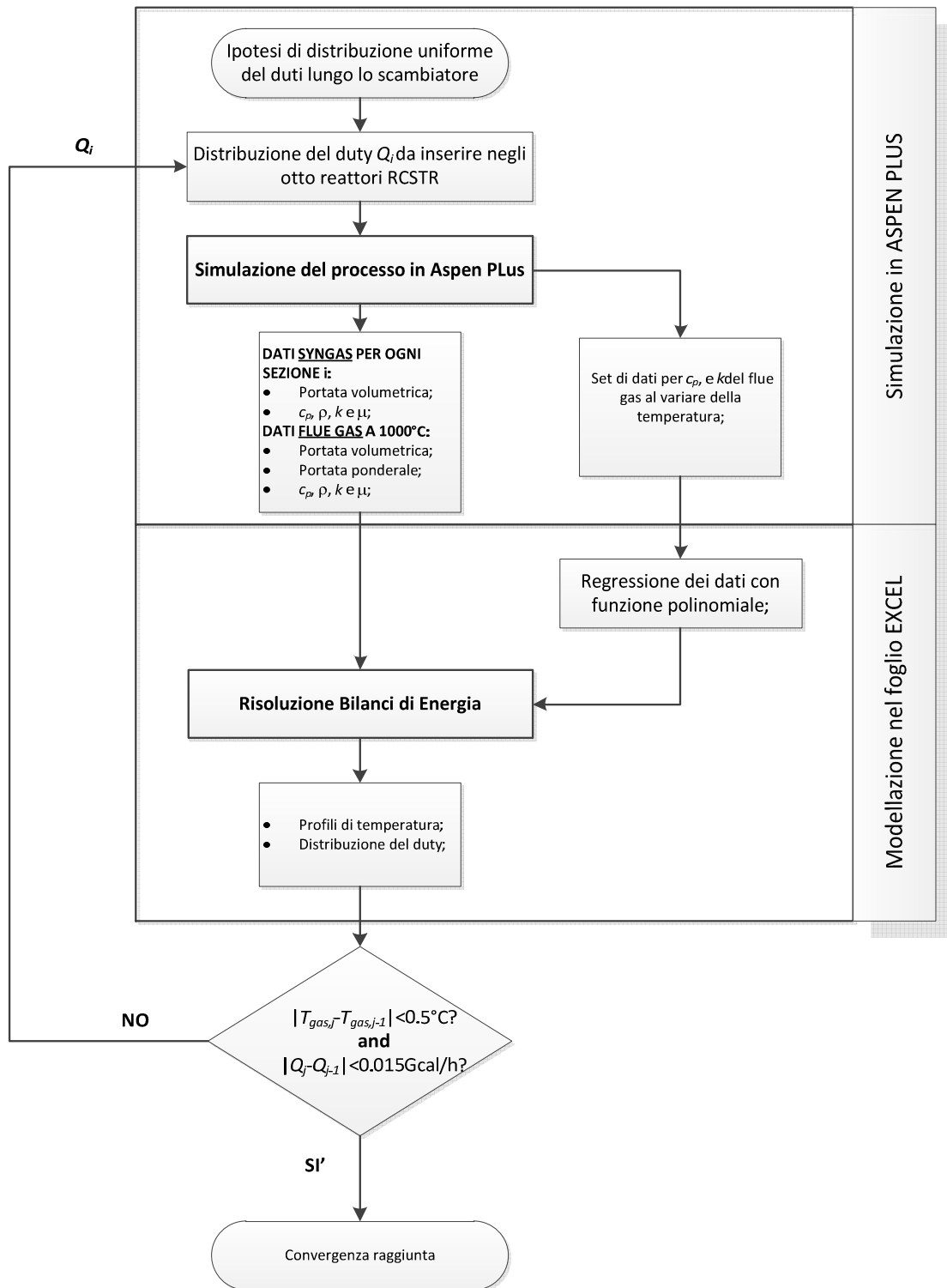


Figura 2.10. Combinazione della simulazione del gassificatore e della risoluzione dei bilanci energetici: procedura di convergenza.



# Capitolo 3

## Risultati della sezione di gassificazione

In questo Capitolo vengono presentati i risultati ottenuti dalla simulazione del processo di gassificazione controcorrente con riscaldamento indiretto, in cui il vettore termico è rappresentato dai fumi della combustione dei residui solidi del processo stesso. Vengono inizialmente discussi i valori ottenuti per il caso base e successivamente si valuta l'effetto delle principali variabili operative: rapporto steam/coal in ingresso, temperatura del vapore, temperatura ed eccesso dell'aria inviata al reattore di combustione. Per ognuna delle configurazioni analizzate si effettua un'analisi energetica del processo. Viene infine fornito un confronto con uno schema di processo alternativo, il quale prevede di generare calore dalla combustione di parte del syngas anziché dei residui solidi.

### 3.1 Risultati delle simulazioni

Vengono di seguito riportati i risultati ottenuti per il caso base esaminato e per i successivi studi sull'effetto di alcune principali variabili di processo. In particolare il due importanti termini di confronto tra le varie simulazioni sono la resa in syngas (*syngas yield*), ovvero massa di syngas (dry basis) su massa di carbone alimentato:

$$\text{syngas yield} = \frac{\text{massa dry syngas}}{\text{massa carbone alimentato}} \quad (3.1)$$

e un secondo parametro, la *cold gas efficiency*, definito come (Weerachanchai e al., 2009):

$$\text{cold gas efficiency} = \frac{\text{LHV dry syngas}}{\text{LHV coal}} \quad (3.2)$$

dove *LHV* [kcal/kg] indica il potere calorifico inferiore (*lower heating value*) del combustibile.

In particolare si considera come LHV del coal il valore di 7469 kcal/kg, *wet basis* (Wen, 1982).

I processi vengono inoltre esaminati sulla base delle caratteristiche del syngas prodotto e dei profili di temperatura lungo lo scambiatore a baionetta, ottenuti grazie alla risoluzione rigorosa dei bilanci di energia. Si ricorda che in tutti i casi esaminati la temperatura dei fumi in ingresso alle baionette è pari a 1000°C.

Il caso base è caratterizzato dai valori di input riportati in Tabella 3.1, dove in particolare si opera con un rapporto steam/coal pari a 2.

**Tabella 3.1.** Valori delle variabili di ingresso per il caso base.

|                                       |        |
|---------------------------------------|--------|
| Portata di carbone in ingresso [kg/h] | 70000  |
| Portata di vapore in ingresso [kg/h]  | 140000 |
| Rapporto steam/coal                   | 2.0    |
| Temperatura vapore [°C]               | 850    |
| Eccesso d'aria in fornace             | 30%    |
| Temperatura aria [°C]                 | 550    |

Si riportano in Tabella 3.1 i risultati ottenuti attraverso la simulazione in Aspen Plus<sup>TM</sup>, dove in particolare con “acqua da trattare” si intende il vapore che deve essere condensato dal syngas uscente dal reattore, e che rappresenta una portata da destinare all’impianto di *waste treatment*, dato il contenuto di gas acidi e impurezze che possono essere presenti.

**Tabella 3.2.** Risultati ottenuti dalla simulazione in Aspen Plus<sup>TM</sup> per il caso base.

|   |                       |                   |
|---|-----------------------|-------------------|
| <b>Portata ponderale syngas , dry basis [kg/h]</b>  | 56550                 |                   |
| <b>Portata molare syngas , dry basis [kmol/h]</b>   | 3463                  |                   |
| <b>Composizione</b>                                 | <b>[% ponderale ]</b> | <b>[% molare]</b> |
| CO  | 20.41%                | 11.89%            |
| H <sub>2</sub>                                      | 6.20%                 | 50.20%            |
| CO <sub>2</sub>                                     | 46.25%                | 17.16%            |
| CH <sub>4</sub>                                     | 17.46%                | 17.77%            |
| N <sub>2</sub>                                      | 1.74%                 | 1.01%             |
| H <sub>2</sub> S                                    | 1.11%                 | 0.53%             |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                       | 6.84%                 | 1.43%             |
| <b>Portata di acqua da trattare [kg/h]</b>          | 117976                |                   |
| <b>Acqua da trattare/Syngas (dry basis) [kg/kg]</b> | 2.09                  |                   |
| <b>Conversione di C (<math>X_C</math>)</b>          | 44.37%                |                   |
| <b>Rapporto molare H<sub>2</sub>/CO</b>             | 4.22                  |                   |
| <b>Syngas yield</b>                                 | 80.79%                |                   |
| <b>Cold gas efficiency</b>                          | 54.63%                |                   |
| <b>LHV syngas. dry basis [kcal/kg]</b>              | 5051                  |                   |

Se si confrontano le composizioni riportate con alcuni valori tipici della gassificazione con ossigeno (Tabella 3.3), si osserva come la gassificazione indiretta consenta di ottenere un syngas

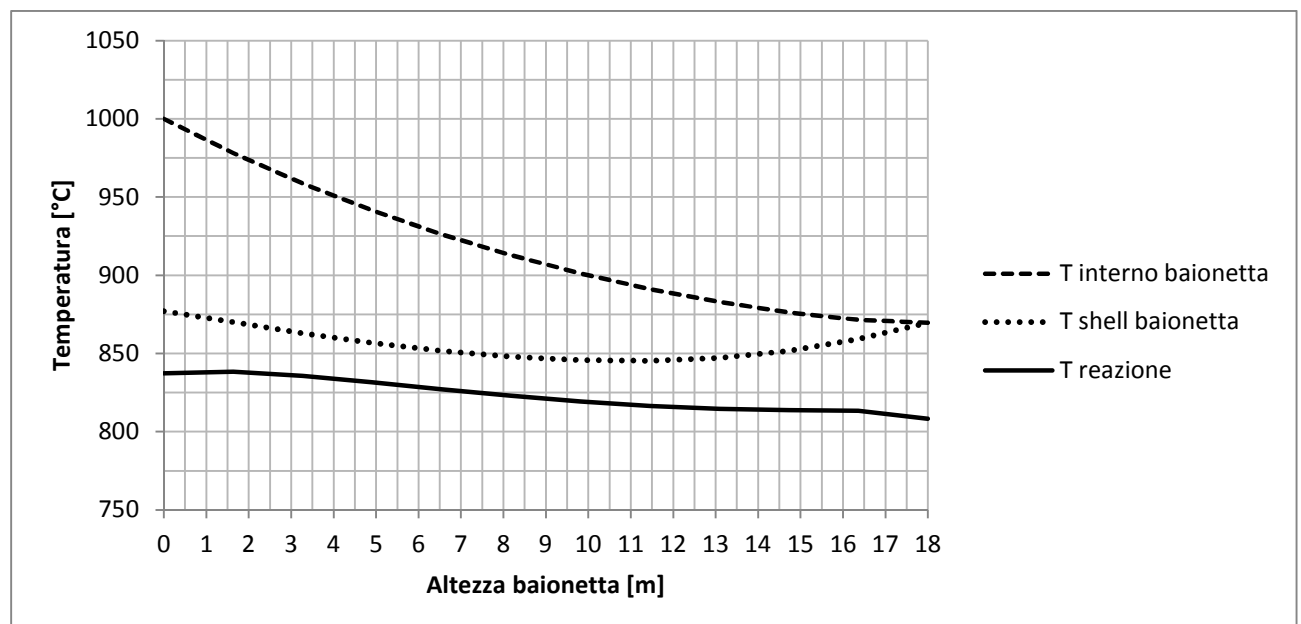
a più alto contenuto di idrogeno e metano, e minore quantità di CO<sub>2</sub>. La frazione di tar (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) è però maggiore a seguito delle minori temperature di reazione.

Il valore ottenuto per la *cold gas efficiency* non è molto elevato, soprattutto se paragonato a quelli ottenibili nei diffusi gassificatori a ossigeno Lurgi, i quali presentano efficienze pari a 75.3% per alimentazioni costituite da carbone *Pittsburgh No. 8*, quale quello considerato in questo studio (Wen e al., 1975). Dal medesimo riferimento si osserva però che se nel calcolo dell'efficienza si comprende anche l'input energetico speso per la produzione di ossigeno, dal 75.3% si scende a 48.8%. Questo denota come i risultati ottenuti nel processo in esame siano del tutto ragionevoli.

**Tabella 3.3.** *Composizione tipica del raw syngas ottenuto da Bituminous coal in un reattore Sasol Lurgi dry bottom (Higman e van der Burgt, 2003).*

| Composizione                       | [% molare ] |
|------------------------------------|-------------|
| CO                                 | 15.2%       |
| H <sub>2</sub>                     | 42.3%       |
| CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S | 32.4%       |
| CH <sub>4</sub>                    | 8.6%        |
| N <sub>2</sub>                     | 0.7%        |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>      | 0.8%        |

Dalla risoluzione dei bilanci energetici in Excel<sup>TM</sup> è possibile ricavare i profili di temperatura del flue gas interno alle baionette e della zona adiacente di reazione. riportati in Figura 3.1.



**Figura 3.1.** *Profili di temperatura relativi al caso base.*

Come si può osservare dai profili ottenuti la zona di reazione è caratterizzata da una temperatura in ingresso di circa 835°C, la quale subisce una diminuzione in corrispondenza della sommità del reattore, a causa dell'ingresso del char a 600°C.

Il profilo del flue gas all'interno delle baionette è decrescente nella fase in cui il gas percorre il tubo centrale, successivamente si raffredda ulteriormente scendendo lungo lo shell e in prossimità dell'uscita l'andamento della temperatura subisce certo incremento. Tale comportamento è da attribuire al fatto che il flue gas presente all'interzo della sezione anulare è a contatto con i flue gas caldi in entrata a 1000°C e al vapore a 850°C in ingresso lato reazione. La presenza di questi due fluidi a temperature elevate provoca il parziale riscaldamento osservato. Tale andamento è riscontrabile anche in altri studi che considerano questa tipologia di scambiatori (Hurd, 1946).

I flue gas escono dalle baionette a una temperatura di 877°C ed entrano nel secondo scambiatore in testa al reattore, di cui però non è stata eseguita una modellazione rigorosa. Ci si limita quindi a identificare il duty termico di questa seconda unità ed a verificare che la temperatura di uscita dei fumi dallo scambiatore sia compatibile con lo scambio termico richiesto. La potenza termica necessaria è ricavabile da Aspen Plus<sup>TM</sup> attraverso i due reattori DRYIER e PYROLYSIS di Figura 2.2 ed ha il valore riportato in Tabella 3.4, dove si riportano anche i principali risultati relativi ai bilanci energetici. La temperatura di uscita del flue gas è stata stimata simulando in Aspen Plus<sup>TM</sup> lo scambio termico di drying e pirolisi con uno scambiatore semplice (modello HEATER).

**Tabella 3.4.** Risultati ottenuti dai bilanci termici per il caso base.

|  |           |
|--|-----------|
| Calore fornito dalle baionette [Gcal/h]                  | 19.50     |
| Altezza baionette [m]                                    | 18.0      |
| Temperatura di uscita del syngas [°C]                    | 729.5     |
| Temperatura di uscita del flue gas dalle baionette [°C]  | 877.0     |
| Range di temperatura gassificazione [°C]                 | 808 - 838 |
| Temperatura media di gassificazione [°C]                 | 823.2     |
| Duty del processo di drying e pirolisi [Gcal/h]          | 26.21     |
| Temperatura uscita flue gas dal secondo scambiatore [°C] | 678.4     |

Si conclude che il flue gas è in grado di fornire anche il duty richiesto per l'essiccazione e la pirolisi del carbone alimentato.

Le temperature ottenute dai bilanci energetici sono utili per il successivo passo, ossia l'analisi dell'integrazione energetica del processo discussa nel §3.2.

### 3.1.1 Effetto del fondo adiabatico

Nel §2.3.3 si è accennato all'utilità di aver inserito alla base del reattore una porzione non interessata dallo scambiatore a baionette, in cui vi è un primo contatto tra il reagente gassoso in ingresso e la fase solida in discesa dallo scambiatore. La simulazione di questa parte è fatta tramite l'inserimento di un reattore CSTR a monte della serie di 12 CSTR. Si riporta in Tabella 3.5 la variazione di composizione e temperatura in ingresso e uscita di tale unità.

**Tabella 3.5.** *Composizione della corrente in ingresso e uscita del reattore CSTR GASF-WB che simula il fondo adiabatico.*

| Portata molare [kmol/h] | IN           | OUT          |
|-------------------------|--------------|--------------|
| O <sub>2</sub>          | 31           | 0            |
| CO                      | 0            | 108          |
| H <sub>2</sub>          | 205          | 397          |
| CO <sub>2</sub>         | 0            | 76           |
| H <sub>2</sub> O        | 7771         | 7574         |
| CH <sub>4</sub>         | 0            | 2            |
| N <sub>2</sub>          | 27           | 27           |
| C                       | 2491         | 2406         |
| S                       | 36           | 36           |
| <b>Temperatura [°C]</b> | <b>843.8</b> | <b>828.1</b> |

Si può osservare come nel fondo adiabatico le principali reazioni che hanno luogo sono quelle di *steam reforming* e di combustione, grazie all'ossigeno derivante dalla decomposizione del char. La parte di fondo del reattore ha lo scopo di far disperdere ai gas il calore generato dalle reazioni di combustione, i quali passano da una temperatura in ingresso di 843.8°C a 828.1°C.

Per verificare l'utilità di questa zona si è analizzato il processo di gassificazione considerando gli stessi input di Tabella 3.1 ma un reattore privo di tale fondo, in cui il vapore immesso è a diretto contatto con le baionette.

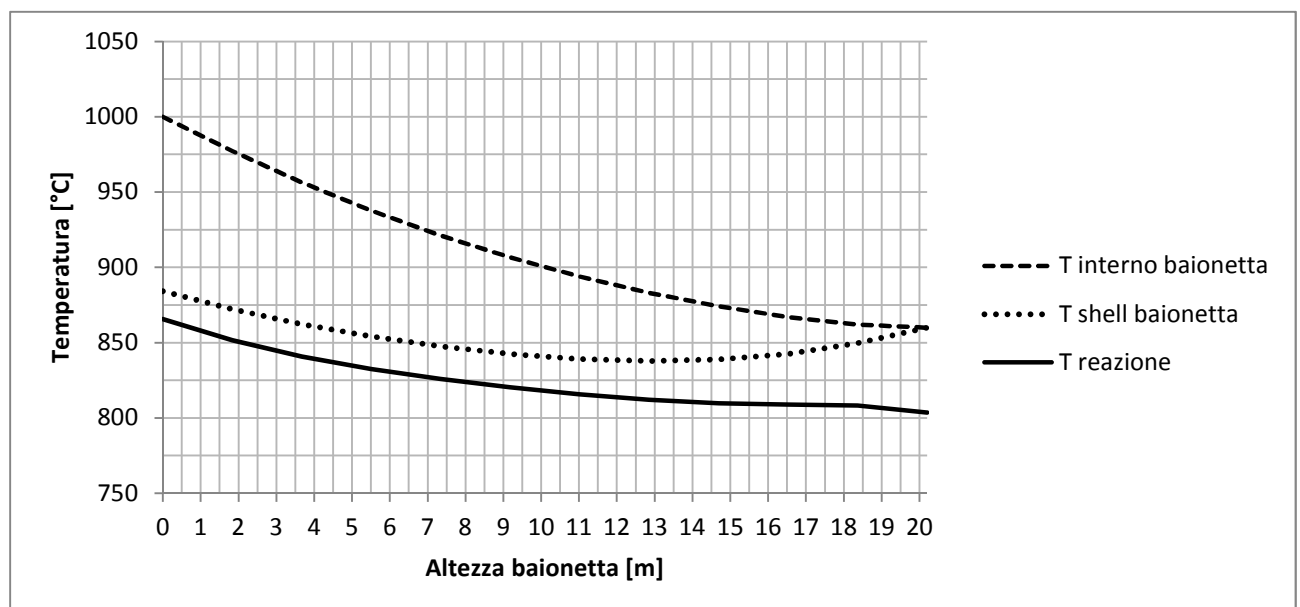
I risultati ottenuti dalla simulazione in Aspen Plus<sup>TM</sup> sono riportati in Tabella 3.6.

Si può osservare come effettivamente vi sia un calo della resa di syngas e di *cold gas efficiency*, in particolare la produzione cala del 4% rispetto al caso base. La minore efficienza del processo è da attribuire allo scambio termico meno ottimale in questa seconda configurazione, come si può osservare dai risultati dei bilanci termici allo scambiatore, rappresentati nei profili di Figura 3.2.

**Tabella 3.6.** Risultati ottenuti dalla simulazione in Aspen Plus<sup>TM</sup> per il caso senza fondo adiabatico.

|   |                       |                   |
|---|-----------------------|-------------------|
| <b>Portata ponderale syngas . dry basis [kg/h]</b>  | 54359                 |                   |
| <b>Portata molare syngas . dry basis [kmol/h]</b>   | 3327                  |                   |
| <b>Composizione</b>                                 | <b>[% ponderale ]</b> | <b>[% molare]</b> |
| CO  | 19.89%                | 11.60%            |
| H <sub>2</sub>                                      | 6.16%                 | 49.88%            |
| CO <sub>2</sub>                                     | 45.78%                | 16.99%            |
| CH <sub>4</sub>                                     | 18.10%                | 18.43%            |
| N <sub>2</sub>                                      | 1.81%                 | 1.05%             |
| H <sub>2</sub> S                                    | 1.16%                 | 0.55%             |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                       | 7.11%                 | 1.49%             |
| <b>Portata di acqua da trattare [kg/h]</b>          | 119481                |                   |
| <b>Acqua da trattare/Syngas (dry basis) [kg/kg]</b> | 2.20                  |                   |
| <b>Conversione di C (<math>X_C</math>)</b>          | 43.05%                |                   |
| <b>Rapporto molare H<sub>2</sub>/CO</b>             | 4.30                  |                   |
| <b>Syngas yield</b>                                 | 77.66%                |                   |
| <b>Cold gas efficiency</b>                          | 53.34%                |                   |
| <b>LHV syngas. dry basis [kcal/kg]</b>              | 5130                  |                   |

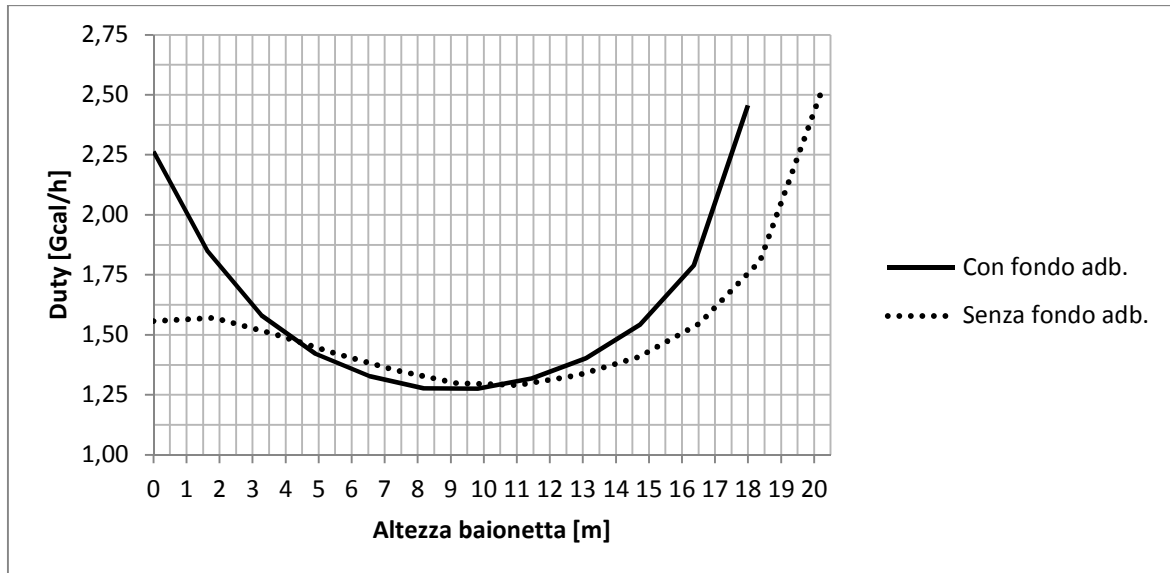
Si può notare che la differenza di temperatura alla base delle baionette è minore rispetto al grafico di Figura 3.1.



**Figura 3.2.** Profili di temperatura relativi al caso senza fondo adiabatico.



La temperatura a cui si trovano i gas reagenti alla base dello scambiatore è maggiore del caso precedente (866°C contro 837°C) e questo si traduce in uno scambio termico inferiore alla base delle baionette. Il grafico di Figura 3.3 confronta la potenza termica scambiata lungo l'altezza dei tubi nel caso con e senza fondo adiabatico.



**Figura 3.3.** Profili di potenza termica trasferita nel caso base (con fondo adiabatico) e nel caso senza fondo.

Si può osservare come effettivamente la temperatura maggiore alla quale si trova il gas alla base del reattore penalizzi lo scambio termico, mentre nella parte alta delle baionette non vi è sostanziale differenza. Si nota inoltre come il reattore privo della zona adiabatica di fondo richiede un'altezza maggiore (20.2 m) per garantire un adeguato volume di reazione e di scambio.

I risultati dei bilanci termici sono riportati in Tabella 3.7, in cui si può notare che il duty trasferito dalle baionette è inferiore di circa il 5% rispetto al caso base.

**Tabella 3.7.** Risultati ottenuti dai bilanci termici per il caso senza fondo adiabatico.

|  |           |
|--|-----------|
| Calore fornito dalle baionette [Gcal/h]                  | 18.59     |
| Altezza baionette [m]                                    | 20.2      |
| Temperatura di uscita del syngas [°C]                    | 726.3     |
| Temperatura di uscita del flue gas dalle baionette [°C]  | 884.1     |
| Range di temperatura gassificazione [°C]                 | 804 – 866 |
| Temperatura media di gassificazione [°C]                 | 824.6     |
| Duty del processo di drying e pirolisi [Gcal/h]          | 26.21     |
| Temperatura uscita flue gas dal secondo scambiatore [°C] | 690.4     |

### 3.1.2 Effetto della combustione di parte del carbone

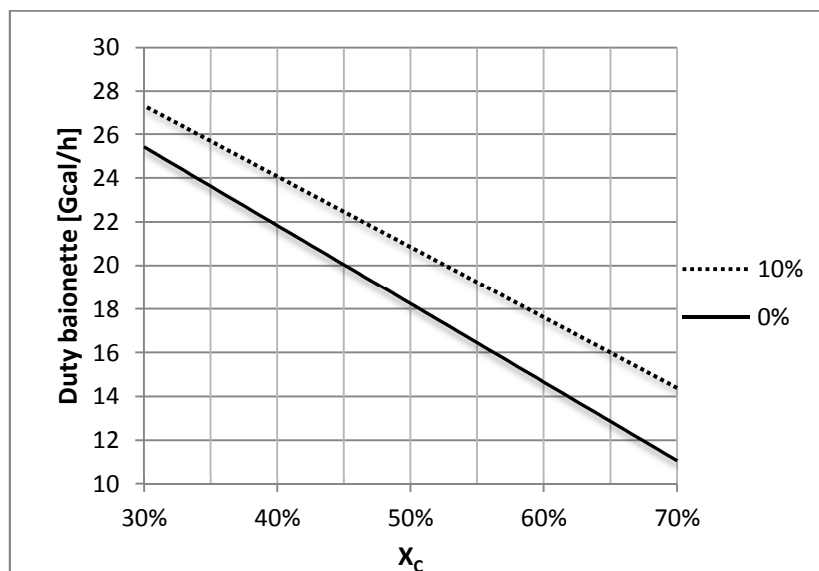
Si discute ora la possibilità di destinare parte del carbone fresco direttamente alla fornace per aumentare la portata di fumi nello scambiatore e mantenere una conversione maggiore al reattore, essendo necessaria una minor quantità di solidi residui.

Si è eseguita la simulazione destinando alla combustione una frazione di carbone pari al 10%, mentre gli altri dati di ingresso sono riportati in Tabella 3.8.

**Tabella 3.8.** Valori delle variabili di ingresso per il caso base.

|  |        |
|--|--------|
| Portata di carbone totale in ingresso [kg/h] | 70000  |
| Frazione destinata alla combustione          | 10%    |
| Portata di vapore in ingresso [kg/h]         | 126000 |
| Rapporto steam/coal                          | 2.0    |
| T in vapore [°C]                             | 850    |
| Eccesso d'aria in fornace                    | 30%    |
| Temperatura aria [°C]                        | 550    |

Il fatto di destinare parte del carbone alla fornace favorisce lo scambio termico in quanto si dispone di una maggiore portata di fumi allo scambiatore. La Figura 3.4 riporta la differenza di potenza termica nelle baionette al variare della percentuale di carbone fresco destinato alla combustione: il caso 0% considera solo residui carboniosi come combustibile.



**Figura 3.4.** Potenza termica fornita dalle baionette al variare della percentuale di carbone fresco destinata alla fornace ( $X_c$  è la conversione al gassificatore, come definita dall'equazione (2.21)).

Il grafico di Figura 3.4 è stato ottenuto simulando il processo di combustione con un reattore RGIBBS e analizzando il raffreddamento dei fumi dalla temperatura di 1000°C a 850°C, analogamente a quanto fatto per il grafico di Figura 2.7.

I risultati ottenuti dalla simulazione di processo sono riassunti in Tabella 3.9.

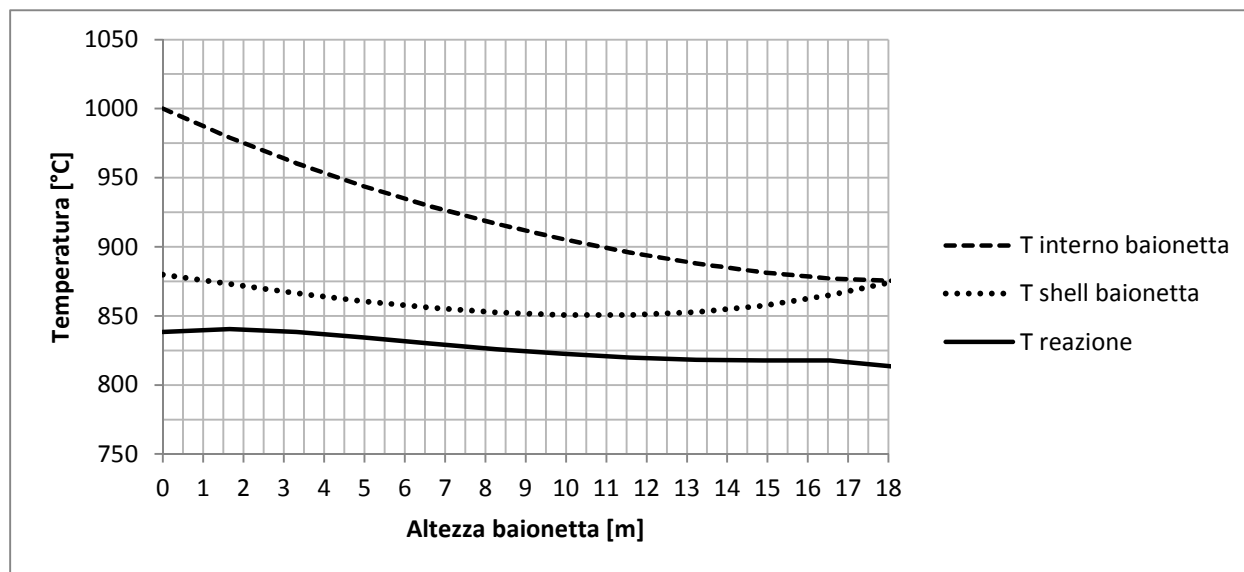
**Tabella 3.9.** Risultati ottenuti dalla simulazione in Aspen Plus<sup>TM</sup> per il caso di combustione del 10% del carbone fresco.

|   |                       |                   |
|---|-----------------------|-------------------|
| <b>Portata ponderale syngas , dry basis [kg/h]</b>  | 55105                 |                   |
| <b>Portata molare syngas , dry basis [kmol/h]</b>   | 3374                  |                   |
| <b>Composizione</b>                                 | <b>[% ponderale ]</b> | <b>[% molare]</b> |
| CO  | 20.91%                | 12.19%            |
| H <sub>2</sub>                                      | 6.27%                 | 50.80%            |
| CO <sub>2</sub>                                     | 47.56%                | 17.65%            |
| CH <sub>4</sub>                                     | 16.32%                | 16.61%            |
| N <sub>2</sub>                                      | 1.60%                 | 0.93%             |
| H <sub>2</sub> S                                    | 1.03%                 | 0.49%             |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                       | 6.32%                 | 1.32%             |
| <b>Portata di acqua da trattare [kg/h]</b>          | 103261                |                   |
| <b>Acqua da trattare/Syngas (dry basis) [kg/kg]</b> | 1.87                  |                   |
| <b>Conversione di C (<math>X_C</math>)</b>          | 47.14%                |                   |
| <b>Rapporto molare H<sub>2</sub>/CO</b>             | 4.17                  |                   |
| <b>Syngas yield</b>                                 | 78.72%                |                   |
| <b>Cold gas efficiency</b>                          | 51.57%                |                   |
| <b>LHV syngas. dry basis [kcal/kg]</b>              | 4894                  |                   |

Si può osservare che effettivamente si riesce a mantenere una conversione più alta al gassificatore (circa 47% contro il 44% del caso base), ma tuttavia tale effetto non aiuta a migliorare l'efficienza del processo in quanto sia la resa in syngas che la *cold gas efficiency* risultano diminuite rispetto al caso base di Tabella 3.2; in particolare queste due grandezze sono state valutate considerando a denominatore l'intera portata di carbone entrante nel processo, non solo la parte destinata a gassificazione.

Il syngas che si ottiene è caratterizzato da un potere calorifico minore, dovuto alla minor percentuale di metano presente.

Il grafico di Figura 3.5 riporta i profili di temperatura ottenuti nello scambiatore a baionette, che risultano molto simili a quelli del caso base.



**Figura 3.5.** Profili di temperatura relativi al caso di combustione del 10% del carbone fresco.

Infine in Tabella 3.10 si presentano i risultati relativi allo scambio termico nelle baionette e nello scambiatore in testa.

**Tabella 3.10.** Risultati ottenuti dai bilanci termici per il caso di combustione del 10% del carbone fresco.

|  |           |
|--|-----------|
| Calore fornito dalle baionette [Gcal/h]                  | 20.42     |
| Altezza baionette [m]                                    | 18.2      |
| Temperatura di uscita del syngas [°C]                    | 733.1     |
| Temperatura di uscita del flue gas dalle baionette [°C]  | 879.8     |
| Range di temperatura gassificazione [°C]                 | 813 - 841 |
| Temperatura media di gassificazione [°C]                 | 826.4     |
| Duty del processo di drying e pirolisi [Gcal/h]          | 23.59     |
| Temperatura uscita flue gas dal secondo scambiatore [°C] | 695.2     |

Se si confrontano le Tabelle 3.10 e 3.4 si nota che effettivamente il duty scambiato nel processo con combustione di parte del carbone è maggiore, ma ciò non si traduce in un risultato utile ai fini del miglioramento dell'efficienza del processo stesso.

### 3.1.3 Effetto del rapporto steam/coal

Si analizza di seguito l'effetto del rapporto ponderale steam/coal in ingresso al gassificatore. Nel caso base si è considerato un valore pari a 2.0; vengono ora riportati i risultati ottenuti per un

rapporto minore e uno maggiore, rispettivamente 1.7 e 2.3, mantenendo costanti tutte le altre variabili operative di Tabella 3.1.

La Tabella 3.11 riassume i risultati relativi alle due simulazioni.

**Tabella 3.11.** Risultati ottenuti dalla simulazione in Aspen Plus<sup>TM</sup> per il caso con rapporto steam/coal pari a 1.7 e 2.3.

|   | <b>Rapporto 1.7</b>   |                   | <b>Rapporto 2.3</b>   |                   |
|---|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
| <b>Portata ponderale syngas , dry basis [kg/h]</b>  | 56559                 |                   | 56233                 |                   |
| <b>Portata molare syngas , dry basis [kmol/h]</b>   | 3450                  |                   | 3455                  |                   |
| <b>Composizione</b>                                 | <b>[% ponderale ]</b> | <b>[% molare]</b> | <b>[% ponderale ]</b> | <b>[% molare]</b> |
| CO  | 19.77%                | 11.57%            | 21.25%                | 12.35%            |
| H <sub>2</sub>                                      | 6.14%                 | 49.97%            | 6.22%                 | 50.24%            |
| CO <sub>2</sub>                                     | 46.73%                | 17.41%            | 45.38%                | 16.78%            |
| CH <sub>4</sub>                                     | 17.67%                | 18.06%            | 17.40%                | 17.65%            |
| N <sub>2</sub>                                      | 1.74%                 | 1.02%             | 1.75%                 | 1.01%             |
| H <sub>2</sub> S                                    | 1.11%                 | 0.53%             | 1.12%                 | 0.53%             |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                       | 6.84%                 | 1.44%             | 6.88%                 | 1.43%             |
| <b>Portata di acqua da trattare [kg/h]</b>          | 96978                 |                   | 139229                |                   |
| <b>Acqua da trattare/Syngas (dry basis) [kg/kg]</b> | 1.71                  |                   | 2.48                  |                   |
| <b>Conversione di C (X<sub>C</sub>)</b>             | 44.39%                |                   | 44.25%                |                   |
| <b>Rapporto molare H<sub>2</sub>/CO</b>             | 4.32                  |                   | 4.07                  |                   |
| <b>Syngas yield</b>                                 | 80.80%                |                   | 80.33%                |                   |
| <b>Cold gas efficiency</b>                          | 54.57%                |                   | 54.58%                |                   |
| <b>LHV syngas. dry basis [kcal/kg]</b>              | 5045                  |                   | 5075                  |                   |

Dalla Tabella 3.11 si nota come i due processi abbiano prestazioni molto simili al caso base in termini di *syngas yield*, *cold gas efficiency* e potere calorifico del syngas. Il vantaggio che si osserva a diminuire la portata di vapore in ingresso è la minore quantità di acqua da inviare a trattamento, espressa in kg<sub>acqua</sub>/kg<sub>syngas dry basis</sub>: passare da un rapporto di 2.0 a 1.7 comporta una riduzione del 18% della quantità da trattare.

Per quanto riguarda i risultati dei bilanci di energia non vengono riportati i profili di temperatura dei due casi, in quanto presentano andamento e valori molto simili al caso base.

La Tabella 3.12 raccoglie i dati principali dei bilanci termici ottenuti nelle due simulazioni.

**Tabella 3.12.** Risultati ottenuti dai bilanci termici per il caso con rapporto steam/coal pari a 1.7 e 2.3.

|  | <b>Rapporto 1.7</b> | <b>Rapporto 2.3</b> |
|--|---------------------|---------------------|
| Calore fornito dalle baionette [Gcal/h]                  | 19.55               | 19.53               |
| Altezza baionette [m]                                    | 19.3                | 17.0                |
| Temperatura di uscita del syngas [°C]                    | 719.0               | 738.4               |
| Temperatura di uscita del flue gas dalle baionette [°C]  | 876.9               | 876.7               |
| Range di temperatura gassificazione [°C]                 | 805 - 838           | 811 - 838           |
| Temperatura media di gassificazione [°C]                 | 821.2               | 678.6               |
| Duty del processo di drying e pirolisi [Gcal/h]          | 26.21               | 26.21               |
| Temperatura uscita flue gas dal secondo scambiatore [°C] | 678.2               | 678.6               |

Si osservi che all'aumentare della portata di vapore in ingresso aumenta la temperatura di uscita del syngas dal reattore; inoltre innalzare il rapporto steam/coal comporta l'aumento di uno dei due reagenti e questo si traduce in un minor volume di reazione: la parte di reattore occupata dallo scambio passa da un'altezza di 19.3 m con rapporto 1.7 a un'altezza di 17 m con rapporto 2.3.

In definitiva la diminuzione della portata di vapore ha effetti vantaggiosi per quanto riguarda la diminuzione dei costi di trattamento di *waste treatment* e dei costi per la generazione del vapore di processo; aumentare il rapporto steam/coal comporta una diminuzione dei volumi di reazione.

### 3.1.4 Effetto della temperatura del vapore

Si vuole ora analizzare se è possibile ottenere risultati soddisfacenti abbassando la temperatura di ingresso del vapore a 750°C e 800°C, rispetto al caso base in cui è pari a 850°C. In questo modo si diminuisce la spesa energetica per la produzione di vapore e risulta più semplice dal punto di vista tecnologico produrre vapore a temperature inferiori.

Le altre variabili di processo mantengono i valori riportati in Tabella 3.1.

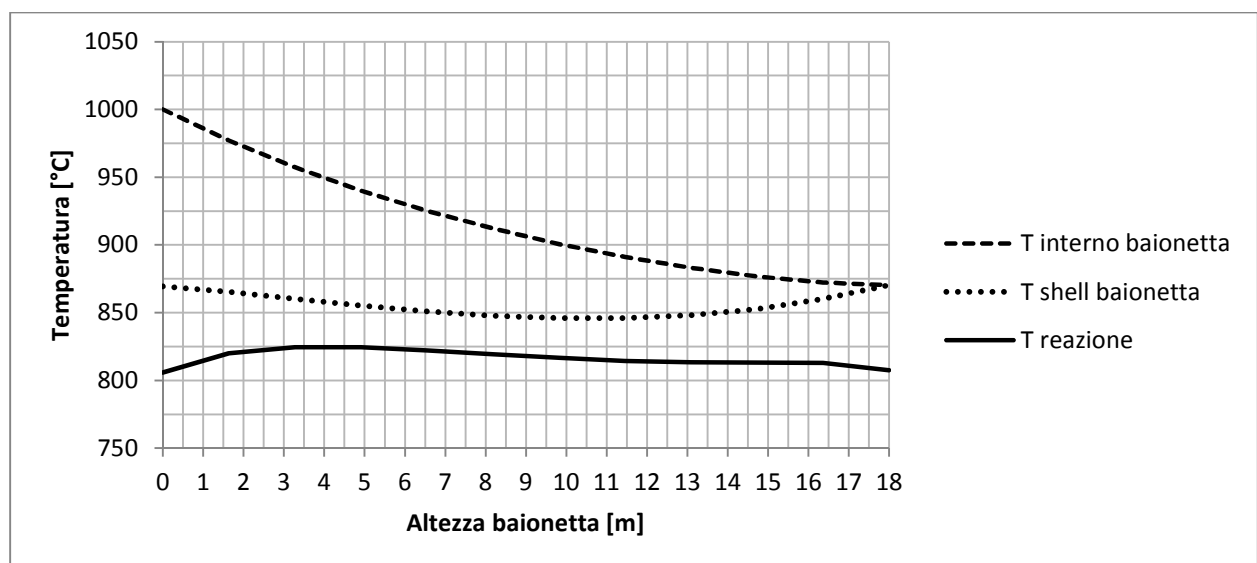
Si riportano in Tabella 3.13 i risultati per i due casi qui considerati: si osservi come la diminuzione della temperatura del vapore comporta una conversione al reattore minore, in quanto è necessario bilanciare la minor potenza termica fornita con il vapore bruciando una maggior quantità di residui carboniosi. Di conseguenza diminuisce la resa di syngas e la *cold gas efficiency*.

Si osservi tuttavia come il potere calorifico aumenti al diminuire della temperatura del vapore, e ciò è dovuto alla maggior concentrazione di metano ottenuta nel caso in cui il vapore è alimentato a 750°C. Un secondo effetto della minore conversione di char è l'aumento della quantità di vapore presente nel syngas, la quale deve essere separata e trattata.

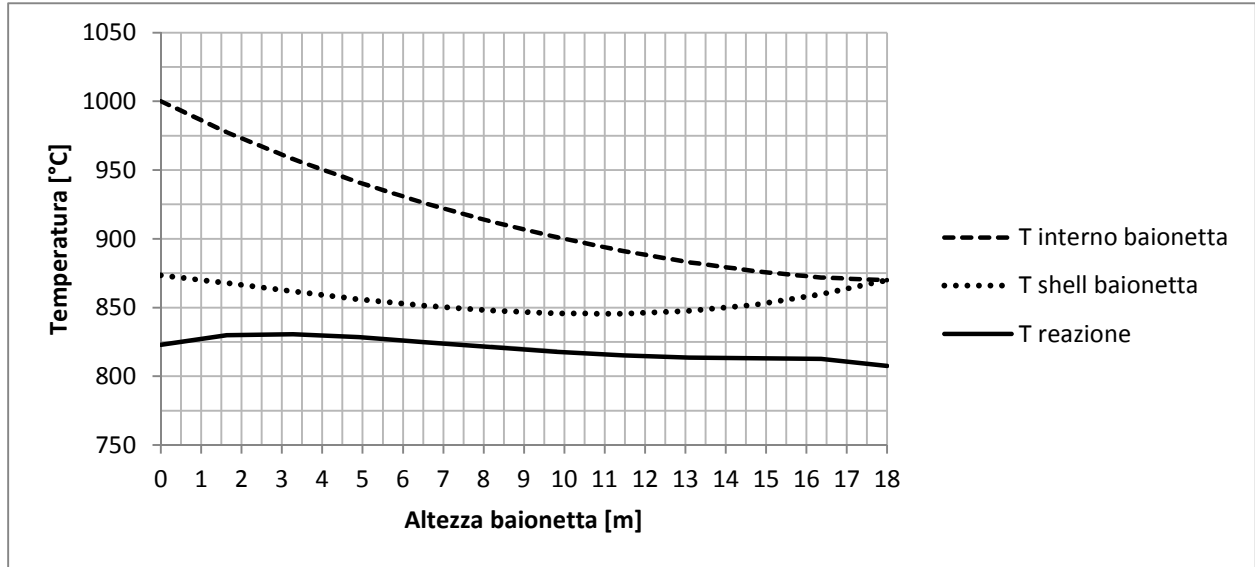
**Tabella 3.13.** Risultati ottenuti dalla simulazione in Aspen Plus<sup>TM</sup> per il caso con temperatura del vapore pari a 750°C e 850°C.

|  | Temperatura 750°C     |                   | Temperatura 800°C     |                   |
|--|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
| Portata ponderale syngas , dry basis [kg/h]  | 49800                 |                   | 52931                 |                   |
| Portata molare syngas , dry basis [kmol/h]   | 3052                  |                   | 3243                  |                   |
| <b>Composizione</b>                          | <b>[% ponderale ]</b> | <b>[% molare]</b> | <b>[% ponderale ]</b> | <b>[% molare]</b> |
| CO   | 20.17%                | 11.75%            | 20.22%                | 11.79%            |
| H <sub>2</sub>                               | 6.05%                 | 48.97%            | 6.12%                 | 49.59%            |
| CO <sub>2</sub>                              | 43.25%                | 16.04%            | 44.80%                | 16.62%            |
| CH <sub>4</sub>                              | 19.53%                | 19.87%            | 18.50%                | 18.83%            |
| N <sub>2</sub>                               | 1.97%                 | 1.15%             | 1.85%                 | 1.08%             |
| H <sub>2</sub> S                             | 1.26%                 | 0.60%             | 1.19%                 | 0.57%             |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                | 7.77%                 | 1.62%             | 7.31%                 | 1.53%             |
| Portata di acqua da trattare [kg/h]          | 122714                |                   | 120510                |                   |
| Acqua da trattare/Syngas (dry basis) [kg/kg] | 2.46                  |                   | 2.28                  |                   |
| Conversione di C (X <sub>C</sub> )           | 40.50%                |                   | 42.29%                |                   |
| Rapporto molare H <sub>2</sub> /CO           | 4.17                  |                   | 4.21                  |                   |
| Syngas yield                                 | 71.14%                |                   | 75.62%                |                   |
| Cold gas efficiency                          | 50.90%                |                   | 52.62%                |                   |
| LHV syngas. dry basis [kcal/kg]              | 5344                  |                   | 5198                  |                   |

Vengono di riportati in Figura 3.6 e 3.7 i profili di temperatura ottenuti nei due casi esaminati.

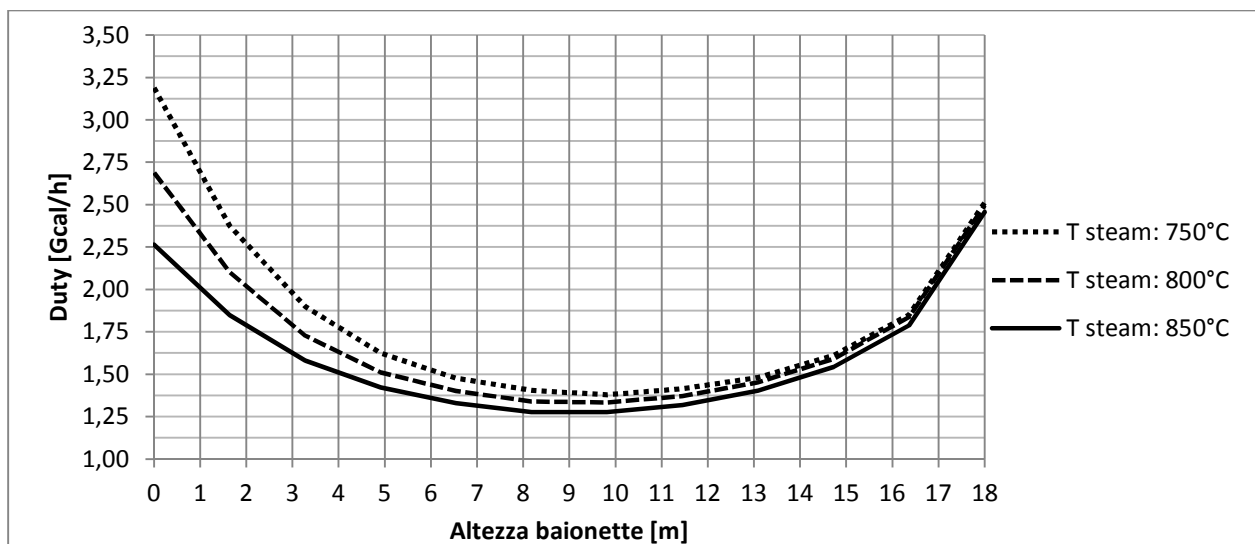


**Figura 3.6.** Profili di temperatura relativi al caso con temperatura del vapore pari a 750°C.



**Figura 3.7.** Profili di temperatura relativi al caso con temperatura del vapore pari a 800°C.

A differenza del profilo di Figura 3.1, relativo al caso base, la temperatura di reazione presenta un primo tratto crescente per poi proseguire con un andamento simile ai precedenti. L'abbassamento della temperatura del vapore in ingresso comporta che nel tratto iniziale dello scambiatore la differenza tra le temperature dei fumi e dell'ambiente esterno di reazione sia tale da favorire un intenso scambio termico, come si può notare dalla Figura 3.8, che riporta la portata di calore scambiata lungo le baionette alle tre diverse temperature del vapore.



**Figura 3.8.** Profili di potenza termica trasferita nel caso di temperatura del vapore in ingresso pari a 750°C, 800°C e 850°C.

Risulta evidente come l'abbassamento di temperatura in ingresso comporti uno scambio maggiore nella parte bassa dello scambiatore. Osservando i risultati dei bilanci termici riportati



in Tabella 3.14 si conclude che effettivamente il carico termico da trasferire indirettamente aumenta al diminuire della temperatura ed è per questo che è necessaria una portata di fumi maggiore e quindi una minore conversione al gassificatore.

**Tabella 3.14.** Risultati ottenuti dai bilanci termici per il caso con temperatura del vapore pari a 750°C e 850°C.

|  | Temperatura<br>750°C | Temperatura<br>800°C |
|--|----------------------|----------------------|
| Calore fornito dalle baionette [Gcal/h]                  | 22.20                | 20.84                |
| Altezza baionette [m]                                    | 18.0                 | 18.0                 |
| Temperatura di uscita del syngas [°C]                    | 728.4                | 728.7                |
| Temperatura di uscita del flue gas dalle baionette [°C]  | 869.3                | 873.4                |
| Range di temperatura gassificazione [°C]                 | 806 - 825            | 808 - 831            |
| Temperatura media di gassificazione [°C]                 | 816.2                | 819.8                |
| Duty del processo di drying e pirolisi [Gcal/h]          | 26.21                | 26.21                |
| Temperatura uscita flue gas dal secondo scambiatore [°C] | 683.5                | 681.9                |

Si è inoltre analizzato se è possibile utilizzare una temperatura di vapore pari a 700°C e bilanciare la minor temperatura aumentando la portata di vapore in ingresso (rapporto steam/coal pari a 2.3). Per aiutare lo scambio termico si è inoltre agito sull'area di scambio, infittendo le file di baionette a una distanza di 18 cm invece che 22 cm (si veda Figura 2.5). In questo modo è possibile aumentare il numero di baionette da 487 a 586.

I risultati ottenuti dalla risoluzione dei bilanci termici sono riportati in Tabella 3.15, mentre in Tabella 3.16 si riassumono quelli ricavati dalla simulazione in Aspen Plus<sup>TM</sup> del processo.

**Tabella 3.15.** Risultati ottenuti dai bilanci termici per il caso con vapore a 700°C e rapporto steam/coal pari a 2.3.

|  | Temperatura<br>700°C |
|--|----------------------|
| Calore fornito dalle baionette [Gcal/h]                  | 24.89                |
| Altezza baionette [m]                                    | 18.6                 |
| Temperatura di uscita del syngas [°C]                    | 733.3                |
| Temperatura di uscita del flue gas dalle baionette [°C]  | 860.4                |
| Range di temperatura gassificazione [°C]                 | 780 - 817            |
| Temperatura media di gassificazione [°C]                 | 808.9                |
| Duty del processo di drying e pirolisi [Gcal/h]          | 26.21                |
| Temperatura uscita flue gas dal secondo scambiatore [°C] | 681.8                |

**Tabella 3.16.** Risultati ottenuti dalla simulazione in Aspen Plus<sup>TM</sup> per il caso con vapore a 700°C e rapporto steam/coal pari a 2.3.

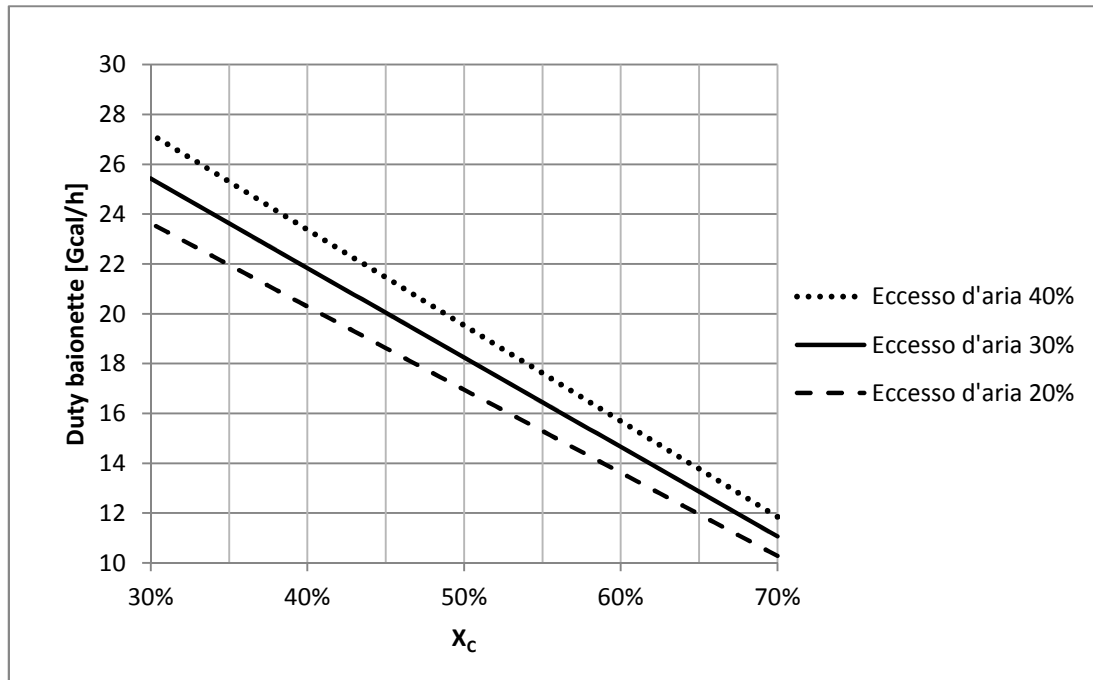
| <b>Temperatura 700°C</b>                            |                       |                   |
|---|-----------------------|-------------------|
| <b>Portata ponderale syngas , dry basis [kg/h]</b>  | 45214                 |                   |
| <b>Portata molare syngas , dry basis [kmol/h]</b>   | 2777                  |                   |
| <b>Composizione</b>                                 | <b>[% ponderale ]</b> | <b>[% molare]</b> |
| CO  | 21.01%                | 12.21%            |
| H <sub>2</sub>                                      | 5.92%                 | 47.84%            |
| CO <sub>2</sub>                                     | 39.73%                | 14.70%            |
| CH <sub>4</sub>                                     | 21.23%                | 21.54%            |
| N <sub>2</sub>                                      | 2.17%                 | 1.26%             |
| H <sub>2</sub> S                                    | 1.39%                 | 0.66%             |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                       | 8.55%                 | 1.78%             |
| <b>Portata di acqua da trattare [kg/h]</b>          | 146993                |                   |
| <b>Acqua da trattare/Syngas (dry basis) [kg/kg]</b> | 3.25                  |                   |
| <b>Conversione di C (<math>X_C</math>)</b>          | 37.98%                |                   |
| <b>Rapporto molare H<sub>2</sub>/CO</b>             | 3.92                  |                   |
| <b>Syngas yield</b>                                 | 64.59%                |                   |
| <b>Cold gas efficiency</b>                          | 48.52%                |                   |
| <b>LHV syngas. dry basis [kcal/kg]</b>              | 5611                  |                   |

I risultati evidenziati mostrano come si abbia un netto calo dell'efficienza del processo, sia in termini di resa in syngas che di *cold gas efficiency*. Data la bassa temperatura del vapore è necessaria una conversione inferiore al 40% al reattore per assicurare una portata di fumi sufficiente a sostenere termicamente la reazione e questo provoca una ridotta portata di syngas prodotto. Come conseguenza si osserva anche un elevato valore del rapporto vapore acqueo in uscita/syngas prodotto.

### 3.1.5 Effetto dell'eccesso d'aria in fornace

Un ulteriore variabile che influisce sulla potenza termica trasferita dalle baionette è l'eccesso d'aria alimentato in fornace. Il caso base considera un valore pari a 30%, mentre in questo paragrafo si analizzano gli effetti di un eccesso pari al 20% e al 40%.

L'aumento della portata d'aria comporta una maggiore portata di fumi ottenuta, nei quali però cresce la frazione di azoto presente, che ne abbassa il calore specifico. Tuttavia nel complesso si è osservato che è predominante l'effetto positivo. Come si vede dal grafico di Figura 3.9, l'aumento dell'eccesso d'aria fa sì che i fumi rilascino una maggior potenza termica durante il raffreddamento.



**Figura 3.9.** Potenza termica fornita dalle baionette al variare dell'eccesso d'aria alimentato in fornace.

Il grafico di Figura 3.9 riporta il duty disponibile a seguito di un raffreddamento da 1000°C a 850°C, al variare della conversione  $X_C$  al gassificatore.

Si riportano in Tabella 3.17 i risultati relativi alla simulazione i Aspen Plus<sup>TM</sup> dei due casi. Si può osservare come la diminuzione dell'eccesso d'aria comporti un peggioramento delle performance del processo, poiché si ha una minore resa in syngas e una minore efficienza energetica.

La conversione ottenuta è infine inferiore, poiché serve una maggior portata di solidi residui da inviare a combustione per bilanciare la diminuzione della portata di fumi provocata dal minor eccesso d'aria. La necessità di mantenere una ridotta conversione fa sì che l'altezza del reattore nella parte interessata dallo scambio sia minore rispetto al caso base (17 m invece che 18 m) in modo da garantire minori tempi di permanenza del solido.

Per quanto riguarda l'altezza delle baionette nel caso con eccesso al 40%, si è calcolato (attraverso la procedura descritta nel §2.5) un valore pari a 16.5 m. In questo caso però, come si osserva dalla Tabella 3.17, le conversioni del processo si mantengono simili al caso base. La diminuzione del volume di reazione (a parità di efficienza di processo) è da attribuire al maggiore scambio termico ottenuto, che promuove l'accelerazione delle cinetiche di *char gasification*.

**Tabella 3.17.** Risultati ottenuti dalla simulazione in Aspen Plus<sup>TM</sup> per il caso con eccesso d'aria pari al 20% e 40%.

| Eccesso d'aria 20%                           |                       |                   | Eccesso d'aria 40%    |                   |
|--|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
| Portata ponderale syngas , dry basis [kg/h]  |                       | 54956             |                       | 56465             |
| Portata molare syngas , dry basis [kmol/h]   |                       | 3367              |                       | 3464              |
| <b>Composizione</b>                          | <b>[% ponderale ]</b> | <b>[% molare]</b> | <b>[% ponderale ]</b> | <b>[% molare]</b> |
| CO   | 20.40%                | 11.89%            | 21.17%                | 12.32%            |
| H <sub>2</sub>                               | 6.17%                 | 49.95%            | 6.20%                 | 50.14%            |
| CO <sub>2</sub>                              | 45.57%                | 16.90%            | 45.50%                | 16.85%            |
| CH <sub>4</sub>                              | 17.89%                | 18.20%            | 17.43%                | 17.71%            |
| N <sub>2</sub>                               | 1.79%                 | 1.04%             | 1.74%                 | 1.01%             |
| H <sub>2</sub> S                             | 1.14%                 | 0.55%             | 1.11%                 | 0.53%             |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                | 7.04%                 | 1.47%             | 6.85%                 | 1.43%             |
| Portata di acqua da trattare [kg/h]          |                       | 119095            |                       | 118087            |
| Acqua da trattare/Syngas (dry basis) [kg/kg] |                       | 2.17              |                       | 2.09              |
| Conversione di C (X <sub>C</sub> )           |                       | 43.46%            |                       | 44.42%            |
| Rapporto molare H <sub>2</sub> /CO           |                       | 4.20              |                       | 4.07              |
| Syngas yield                                 |                       | 78.51%            |                       | 80.66%            |
| Cold gas efficiency                          |                       | 53.75%            |                       | 54.72%            |
| LHV syngas. dry basis [kcal/kg]              |                       | 5114              |                       | 5067              |

In Tabella 3.18 sono raccolti i risultati dei bilanci di energia dei due casi considerati in questo paragrafo, dove è evidente che il calore scambiato dalle baionette è maggiore se l'eccesso d'aria è al 40%.

**Tabella 3.18.** Risultati ottenuti dai bilanci termici per il caso con eccesso d'aria pari al 20% e 40%.

|  | Eccesso d'aria 20% | Eccesso d'aria 40% |
|--|--------------------|--------------------|
| Calore fornito dalle baionette [Gcal/h]                  | 18.67              | 20.25              |
| Altezza baionette [m]                                    | 17.0               | 16.5               |
| Temperatura di uscita del syngas [°C]                    | 729.3              | 733.9              |
| Temperatura di uscita del flue gas dalle baionette [°C]  | 875.2              | 880.2              |
| Range di temperatura gassificazione [°C]                 | 808 - 837          | 815 - 840          |
| Temperatura media di gassificazione [°C]                 | 822.6              | 827.8              |
| Duty del processo di drying e pirolisi [Gcal/h]          | 26.21              | 26.21              |
| Temperatura uscita flue gas dal secondo scambiatore [°C] | 664.6              | 694.9              |

### 3.1.6 Effetto della temperatura di preriscaldamento dell'aria

L'ultima variabile analizzata per quanto riguarda il processo di gassificazione indiretto è la temperatura di preriscaldamento dell'aria inviata alla fornace. Si sono effettuati due diversi studi di duty disponibile al variare della temperatura dell'aria, che è stata assunta pari a 450°C e 650°C, rispetto al caso base dove il valore è di 550°C. Tuttavia tale variabile non influisce sul calore ottenibile dal flue gas, in quanto quello che si osserva è una variazione media del 0.04% rispetto al duty del caso base. Si tratta quindi di un effetto totalmente ininfluenza ai fini dell'analisi di sensitività del processo di gassificazione.

## 3.2 Analisi energetica del processo di gassificazione indiretta

Facendo riferimento alle condizioni e ai risultati del caso base, viene qui affrontato il calcolo del coefficiente di scambio globale per lo scambiatore a baionette, in modo da verificare che il valore ottenuto sia ragionevole rispetto a quelli riportati in letteratura per scambiatori flue gas – vapore acqueo. Si noti infatti che il fluido esterno allo scambiatore dal punto di vista dello scambio termico può essere assunto come una corrente di vapore, dato il largo eccesso del reagente.

Successivamente si utilizzano le tecniche della *Pinch Technology Analysis* al fine di identificare la rete di scambiatori rigenerativi che ottimizza i consumi energetici dell'impianto.

### 3.2.1 Calcolo del coefficiente di scambio globale nelle baionette

Il coefficiente di scambio globale deve tenere in considerazione tutte le resistenze presenti nel sistema, ovvero il trasporto per convezione che riguarda il flue gas in movimento all'interno delle baionette e il syngas nella parte esterna di reazione, nonché la conduzione attraverso le pareti dello scambiatore, e infine l'irraggiamento tra la parete del tubo interno e quella del tubo esterno e tra quest'ultima parete e il solido reagente.

La procedura seguita per il calcolo del coefficiente globale di scambio considera la sommatoria delle resistenze in serie, ovvero (Coulson et al., 1999):

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_1} + \frac{s_1}{k_1} + \frac{1}{h_{2,eff}} + \frac{1}{h_{3,eff}} + \frac{s_2}{k_2} + \frac{1}{h_{4,eff}} \quad (3.3)$$

in cui si ha:

|             |                                   |   |
|-------------|-----------------------------------|---|
| $U$         | $[\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}]$ | coefficiente globale di scambio termico;  |
| $s_1, s_2$  | $[\text{m}]$                      | spessore del tubo centrale e del tubo di shell;                                       |
| $k_1, k_2$  | $[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$ | conduttività termica del tubo centrale e del tubo di shell;                           |
| $h_1$       | $[\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}]$ | coefficiente di trasporto di energia nel lato interno della parete del tubo centrale; |
| $c$         | $[\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}]$ | coefficiente di trasporto di energia nel lato esterno della parete del tubo centrale; |
| $h_{3,eff}$ | $[\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}]$ | coefficiente di trasporto di energia nel lato interno della parete dello shell;       |
| $h_{4,eff}$ | $[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$ | coefficiente di trasporto di energia nella zona di reazione esterna.                  |

I termini  $h_{2,eff}$ ,  $h_{3,eff}$  e  $h_{4,eff}$  sono coefficienti di scambio efficaci, che devono tenere conto sia dello scambio convettivo sia dello scambio per irraggiamento, i quali agiscono in parallelo.

La formula utilizzata è quindi:

$$h_{i,eff} = h_i + h_R \quad (3.4)$$

dove il simbolo  $h_i$   $[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$  indica il coefficiente di trasporto di calore tramite convezione mentre  $h_R$   $[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$  quello tramite irraggiamento; il pedice  $i$  indica la zona d'interesse, rispettivamente 2 e 3 per la sezione anulare della baionetta, 4 per la parte esterna. La formulazione del coefficiente  $h_R$  varia a seconda della parte di scambiatore esaminata, ovvero sezione anulare ( $h_{R,A}$ ) o parte esterna di reazione ( $h_{R,O}$ ). Le espressioni utilizzate sono le seguenti (Coulson et al., 1999):

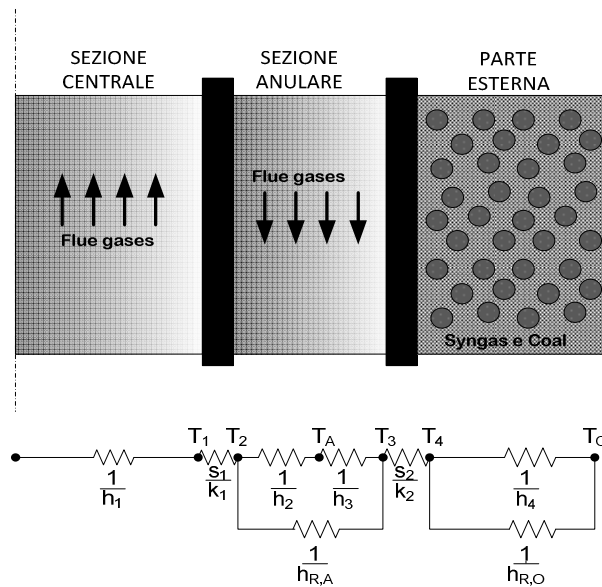
$$h_{R,A} = \sigma \cdot \varepsilon \cdot F_{2,3} \cdot (T_2 + T_3) (T_2^2 + T_3^2) \quad (3.5)$$

$$h_{R,O} = \sigma \cdot \varepsilon \cdot F_{4,O} \cdot (T_4 + T_O) (T_4^2 + T_O^2) \quad (3.5)$$

in cui  $\sigma$   $[\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}]$  rappresenta la costante di Boltzmann ( $5.6688 \times 10^{-8}$ ),  $\varepsilon$  [-] l' emissività superficiale, calcolata in entrambi i casi secondo l'equazione (2.31), mentre  $F$  [-] è un fattore di forma, assunto pari a 1.

Si rappresenta schematicamente in Figura 3.10 la sequenza di resistenze che interessano lo scambio termico attraverso le baionette.

È quindi possibile determinare per ognuna delle 12 celle presenti nel modello il coefficiente  $U$  e mediando aritmeticamente i vari valori si ottiene una stima dl coefficiente globale di scambio del sistema in esame.



**Figura 3.10.** Sequenza di resistenze che interessano lo scambio termico attraverso le baionette.

Si è così calcolato che nel caso base il valore medio aritmetico nelle baionette è  $104.6 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ . Poiché dati di letteratura ([www.engineeringpage.com](http://www.engineeringpage.com)) indicano che l'intervallo di variabilità per scambiatori con flue gas nel lato caldo e vapore nel lato freddo va da  $30$  a  $100 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ , si conclude che il valore trovato è ragionevole.

Per quanto riguarda i valori del coefficiente  $U$  relativo agli altri casi simulati descritti nel §3.1, i risultati ottenuti sono molto simili al caso base.

### 3.2.2 Pinch Technology Analysis

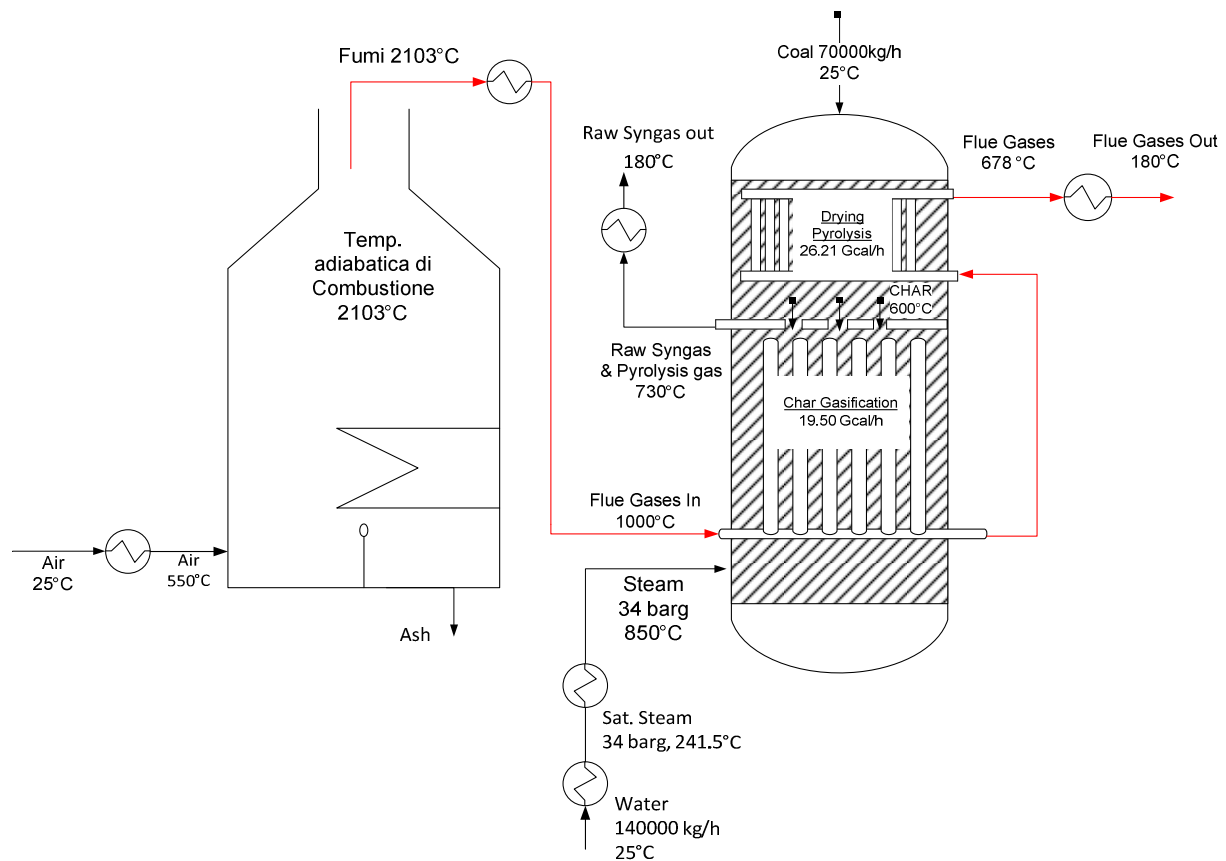
Si presentano ora i risultati dell'analisi energetica del processo di gassificazione (relativi al caso base) attraverso il metodo della *Pinch Technology Analysis* (PTA), grazie alla quale viene minimizzato il consumo energetico globale con l'impiego di scambiatori rigenerativi.

La PTA inizia con un inventario delle correnti calde e fredde presenti nel processo, ovvero streams che devono essere rispettivamente raffreddate o scaldate, associando ad ognuna di esse il relativo carico termico. Successivamente si definisce una differenza minima di temperatura ( $\Delta T_{min}$ ) tra due lati degli scambiatori rigenerativi, utile per costruire le curve composite (*composite curves*): si tratta di un diagramma  $T-H$  (temperatura-portata di entalpia) dove si può rappresentare con una singola curva lo scambio termico nelle correnti calde e quello nelle correnti fredde, andando a considerare in ascissa i calori cumulati di portata di entalpia e in ordinata gli intervalli di temperatura. In questo diagramma le due curve vengono shiftate ognuna di una quantità pari a  $\Delta T_{min} / 2$  al fine di trovare la temperatura di *pinch*, che rappresenta la

posizione dove la differenza tra le due curve è pari al valore  $\Delta T_{min}$ ; tale temperatura divide il problema in due regioni. rispettivamente sopra o sotto il punto di pinch. È possibile definire il minimo numero di scambiatori e costruire la rete di scambiatori rigenerativi tenendo presente le tre regole di tale analisi:

- non va trasferito calore tra correnti sopra e sotto il pinch;
- non vanno usate utilities fredde sopra il pinch;
- non vanno usate calde sotto il pinch.

Per quanto riguarda il processo di gassificazione in esame il numero di scambi termici richiesti è rappresentato in Figura 3.11.



**Figura 3.11.** Rappresentazione degli scambi termici nel processo di gassificazione indiretta per l'analisi energetica; risultati relativi al caso base.

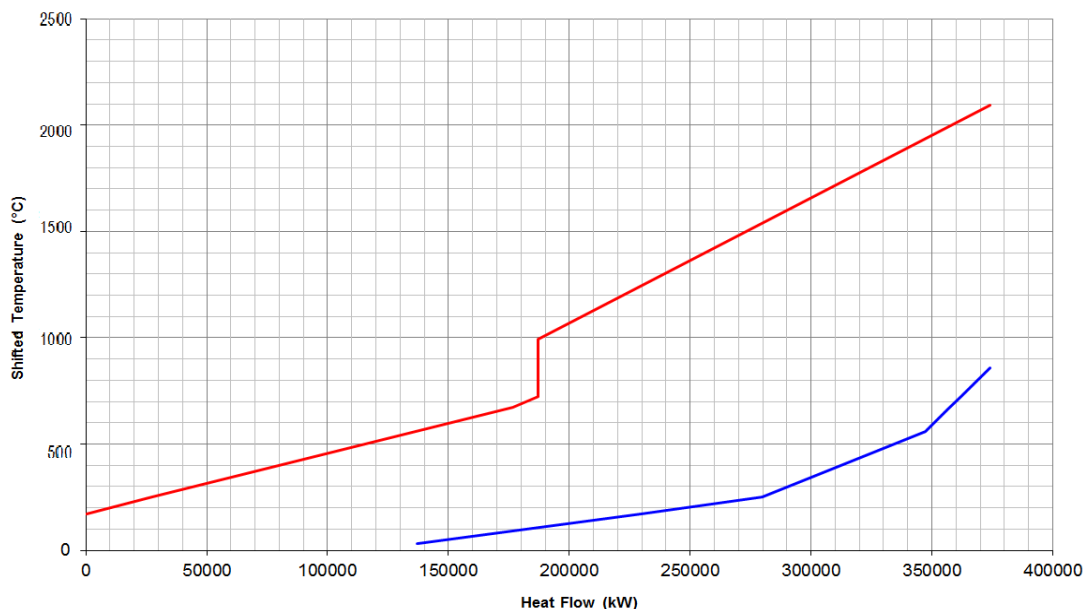
Si riportano nella Tabella 3.19 i valori dei carichi termici di ogni scambiatore relativi al caso base, come ricavati dalla simulazione in Aspen Plus<sup>TM</sup>; è inoltre riportato l'elenco delle correnti interessate, suddivise in calde e fredde, avendo assunto un  $\Delta T_{min}$  di 15°C.



**Tabella 3.19.** *Classificazione delle correnti del processo di gassificazione indiretta per l'analisi energetica.*

| Nome Stream | Descrizione                       | Tipo | Supply Temperature | Target Temperature | Heat Duty |
|-------------|-----------------------------------|------|--------------------|--------------------|-----------|
|             |                                   |      | °C                 | °C                 | MW        |
| AIR         | Preriscaldamento aria             | COLD | 25                 | 550                | 68.58     |
| WATER       | Produzione di vapore a 34 barg    | COLD | 25                 | 242                | 114.20    |
| SAT. STEAM  | Surriscaldamento vapore a 34 barg | COLD | 242                | 850                | 54.25     |
| RAW SYNGAS  | Raffreddamento gas di sintesi     | HOT  | 730                | 180                | 114.21    |
| FLUE GASES  | Raffreddamento flue gas           | HOT  | 678                | 180                | 72.94     |
| FUMI        | Raffreddamento fumi               | HOT  | 2103               | 1000               | 187.03    |

Si osservi l'alta temperatura raggiunta dai fumi (2103°C) considerando una combustione adiabatica in fornace: il calore sviluppato durante la combustione deve essere asportato mediante la produzione di vapore ad alta pressione (34 barg), che viene inviato al processo di gassificazione. Per quanto riguarda la temperatura alla quale vengono raffreddati i fumi e il syngas si è stabilito che deve essere pari ad almeno 180°C per evitare una condensazione eccessiva di gas acidi presenti che provocherebbe fenomeni rilevanti corrosivi nelle apparecchiature presenti.



**Figura 3.12** *Shifted composite curves per il caso base del processo di gassificazione indiretta.*

In Figura 3.12 si riporta il grafico delle *shifted composite curves* per il processo analizzato, dal quale si può osservare che non esiste il punto di pinch di questo processo, e ciò è dovuto

all'elevata temperatura che caratterizza i fumi. È inoltre presente un surplus di calore di circa 137 MW che deve essere rimosso, perciò il sistema sia termicamente autosufficiente.

Il passo finale dell'analisi energetica è definire la rete di scambiatori rigenerativi: a tale scopo è utile rappresentare gli scambi termici in un diagramma definito *Grid Diagram*, del tipo di quello in Figura 3.13, nel quale per ogni corrente presente lo scambio termico viene rappresentato attraverso vettori, evidenziando la temperatura iniziale (*supply*) e la temperatura finale (*target*), entrambe shiftate di  $\Delta T_{min} / 2$ . Grazie a tale rappresentazione è possibile delineare gli scambi rigenerativi possibili e il duty termico che li rappresenta. Prima di definire la rete di scambiatori va ricordato che per motivi di sicurezza è bene non prevedere alcuno scambio rigenerativo tra aria e syngas.

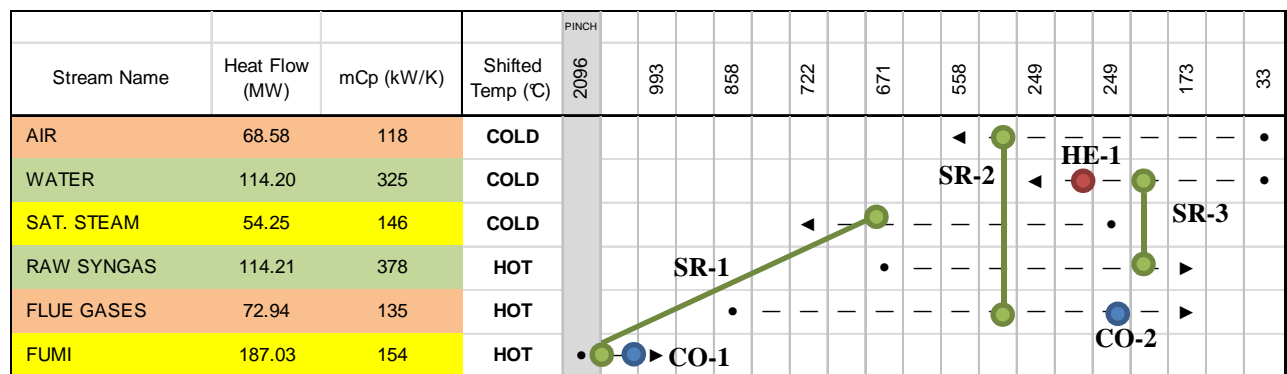


Figura 3.13. Grid diagram per caso base del processo di gassificazione indiretta.

In Figura 3.13 i cerchi collegati una linea retta rappresentano gli scambi rigenerativi possibili, mentre i cerchi isolati rappresentano heater o cooler. In particolare in questo caso è possibile inserire tre scambiatori di tipo rigenerativo:

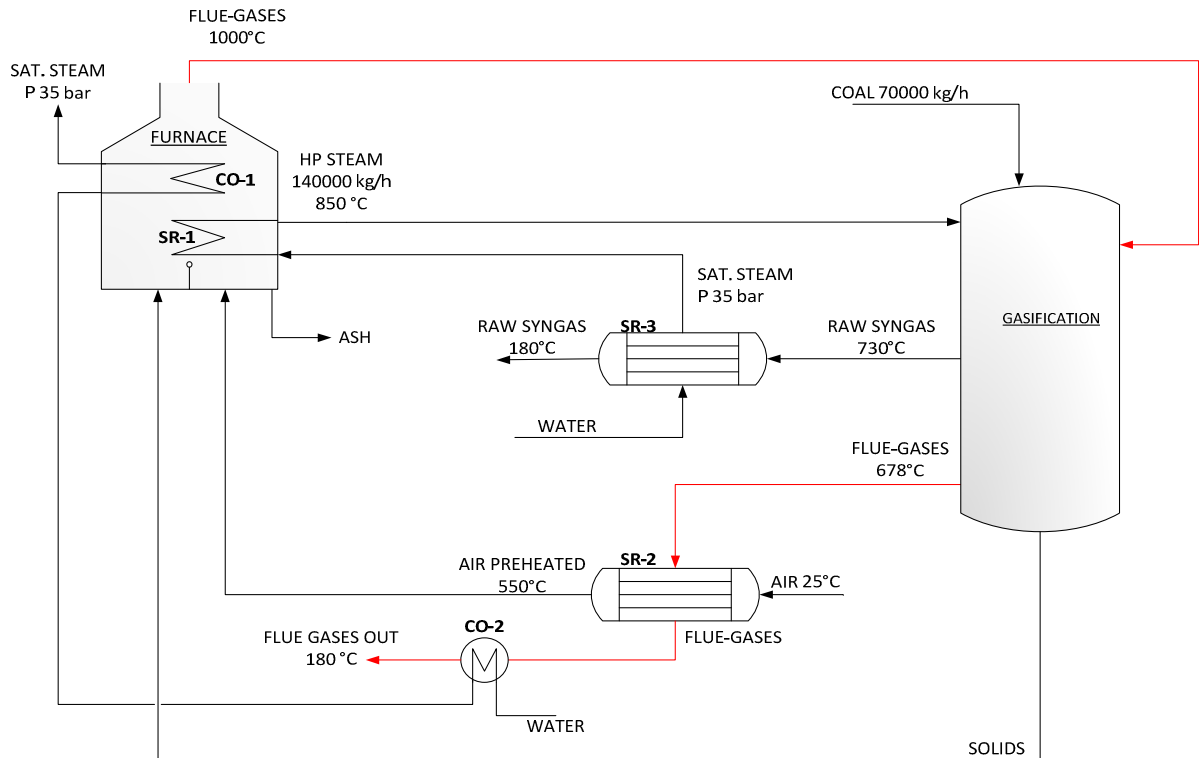
- SR-1: 54.25 MW;
- SR-2: 68.58 MW;
- SR-3: 114.21 MW;

e tre scambiatori semplici, due dei quali per raffreddare i gas mentre il terzo per vaporizzare la corrente WATER. Il rispettivo carico termico è:

- CO-1: -132.8 MW;
- CO-2: -4.36 MW;
- HE-1: 16 kW.

Si osservi come dalla somma algebrica dei duties di questi ultimi tre scambiatori il risultato che si ottiene è -137 MW, pari al calore che deve essere smaltito nel processo.

Si rappresenta in Figura 3.14 la rete di scambiatori identificata.



**Figura 3.14.** Rete di scambiatori per il processo di gassificazione relativo al caso base.

In Figura 3.14 si può osservare come non sia presente lo scambiatore denominato precedentemente HE-3. Si è preferito aumentare il carico termico dello scambiatore SR-1 al fine di eliminare un'apparecchiatura. Il calore di surplus del processo è stato impiegato per produrre vapore ad alta pressione (HP *steam*, a 34 barg) ottenendone una portata di 168134 kg/h.

La metodologia seguita e la rete di scambiatori individuata è applicabile ad ognuno dei casi considerati nel §3.1, da cui risulta che ogni configurazione studiata è termicamente autosufficiente, anche se con differenti valori di potenza termica da smaltire. In tutti i casi si propone di sfruttare tale calore per produrre vapore saturo ad alta pressione (34 barg).

Si riportano di seguito i confronti delle analisi energetiche dei processi, considerando l'effetto delle principali variabili:

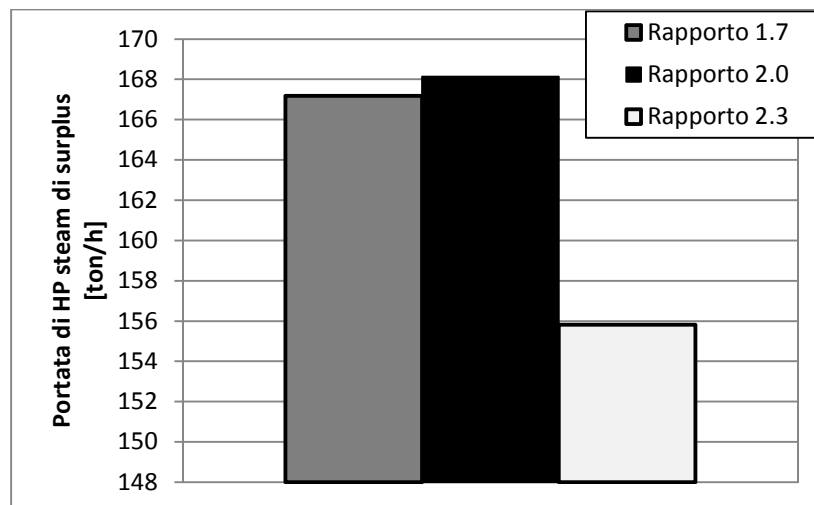
- rapporto steam/coal;
- temperatura del vapore;
- eccesso d'aria.

Per prima cosa si presentano in Tabella 3.20 i duties relativi ai vari scambiatori presenti nei processi che differiscono per il rapporto ponderale steam/coal. Viene inoltre indicata l'energia da rimuovere che caratterizza ognuno di essi.

**Tabella 3.20.** *Inventario dei carichi termici al variare del rapporto steam/coal.*

|                                |                                   |      | 1.7           | 2.0<br>(caso base) | 2.3           |
|--------------------------------|-----------------------------------|------|---------------|--------------------|---------------|
| Nome Stream                    | Descrizione                       | Tipo | Heat Duty     | Heat Duty          | Heat Duty     |
|                                |                                   |      | MW            | MW                 | MW            |
| AIR                            | Preriscaldamento aria             | COLD | 66.99         | 68.58              | 67.15         |
| WATER                          | Produzione di vapore a 34 barg    | COLD | 97.07         | 114.20             | 131.33        |
| SAT. STEAM                     | Surriscaldamento vapore a 34 barg | COLD | 46.11         | 54.25              | 62.38         |
| RAW SYNGAS                     | Raffreddamento gas di sintesi     | HOT  | 93.10         | 114.21             | 133.84        |
| FLUE GASES                     | Raffreddamento flue gas           | HOT  | 70.79         | 72.94              | 71.02         |
| FUMI                           | Raffreddamento fumi               | HOT  | 182.63        | 187.03             | 183.09        |
| <b>Energia di surplus [MW]</b> |                                   |      | <b>136.36</b> | <b>137.15</b>      | <b>127.09</b> |

L'istogramma di Figura 3.15 confronta la portata di vapore ad alta pressione ottenibile nei tre casi, secondo i risultati derivanti dall'analisi PTA.

**Figura 3.15.** *Produzione di vapore di surplus al variare del rapporto steam/coal in ingresso al gassificatore.*

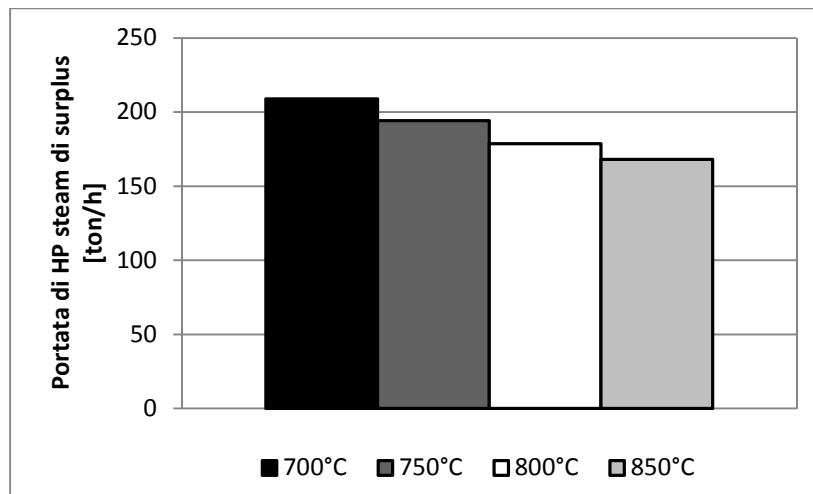
I valori dei casi 1.7 e 2.0 sono molto simili, anche se nel primo è richiesta un'inferiore potenza termica per produzione di vapore per la gassificazione. Si osservi però che la temperatura di uscita del syngas è minore nel primo caso (719.0°C contro 729.5°C, rispettivamente da Tabella 3.12 e 3.4) e quindi il calore ricavabile dal suo raffreddamento è inferiore, come riportato in Tabella 3.20.

Quando si opera con rapporto 2.3 è richiesta un'elevata potenza termica per la generazione del vapore di processo, rendendo quest'ultimo caso il meno vantaggioso dal punto di vista dei consumi energetici.

**Tabella 3.21.** *Inventario dei carichi termici al variare della temperatura del vapore inviato al gassificatore.*

|                                |                                   |      | 700°C         | 750°C         | 800°C         | 850°C<br>(caso base) |
|--------------------------------|-----------------------------------|------|---------------|---------------|---------------|----------------------|
| Nome Stream                    | Descrizione                       | Tipo | Heat Duty     | Heat Duty     | Heat Duty     | Heat Duty            |
|                                |                                   |      | MW            | MW            | MW            | MW                   |
| AIR                            | Preriscaldamento aria             | COLD | 74.59         | 71.60         | 69.49         | 68.58                |
| WATER                          | Produzione di vapore a 34 barg    | COLD | 131.32        | 114.20        | 114.20        | 114.20               |
| SAT. STEAM                     | Surriscaldamento vapore a 34 barg | COLD | 46.45         | 44.95         | 49.57         | 54.25                |
| RAW SYNGAS                     | Raffreddamento gas di sintesi     | HOT  | 139.62        | 117.14        | 115.34        | 114.21               |
| FLUE GASES                     | Raffreddamento flue gas           | HOT  | 79.44         | 76.52         | 74.01         | 72.94                |
| FUMI                           | Raffreddamento fumi               | HOT  | 203.66        | 195.40        | 189.54        | 187.03               |
| <b>Energia di surplus [MW]</b> |                                   |      | <b>170.35</b> | <b>158.30</b> | <b>145.64</b> | <b>137.15</b>        |

In Tabella 3.21 sono indicati i carichi termici relativi ai processi che differiscono per la temperatura con cui il syngas è inviato a gassificazione, mentre la Figura 3.16 confronta le diverse portate di vapore di surplus prodotto al variare della temperatura del vapore alimentato.



**Figura 3.16.** *Produzione di vapore di surplus al variare della temperatura del vapore inviato a gassificazione.*

Si osserva come la diminuzione di temperatura comporti un risparmio non indifferente dal punto di vista della spesa energetica del processo; la portata di vapore ad alta pressione ricavabile

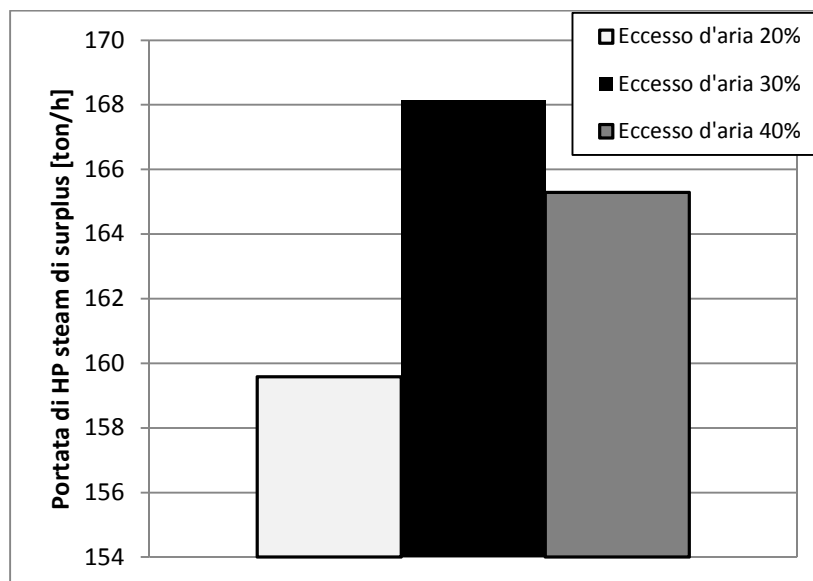
aumenta di anche il 20% al diminuire della temperatura del vapore inviato al gassificatore, da 850°C a 700°C.

Infine in Tabella 3.22 si presentano i dati relativi ai vari scambiatori presenti nei casi con diverso eccesso d'aria in fornace, indicando per ognuno l'energia da smaltire.

**Tabella 3.22.** *Inventario dei carichi termici al variare dell'eccesso d'aria in fornace.*

|                                |                                   |      | 20%           | 30%<br>(caso base) | 40%           |
|--------------------------------|-----------------------------------|------|---------------|--------------------|---------------|
| Nome Stream                    | Descrizione                       | Tipo | Heat Duty     | Heat Duty          | Heat Duty     |
|                                |                                   |      | MW            | MW                 | MW            |
| AIR                            | Preriscaldamento aria             | COLD | 62.86         | 68.58              | 72.10         |
| WATER                          | Produzione di vapore a 34 barg    | COLD | 114.20        | 114.20             | 114.20        |
| SAT. STEAM                     | Surriscaldamento vapore a 34 barg | COLD | 54.25         | 54.25              | 54.25         |
| RAW SYNGAS                     | Raffreddamento gas di sintesi     | HOT  | 114.21        | 114.21             | 113.92        |
| FLUE GASES                     | Raffreddamento flue gas           | HOT  | 64.90         | 72.94              | 78.49         |
| FUMI                           | Raffreddamento fumi               | HOT  | 182.36        | 187.03             | 182.96        |
| <b>Energia di surplus [MW]</b> |                                   |      | <b>130.18</b> | <b>137.15</b>      | <b>134.82</b> |

In Figura 3.17 vengono confrontate le diverse portate di vapore ottenute al variare dell'eccesso d'aria alimentato in fornace.



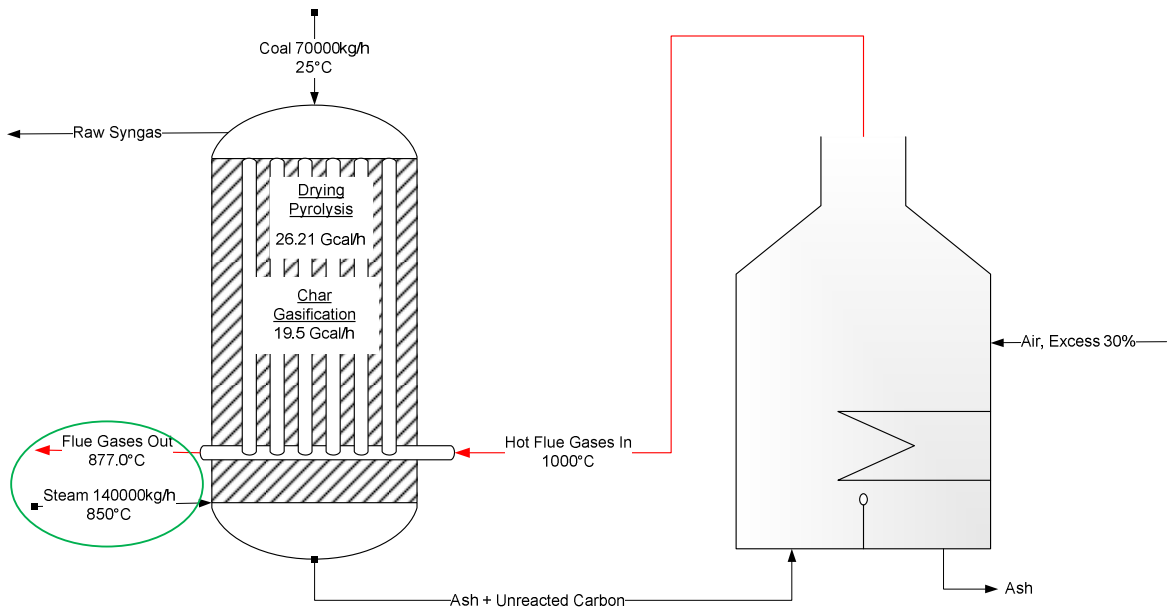
**Figura 3.17.** *Produzione di vapore di surplus al variare dell'eccesso d'aria inviato in fornace.*

Dal grafico si può osservare come un eccesso pari al 30% sia più vantaggioso dal punto di vista energetico. Usando un eccesso del 20% il calore da rimuovere è minore rispetto agli altri due casi poiché la portata di fumi è minore e quindi minore è il calore ceduto dal loro raffreddamento. Il caso con eccesso d'aria al 40% presenta un consumo di energia maggiore per preriscaldare l'aria, ed una temperatura adiabatica di combustione inferiore rispetto al caso base (2035°C invece che 2103°C), fattori che complessivamente diminuiscono l'energia sfruttabile per la produzione di vapore.

### 3.3 Drying e pirolisi: alternative di processo

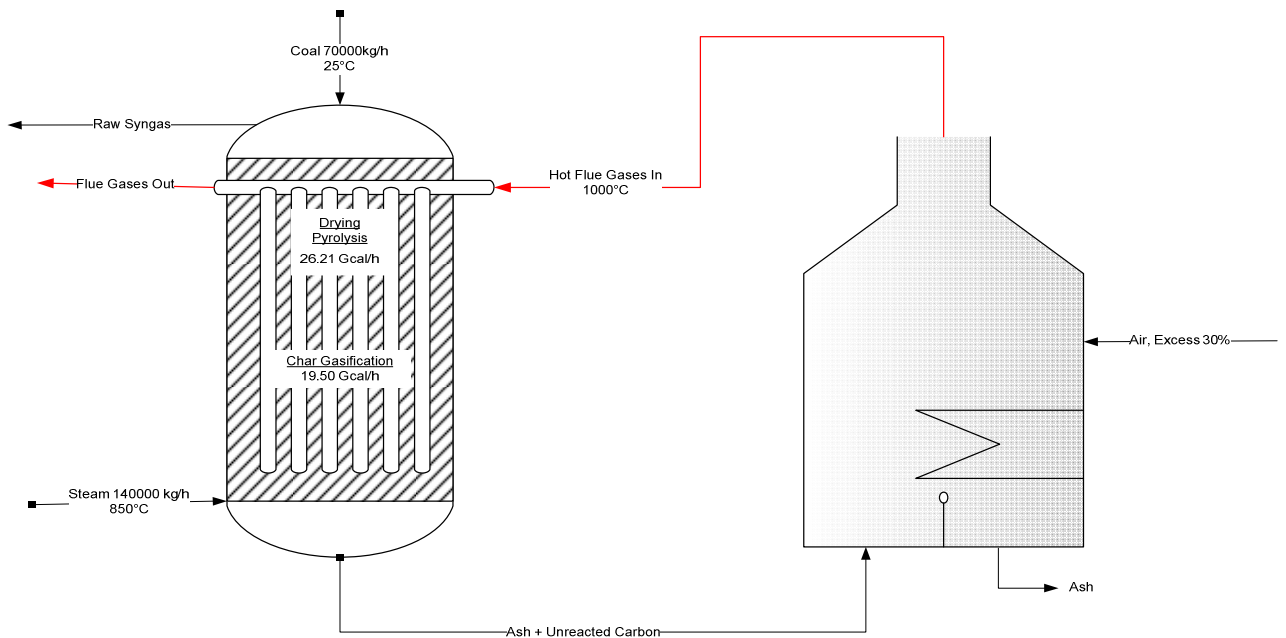
Uno dei maggiori problemi riscontrati nella simulazione del processo di gassificazione è il forte raffreddamento che subisce il syngas risalendo nella parte superiore del reattore in seguito alla cessione del calore necessario a drying e pirolisi, qualora non venga impiegato il secondo scambiatore (quello alloggiato in testa). Dal momento che l'abbassamento delle temperature del syngas favorisce la formazione di tar, è risultato vantaggioso fornire il calore di pirolisi non attraverso il syngas ma attraverso un vettore termico esterno.

Un'idea alternativa all'inserimento di un secondo scambiatore può essere l'aumento dell'altezza delle baionette, in modo che i flue gases forniscano calore anche nella sezione superiore del reattore, come evidenziato dallo schema di Figura 3.18. Il problema principale di tale alternativa è che l'uscita dei flue gases coincide con l'entrata del vapore dal fondo del reattore: dai risultati del caso base precedentemente descritto si ha che i fumi escono dalle baionette a una temperatura di 877.0°C mentre il vapore entra ad una temperatura di 850°C. Se si aumenta il carico termico fornito dai fumi, la temperatura di uscita di questi dovrebbe essere inferiore, ma l'ingresso del vapore nelle condizioni attuali rende termodinamicamente impossibile spingersi al di sotto di 850°C. Una soluzione potrebbe essere quella di aumentare la portata dei fumi, ma questo costringerebbe il gassificatore a lavorare a conversione più basse, per garantire una portata di combustibili solidi adeguata. Per le motivazioni descritte, lo schema proposto in Figura 3.18 risulta quindi impraticabile.



**Figura 3.18.** *Alternative per lo scambio termico nella sezione di drying e pirolisi: allungamento delle baionette.*

Una seconda possibilità può essere invertire il cammino dei flue gases all'interno dei tubi, in modo che la sezione di uscita non coincida con l'ingresso del vapore a 850°C ma con l'entrata dei reagenti freddi, come rappresentato in Figura 3.19.

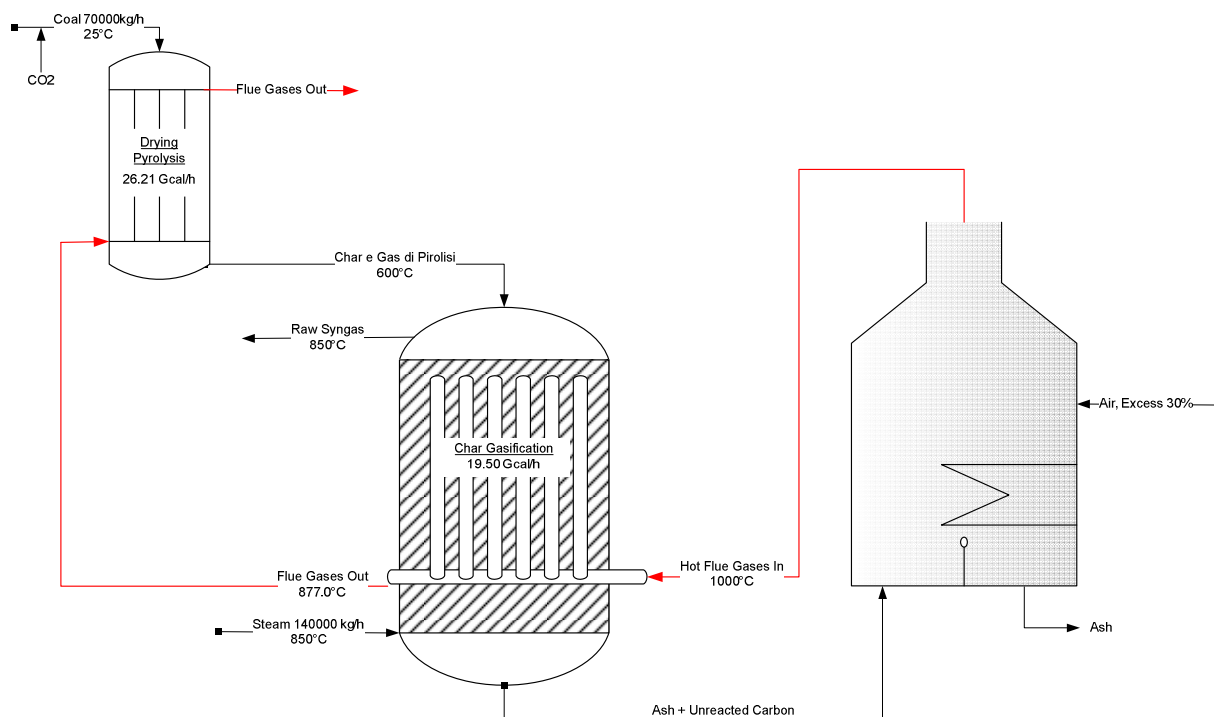


**Figura 3.19.** *Alternative per lo scambio termico nella sezione di drying e pirolisi: utilizzo di tubi sospesi.*



In questo caso lo scambiatore è costituito da una sorta di tubi sospesi: il flue gas entra ed esce da tubi posti alla sommità del reattore permettendo così ai fumi di uscire a temperature minori di 850°C.

Una terza alternativa interessante prevede di effettuare gli step di drying e pirolisi in un'unità separata sfruttando sempre i fumi in uscita dalle baionette come mezzo riscaldante, ma posizionando lo scambiatore esternamente al gassificatore, come rappresentato in Figura 3.20.



**Figura 3.20.** Alternative per lo scambio termico nella sezione di drying e pirolisi: unità separata.

In questo caso il reattore di pirolisi sarebbe assimilabile ad uno scambiatore a fascio tubiero, dove scorre il flue gas uscente dalle baionette nel lato interno tubi, mentre nella parte esterna c'è carbone solido. Questo percorre lo scambiatore riscaldandosi e reagendo, ottenendo così gas di pirolisi e char come prodotto di fondo.

L'iniezione di una corrente di CO<sub>2</sub>, mostrata in Figura 3.20, serve per permettere il trasporto pneumatico del solido. Attraverso dati di letteratura (Rhodes, 2004) si ricava che la velocità del gas in caso di trasporto pneumatico denso (ovvero con frazione volumetrica di solido superiore al 30%) deve essere compresa fra 1 e 5 m/s. Se si considera di utilizzare un condotto di diametro pari a 2.5 m, la portata volumetrica varia in un range compreso tra 4.9 e 24.5 m<sup>3</sup>/s. Assumendo che l'anidride carbonica sia a una temperatura di 100°C e pressione 34 barg, si ottiene che la

portata ponderale di CO<sub>2</sub> rapportata a quella di carbone in ingresso varia tra 0.4% e 2.2%, quantità trascurabile ai fini della composizione del prodotto finale.

Nel seguente studio si è comunque preferito considerare che il secondo scambiatore sia situato all'interno del gassificatore stesso, in modo da abbassare i costi di realizzazione dell'apparecchiatura. L'uscita del syngas viene posizionata in modo tale che non passi nella zona di pirolisi (si veda Figura 2.1) al fine di favorire lo scambio termico indiretto in questa seconda zona e di non raffreddare il syngas prodotto.

# Capitolo 4

## Metanazione del syngas

Il *gas naturale* è un combustibile gassoso formato essenzialmente da metano (85% vol.). Tale gas viene definito *sintetico* (*synthetic natural gas*, SNG) quando è ottenuto a partire da altri combustibili, tipicamente carbone o biomassa, i quali vengono inizialmente convertiti in syngas attraverso il processo di gassificazione, a cui segue una sezione di purificazione del gas e successiva metanazione.

In questo Capitolo vengono discusse le principali tipologie di reattori realizzate e quelle attualmente in fase di studio, analizzando la possibilità di condurre tale reazione in un reattore di tipo monolita.

### 4.1 Diffusione del Gas Naturale: vantaggi e svantaggi

Il gas naturale nel 2011 costituiva la terza fonte energetica mondiale, con una quota del 24%, preceduto dal petrolio, con uno share del 33%, e dal carbone con il 30% (*BP Statistical Review of World Energy*, 2012). Il suo consumo è salito del 2.2% rispetto al 2010 ed è previsto un tasso di crescita dell'1.4% annuo dal 2007 al 2035 ([www.assofinance.eu](http://www.assofinance.eu)).

Gli aspetti che favoriscono tale interesse per il gas naturale posso essere riassunti in tre "A", come affermato da Kunh e Umbach (2012):

- accettabilità (*Acceptable*);
- convenienza (*Affordable*);
- abbondanza (*Abundant*).

Il gas naturale costituisce una fonte *accettabile* grazie alle minori emissioni che ne derivano dalla combustione, inferiori a quelle ottenute da combustibili petroliferi e carbone (si veda Figura 1.2).

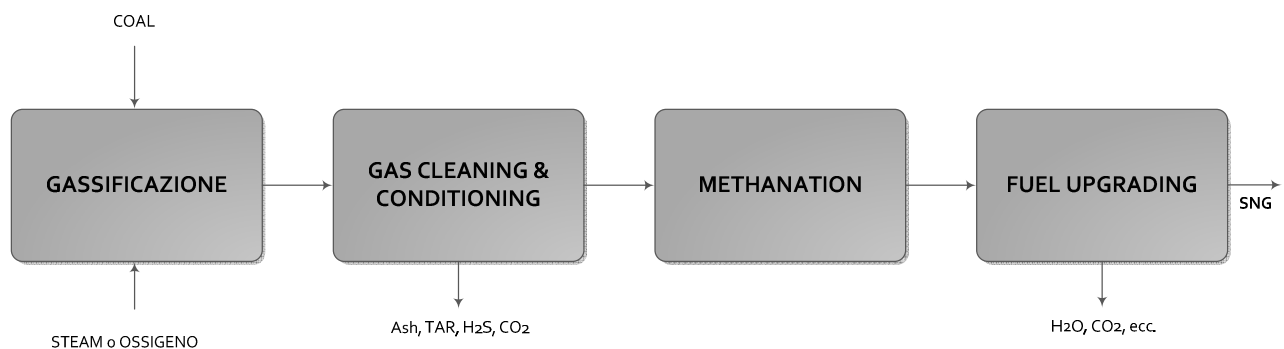
La *convenienza* della produzione di gas naturale è dovuta alla non necessità di predisporre nuove infrastrutture per il suo sfruttamento e trasporto, in quanto il gas naturale sintetico può essere inviato alle pipeline già esistenti, al contrario dei combustibili liquidi ricavati sinteticamente dal processo Fischer-Tropsch, i quali non sono esattamente simili ai corrispettivi derivati da petrolio ([www.syngasrefiner.com/sng](http://www.syngasrefiner.com/sng)).

L'abbondanza è da attribuire al fatto che è possibile ricavarlo a partire da molti fonti, quali carbone e biomassa, o da materie prime particolari, come argille, da cui si ricava lo *shale gas*, che ha riscontrato molto interesse negli Stati Uniti negli ultimi decenni. Si tratta di gas intrappolato in rocce argillose a profondità comprese tra 2000 e 4000 metri. La differenza rispetto al *natural gas* convenzionale consiste nella diversa estrazione: i giacimenti tradizionali sono costituiti da rocce porose e permeabili, mentre le argille in cui si trova lo *shale gas* sono sì porose (e quindi ricche di gas), ma poco permeabili. Contrariamente al gas convenzionale, dunque, una volta perforate, queste rocce non lasciano fluire il gas in superficie; per promuovere la sua risalita occorre adottare tecniche specifiche quali la fratturazione idraulica, ossia l'iniezione di un fluido ad alta pressione, per provocare nuove microfessure nella roccia e creare una via di fuga per il gas (Gascoyne e Aik, 2011).

Gli svantaggi che la produzione di gas naturale sintetico comporta sono di tipo tecnologico, a causa della forte esotermicità della reazione, come discusso nel §4.2.

## 4.2 Caratteristiche del processo di metanazione

L'ottenimento di SNG a partire da carbone (CTG, *coal to gas*) si compone di quattro principali steps, rappresentati in Figura 4.1.



**Figura 4.1.** Schema a blocchi generale per un processo *Coal to SNG* (adattato da Kopyscinski, 2010a).

Il primo passaggio prevede la conversione del solido in syngas tramite gassificazione. Come descritto nel Capitolo 1, esistono due principali possibilità per condurre la reazione di gassificazione: diretta (con utilizzo di ossigeno o aria) o indiretta (tramite vapore). La seconda opzione è preferibile nel caso in cui il syngas debba essere inviato a metanazione, dal momento che l'invio di vapore incrementa il rapporto  $H_2/CO$  ottenibile e ciò è favorevole nelle reazioni di

produzione del metano (Karellas e al., 2012). Anche la maggior quantità di  $\text{CH}_4$  presente nel syngas aumenta le rese nel processo di metanazione (Van der Meijden, 2010), inoltre nella gassificazione diretta la concentrazione di  $\text{CO}_2$  in uscita è maggiore rispetto al processo indiretto, facendo aumentare i costi di separazione.

Il passo successivo consiste nella rimozione dal gas di sintesi di tar, particolato, e composti a base di zolfo e cloro, che avvelenerebbero il catalizzatore delle metanazione; in aggiunta vengono inoltre eliminati i gas acidi e parte delle  $\text{CO}_2$  presente. Il gas conditionig prevede di aggiustare il rapporto  $\text{H}_2/\text{CO}$  ad un valore pari almeno a 3 attraverso la reazione di *water gas shift* (Kopyscinski, 2010a).

Nel reattore di metanazione avvengono le seguenti reazioni:



catalizzate da nickel e altri metalli, quali Ru, Rh, Pt, Fe, Co (Kopyscinski e al., 2010). I catalizzatori più diffusi sono a base di Ni supportato da allumina, e sono attivi in un range di temperature comprese tra 513 K (240°C) e 738 K (510°C).

Dalla combinazione di (4.1) e (4.2) si ottiene:



Si è però dimostrato che in presenza di CO, la reazione di metanazione della  $\text{CO}_2$  non è così rilevante (Kopyscinski e al., 2010).

Le reazioni (4.1), (4.2) e (4.3) sono esotermiche, con valori di entalpia  $\Delta H_R^0$  pari rispettivamente a -247, -41 e -165 kJ/kmol. La forte esotermicità della reazione di metanazione della CO costituisce il principale punto di debolezza di questo processo, ed il controllo termico è di fondamentale importanza per impedire la distruzione del catalizzatore e reazioni fuggitive, come discusso nel §4.3.

Lo step finale consiste nel portare il gas naturale prodotto in specifica, soprattutto per quanto riguarda il contenuto di CO, il potere calorifico superiore (HHV) e l'indice di Wobbe, definito come:

$$\text{Wobbe index} = \frac{\text{HHV}}{\sqrt{\text{specific gravity}}} \quad (4.4)$$

L'indice di Wobbe rappresenta la quantità di energia resa disponibile dal processo di combustione, infatti a parità di indice di Wobbe due gas, anche se con diversa composizione,

rilasciano la stessa potenza termica. Si riportano in Tabella 4.1 le principali specifiche richieste al gas naturale sintetico.

**Tabella 4.1.** *Specifiche richieste al SNG.*

| <b>Proprietà</b>                      | <b>Range</b> |
|---------------------------------------|--------------|
| Contenuto di CO [% molare]            | 0.1 - 0.5 %  |
| HHV [MJ/Nm <sup>3</sup> ]             | 32.6 – 38.7  |
| Indice di Wobbe [MJ/Nm <sup>3</sup> ] | 43.4 – 44.4  |

### 4.3 Processi Coal-to-SNG

La produzione di gas naturale a partire da carbone vide il suo principale sviluppo a seguito della crisi energetica degli anni 1970s. Gli Stati Uniti furono i principali autori di studi e sviluppi di processi di produzione di SNG a partire da carbone e lignina, atti a diminuire il grado di dipendenza dal petrolio di importazione e di diversificare le fonti primarie di energia.

Il principale ostacolo tecnologico è costituito dal controllo termico delle reazioni presenti. Le tecnologie sviluppate e studiate negli anni possono essere suddivise in 4 principali gruppi (Sudiro, 2010):

- riciclo di gas caldi;
- multi-stage quenching;
- reattori isotermi;
- reattori a letto fluidizzato.

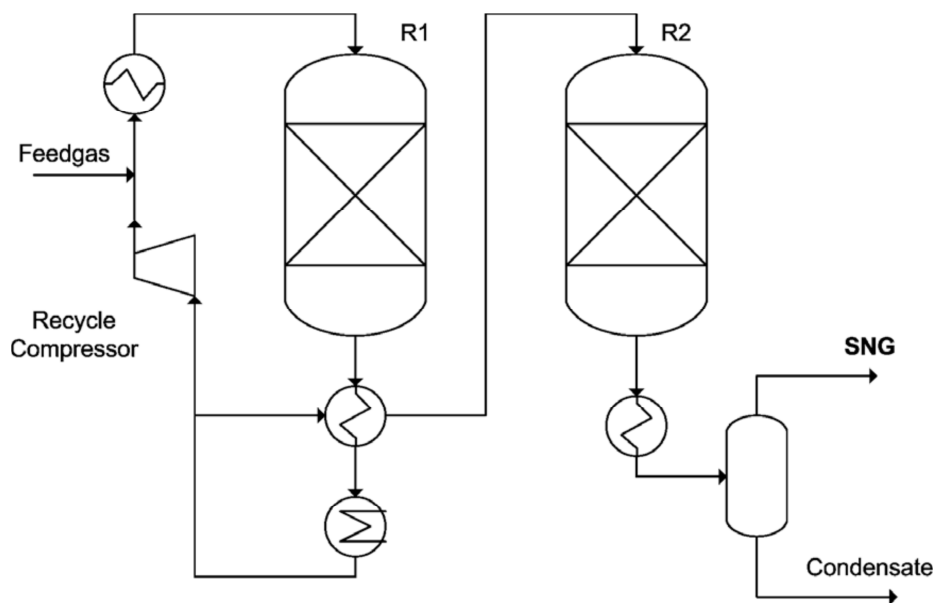
Vengono di seguito analizzate le quattro tipologie elencate, descrivendo per ognuna i principali progetti e impianti pilota avviati.

#### 4.3.1 Schema con riciclo di gas caldi

I primi reattori sviluppati per il processo di metanazione furono a letto fisso, in quanto erano già utilizzati nella purificazione dei gas da per la produzione di ammoniaca: la reazione (4.1) è infatti il sistema utilizzato per eliminare il monossido di carbonio presente nelle correnti di idrogeno, che disattiverebbe il catalizzatore. Lo sfruttamento di tale reazione per la produzione di SNG richiede però la capacità di asportare una maggior portata termica.

Una prima soluzione consiste nel prevedere un riciclo di gas in uscita dal reattore ed i primi impianti pilota che si basavano su questa tecnologia furono costruiti a Sasolburg (Sud Africa) da Lurgi e SASOL, e a Schwechat (Austria) da Lurgi e EL Paso Natural Gas Corporation (Kopyscinski e al., 2010a).

Lo schema del processo Lurgi si basa su due reattori adiabatici (*R1* e *R2*) in cui il gas in uscita dalla prima unità viene in parte inviato al secondo reattore e in parte riciclato nell'unità stessa, come rappresentato in Figura 4.2.

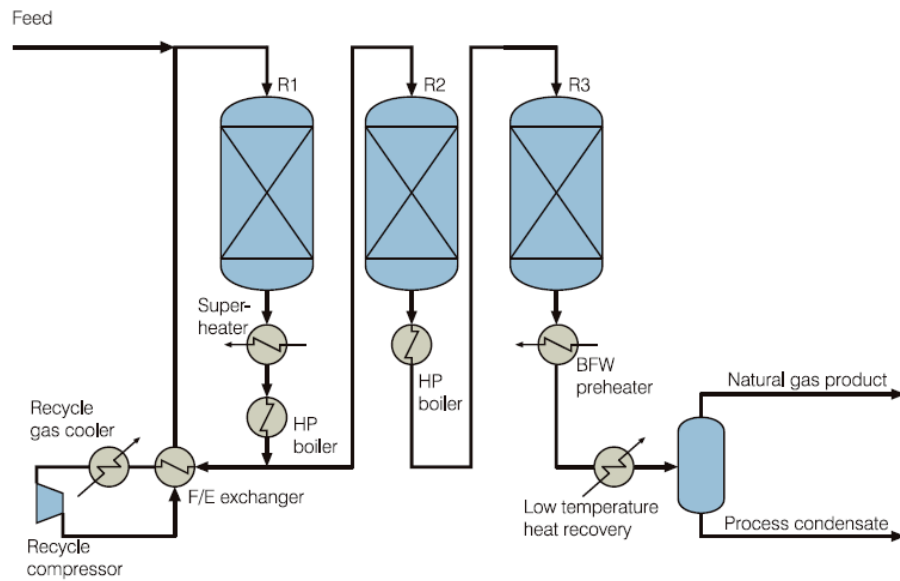


**Figura 4.2.** Processo Lurgi con reattori a letto fisso adiabatici e riciclo di gas caldi (Kopyscinski e al., 2010a)

Negli impianti pilota furono testati per un anno e mezzo due diversi catalizzatori: un primo, caratterizzato dal 20% in peso di Nickel, e un secondo, con una più alta concentrazione di Ni, sviluppato da BASF appositamente per le reazioni di metanazione e che si dimostrò molto più efficiente (Kopyscinski e al., 2010a).

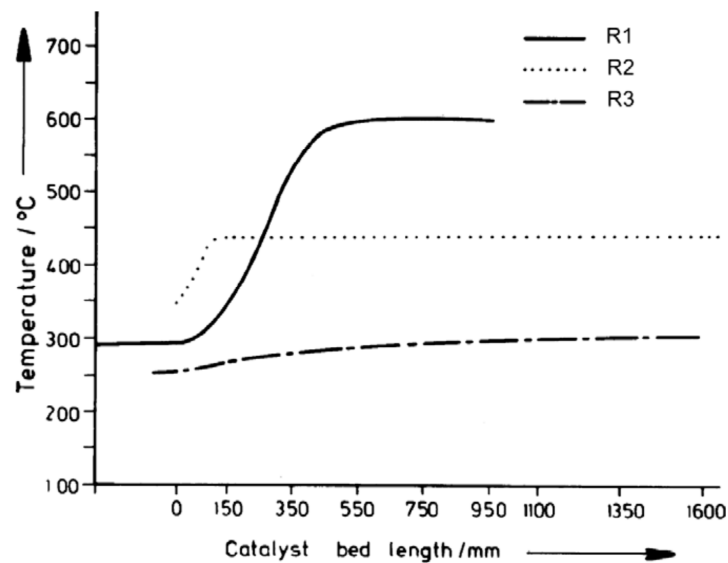
Sulla base dei risultati ottenuti dall'impianto di Lurgi e SASOL, nel 1984 fu costruito il primo (e per ora unico) impianto su scala industriale, il Great Plains Synfuel, da parte di Dakota Gasification Company (North Dakota, USA). Esso consiste in una serie di 14 reattori a letto fisso che trattano 18000 ton/d di lignite ([www.dakotagas.com](http://www.dakotagas.com)).

Un secondo processo che si basa sul riciclo di gas caldi è il TREMP (Topsøe's Recycle Energy efficient Methanation Process), sviluppato da Haldor Topsøe con i progetti ADAM e EVA, basati sullo schema in Figura 4.3. Si noti come il riciclo dei prodotti in uscita è il mezzo utilizzato per controllare la temperatura del primo dei tre reattori presenti.



**Figura 4.3.** Produzione di SNG con processo TREMP (<http://www.topsoe.com>).

Il punto forte di questo impianto è costituito dall'*heat recovery*, ovvero la produzione di vapore surriscaldato ad alta pressione tramite il raffreddamento dei gas in uscita. Ciò è possibile poiché le reazioni possono essere condotte a temperature elevate: i reattori operano a 30 bar e in un range di temperatura compreso tra 250°C e 700°C e questo grazie allo sviluppo da parte di Haldor Topsøe di un catalizzatore (MCR-2X, MCR4) resistente alle alte temperature (Kopyscinski e al., 2010a). Si riportano in Figura 4.4 i profili ottenuti nei tre reattori presenti nello schema di Figura 4.2.



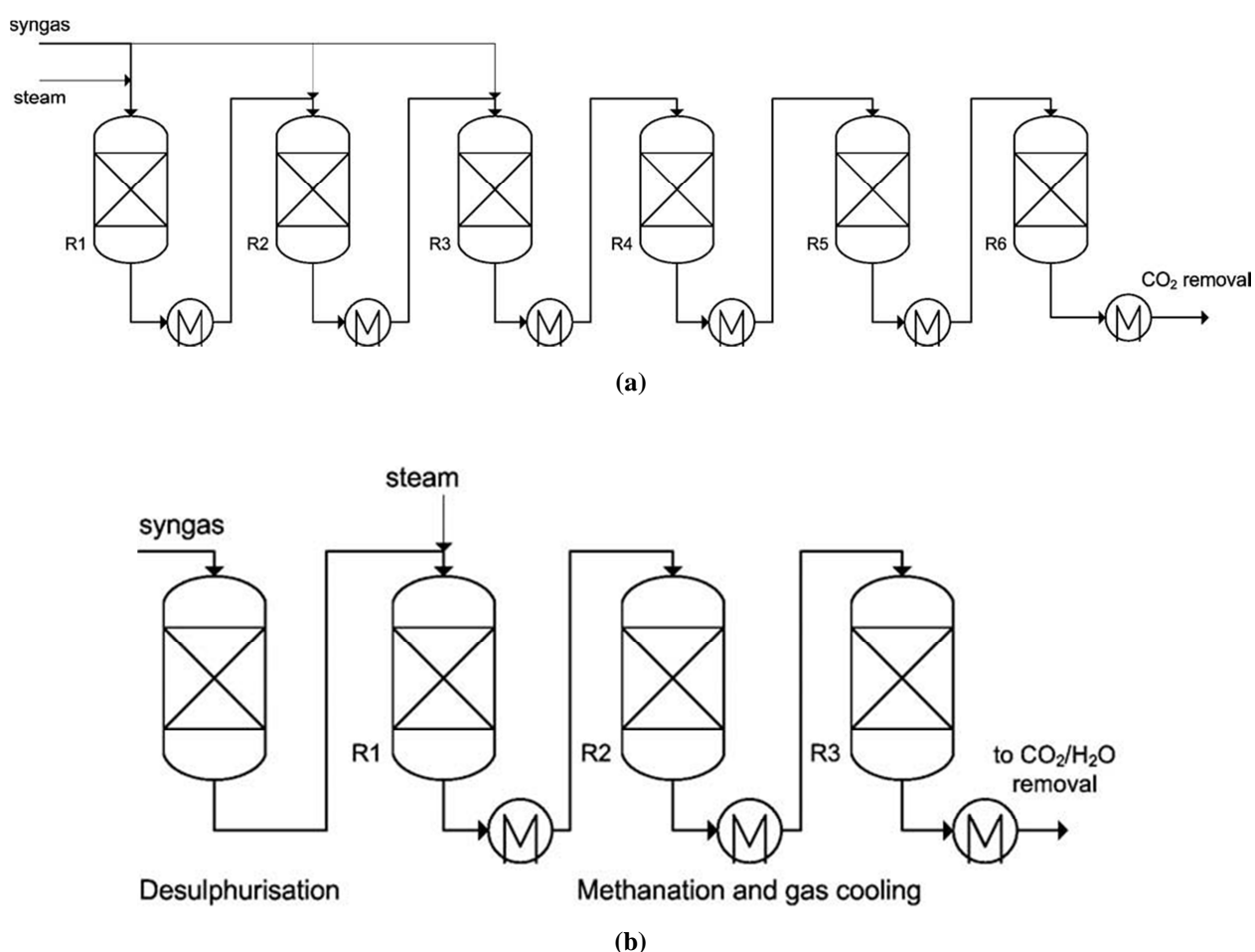
**Figura 4.4.** Profili di temperatura nei tre reattori a letto fisso adiabatici presenti nel processo TREMP, ADAM plant (Kopyscinski e al., 2010a).



Un ulteriore impianto pilota basato su un reattore a letto fisso con riciclo fu sviluppato nel 1972 in Scozia da ConocoPhilips e da BGC (British Gas Corporation), il primo ad utilizzare carbone come materia prima (Sudiro, 2010). BGC successivamente propose una seconda configurazione impiantistica, HICOM, in cui le reazioni di metanazione e di water gas shift vengono condotte nella stessa unità, al fine di incrementare l'efficienza termica del processo (Kopyscinski e al., 2010a).

### 4.3.2 Multi-stage quenching

La configurazione *multi-stage quenching* prevede di realizzare le reazioni di metanazione in una serie di reattori adiabatici a letto fisso posti in serie, con raffreddamento intermedio. Questo schema è stato proposto da due compagnie, una americana e una inglese, rispettivamente la Ralph M. Company (US) con il processo RMP, e la ICI (Imperial Chemical Industries, Gran Bretagna). Si riportano in Figura 4.5 gli schemi dei due processi, da cui si nota la stretta somiglianza.



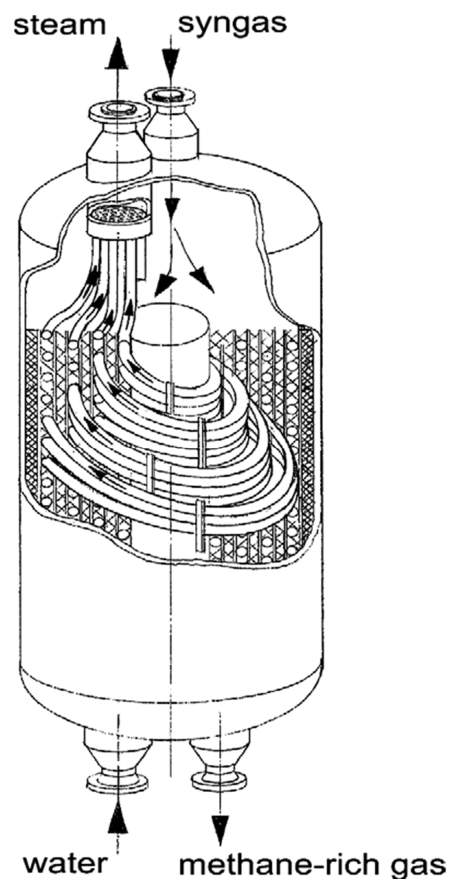
**Figura 4.5.** Produzione di SNG con lo schema multi-stage quenching: (a) Processo RPM, (b) processo ICI (Kopyscinski e al., 2010a).

Il processo RMP consiste di 6 metanatori a letto fisso in cui la pressione è fatta variare tra 4.5 e 77 bar, mentre le temperature di ingresso dei reattori sono comprese tra 315 e 538°C ed il rapporto  $H_2/CO$  tra 1 e 3 (Kopyscinski e al., 2010a).

Il processo ICI si basa su una serie di tre reattori a letto fisso con raffreddamento intermedio, e la temperatura di ingresso al primo metanatore è di 400°C. Viene aggiunto del vapore alla corrente in entrata in quantità tale che la temperatura dei gas in uscita non ecceda 750°C (Kopyscinski e al., 2010a).

### 4.3.3 Reattori isotermi

Negli anni '70 Linde AG (Germania) sviluppò un reattore con un letto fisso isoterma basato su un raffreddamento indiretto, come rappresentato in Figura 4.6. I fasci tubieri dello scambiatore sono incorporati all'interno del catalizzatore e dal calore di reazione si ricava dello steam. Parte di questo viene addizionato al syngas in ingresso per evitare depositi carboniosi sul catalizzatore. Le realizzazioni di questa tecnologia sono per lo più impiegate per la sintesi di metanolo piuttosto che per la produzione di gas naturale sintetico ([www.lindeus-engineering.com](http://www.lindeus-engineering.com))

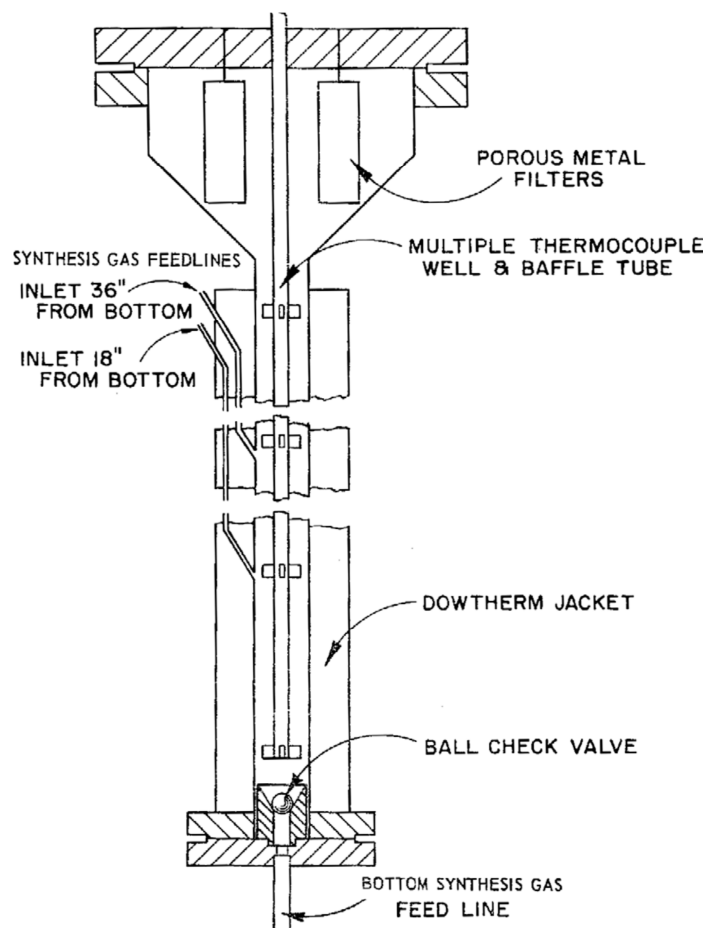


**Figura 4.6.** Schema del reattore isoterma a letto fisso sviluppato da Linde (Kopyscinski e al., 2010a).

#### 4.3.4 Reattori a letto fluidizzato

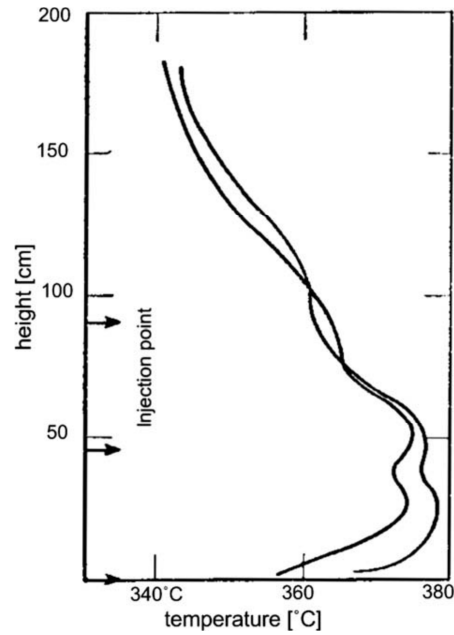
I reattori a letto fluidizzato sono noti per essere adatti a reazioni con catalisi eterogenea ed elevata esotermicità. La miscelazione del letto fluidizzato porta il reattore a condizioni quasi isoterme, facilitandone il controllo (Kunii e Levenspiel, 1991). Ulteriore vantaggio è la possibilità rimuovere, aggiungere e riciclare catalizzatore in modo continuo durante il funzionamento.

Nel 1952 U.S. Bureau of Mines sviluppò un progetto per un metanatore a letto fluidizzato: con il primo reattore realizzato su scala da laboratorio (diametro 19 mm e lunghezza 18 cm) si verificò che il salto termico realizzato a seguito delle reazioni di metanazione è di 100 K. Per questa ragione fu poi proposto un reattore a letto fluidizzato con entrate multiple di reagente lungo la sua lunghezza, come schematizzato in Figura 4.7.



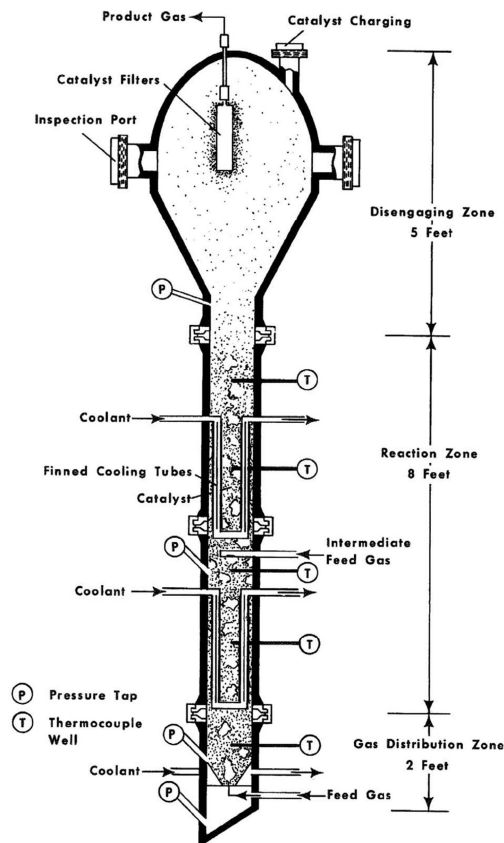
**Figura 4.7.** Schema di un reattore a letto fluidizzato con entrate di reagenti multiple (Kopyscinski e al., 2010a).

I profili di temperatura che si ottengono con questa configurazione sono riportati in Figura 4.8, dove si può notare come il picco di temperatura sia contenuto.



**Figura 4.8.** Profilo di temperatura in un reattore a letto fluidizzato con entrate di reagenti multiple (Kopyscinski e al., 2010a).

Nel 1963 fu avviato da Bituminous Coal Research Inc. (US) il progetto Bi-Gas, con lo scopo di produrre SNG a partire da carbone, considerando la gassificazione in un reattore a letto trascinato.



**Figura 4.9.** Schema di un reattore a letto fluidizzato sviluppato da Bituminous Coal Research Inc. (Kopyscinski e al., 2010a).

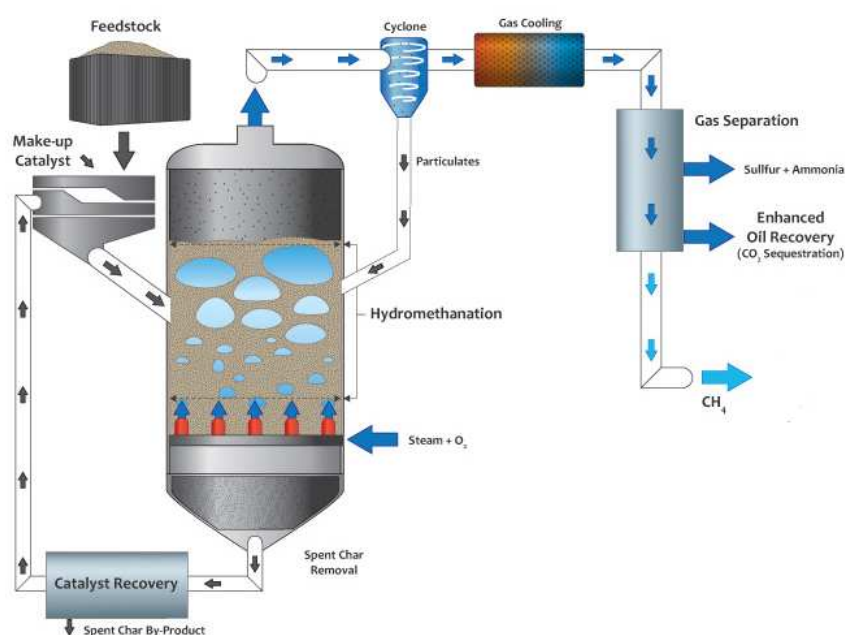
Il reattore di metanazione, schematizzato in Figura 4.9, è costituito da un letto fluidizzato in cui sono presenti due scambiatori per il raffreddamento e due entrate per i reagenti: una alla base e una nella parte intermedia. I risultati degli esperimenti pubblicati mostrarono una conversione di CO ottenuta compresa tra 70 e 95%, rendendo quindi necessaria a valle la presenza di un secondo reattore a letto fisso.

#### 4.3.5 Progetti di ricerca

Il prezzo crescente del natural gas rende la tecnologia Coal to SNG di grande interesse attuale, data la grande disponibilità delle riserve di carbone. Inoltre, nell'ottica di una low carbon economy, lo sfruttamento del carbone per la produzione di gas naturale si inserisce nelle politiche di lotta alle emissioni di gas serra.

Lo sviluppo di processi per la produzione di SNG viaggia in parallelo con lo studio di sistemi di cattura della CO<sub>2</sub>, e tra le tecnologie più innovative vi è la separazione con membrane ([www.kakoki.co.jp](http://www.kakoki.co.jp)) o con sorbenti solidi a base di ossido di calcio (Dean e al, 2011), tecniche che consentono di abbattere i consumi energetici rispetto ai tradizionali assorbimenti con ammine.

Uno dei processi in fase di sviluppo a partire da carbone proviene da Great point energy (US). Il prodotto ottenuto è chiamato bluegas<sup>TM</sup> ed il processo, rappresentato in Figura 4.10, è definito idro-metanazione, *hydromethanation* ([greatpointenergy.com/ourtechnology.php](http://greatpointenergy.com/ourtechnology.php))



**Figura 4.10.** Schema di un reattore di idrometanazione sviluppato da Great point energy ([greatpointenergy.com/ourtechnology.php](http://greatpointenergy.com/ourtechnology.php)).

Uno dei punti fondamentali di questa tecnologia è la dispersione del catalizzatore in una matrice di materiale solido a base di carbonio, in modo da aumentarne la reattività. La miscela di catalizzatore/reagente viene quindi inviata al reattore di idrometanazione con una corrente di vapore ad alta pressione, in grado di fluidificare la fase solida presente (greatpointenergy.com/ourtechnology.php). Come si osserva dalla Figura 4.10, il catalizzatore viene continuamente riciclato.

Le reazioni che esso promuove sono:

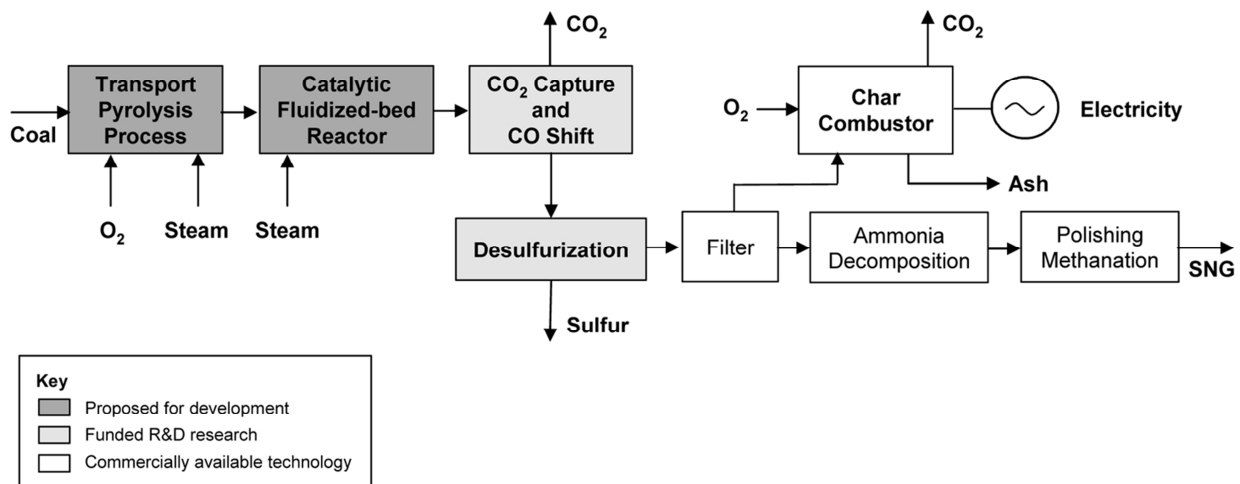


che combinate insieme danno la reazione globale:



Nel complesso il bilancio termico è neutrale e questo fa sì che non ci sia necessità né di fornire né di sottrarre calore, rendendo il processo estremamente efficiente.

Una tecnologia sviluppata da Research Triangle Institute consiste nella produzione di SNG e energia elettrica a partire da lignite e sub-bituminous coal, come rappresentato in Figura 4.11

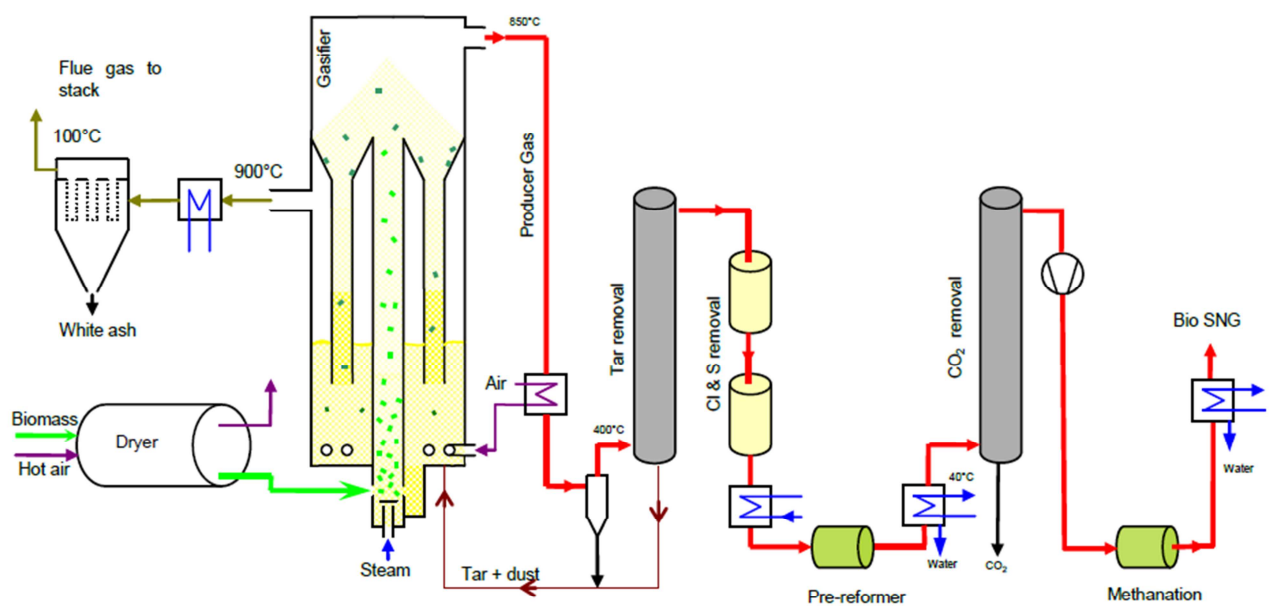


**Figura 4.11.** Schema a blocchi per il processo di produzione di SNG e energia elettrica sviluppato da Research Triangle Institute (<http://netl.doe.gov/publications>).

Nel processo proposto, il carbone viene inizialmente trattato in un reattore di pirolisi a temperature comprese tra circa 650 e 870°C, per ottenere gas di pirolisi e char. I prodotti gassosi vengono inviati alla produzione di gas naturale, mentre la fase solida è utilizzata per produrre energia attraverso il processo di combustione.

Tra gli attuali studi per produzione di gas metano, molto interesse trovano i processi a partire da biomassa da cui si ottiene quello che viene definito Bio-SNG.

Il centro di ricerca ECN (Paesi Bassi) sta studiando la possibilità di realizzare un impianto su larga scala per la produzione di Bio-SNG a partire da residui legnosi. Il processo, rappresentato in Figura 4.12, prevede una gassificazione indiretta della fase solida attraverso il gassificatore MILENA (§1.3.1) e una successiva sezione di *gas cleaning*, realizzata con una tecnologia brevettata da ECN (OLGA) che elimina i tar al di sopra del punto di rugiada dell'acqua, in modo da evitare eccessive portate di waste (Van der Meijden e al., 2011).



**Figure 4.12.** Schema semplificato di produzione di Bio-SNG a partire dal gassificatore MILENA (Van der Meijden e al., 2011).

Per quanto riguarda la sezione di metanazione, questa è ancora oggetto di studio (Van der Meijden e al., 2011), anche se si prevede un'efficienza termica di impianto pari al 70%.

#### 4.4 Modellazione del reattore monolita

Si vuole valutare nel seguente lavoro la possibilità di utilizzare un reattore di tipo monolita per la reazione di metanazione in sostituzione al tradizionale letto impaccato. Altri autori (Sudiro e al,

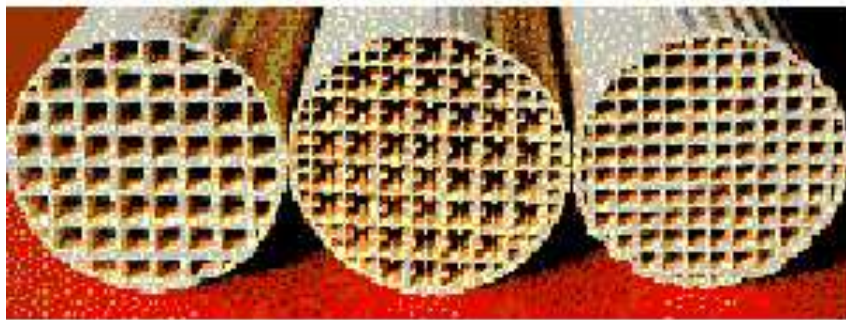
2010a) hanno studiato la fattibilità di questo tipo di layout, soprattutto per reazioni molto esotermiche quali la metanazione.

Altri studi hanno dimostrato l'efficacia di questo reattore in reazioni con difficile controllo termico quali l'ossidazione del metanolo a formaldeide e l'eossidazione dell'etilene (Groppi e Tronconi, 2001) o reazioni di ossidazione di o-xilene ad anidride ftalica (Boger e Menegola, 2005).

Sono reattori attualmente usati nella generazione di energia, nel trasporto e nel settore ambientale. Tipiche applicazioni sono la produzione di energia mediante combustione catalitica in turbine a gas, il trattamento dei gas di scarico dei veicoli e l'abbattimento di composti organici volatili da fumi industriali (Vernizzi, 2009).

Si tratta, come si osserva da Figura 4.13, di una serie di canali disposti generalmente a nido d'ape (*honeycomb*) su cui è depositato un sottile strato di catalizzatore, mediante wash-coating. Sono caratterizzati da un'elevata area di passaggio frontale e uniscono un buon rapporto area/volume con basse perdite di carico (Vernizzi, 2009).

Lo svantaggio che li caratterizza è la minor quantità di catalizzatore rispetto a un letto fisso, a parità di volume di reattore: ciò però non costituisce un problema nelle reazioni veloci, in cui lo step limitante è la diffusione, ma può essere problematico nelle reazioni in cui è predominante il controllo cinetico, come le sintesi chimiche (Vernizzi, 2009).



**Figure 4.13.** *Struttura di un reattore monolita, honeycomb.*

L'unità di metanazione esaminata è costituita da una serie di reattori monoliti disposti come un fascio tubiero all'interno di un reattore, e raffreddati esternamente da un coolant.

La simulazione considera la risoluzione dei bilanci di materia, energia e moto all'interno di un singolo monolita, facendo riferimento al modello sviluppato da Sudiro (Sudiro, 2010a), valido nel caso monodimensionale (1D), in cui cioè si assumono costanti le variabili lungo la direzione radiale. La risoluzione del sistema di equazioni differenziali è ottenuta con il software gProms<sup>TM</sup>.



#### 4.4.1 Bilanci di materia, energia e di quantità di moto

Si fa riferimento ad un singolo tubo di catalizzatore strutturato: una prima equazione esprime il bilancio di materia per la fase gas lungo la direzione assiale:

$$\varepsilon \rho_g \frac{\partial w_{i,g}}{\partial t} = -W_t \cdot \frac{\partial w_{i,g}}{\partial z} - K_{m,i} a (w_{i,g} - w_{i,s}) \quad (4.9)$$

ed il corrispondente bilancio di materia per la fase solida è:

$$0 = \sum_{j=1}^{NR} v_{i,j} \frac{\tanh \varphi_j}{\varphi_j} R_j PM_i \xi + K_{m,i} a (w_{i,g} - w_{i,s}). \quad (4.10)$$

Il significato delle variabili che compaiono nella (4.9) e (4.10) è:

|               |                         |   |
|---------------|-------------------------|---|
| $\varepsilon$ | [-]                     | frazione di vuoto del letto;                                      |
| $\rho_g$      | [kg/m <sup>3</sup> ]    | densità della fase gas;   |
| $w_{i,g}$     | [-]                     | frazione di massa del componente i-esimo in fase gas;             |
| $W_t$         | [kg/m <sup>2</sup> s]   | portata ponderale specifica;                                      |
| $v_{i,j}$     | [-]                     | coefficiente stechiometrico della specie $i$ nella reazione $j$ ; |
| $t$           | [s]                     | coordinata temporale;   |
| $z$           | [m]                     | coordinata spaziale;  |
| $K_{m,i}$     | [kg/m <sup>2</sup> s]   | coefficiente di mass transfer gas-solid nel canale del monolita;  |
| $a$           | [m <sup>-1</sup> ]      | area specifica;   |
| $w_{i,s}$     | [-]                     | frazione di massa del componente i-esimo in fase solida;          |
| $R_j$         | [kmol/m <sup>3</sup> s] | velocità della reazione $j$ ;                                     |
| $PM_i$        | [kg/kmol]               | peso molecolare della specie $i$ ;                                |
| $\xi$         | [-]                     | frazione volumetrica di fase attiva.                              |

L'area specifica  $a$  è definita da (Groppi e Tronconi, 2000):

$$a = \frac{4\varepsilon}{d_{eq}} \quad (4.11)$$

in cui  $d_{eq}$  [m] rappresenta il diametro equivalente, calcolato come:

$$d_{eq} = m \cdot \varepsilon^{0.5} \quad (4.12)$$

in cui  $m$  [m] è il pitch (passo) del monolita in esame.

Il modulo di Thiele che compare nella (4.10) è calcolato per ogni reazione  $j$  sulla base di (Groppi e Tronconi, 2000):

$$\varphi_j = \delta_w \cdot \sqrt{\frac{R_j}{D_{eff,i} \cdot c_i}} \quad (4.13)$$

dove  $j$  è l'indice della reazione e  $i$  quello del componente. Il termine  $c_i$  [kmol/m<sup>3</sup>] è la concentrazione molare del composto  $i$ -esimo in fase gas,  $D_{eff,i}$  [m<sup>2</sup>/s] è il coefficiente di diffusione effettivo delle specie  $i$  nel catalizzatore (assunto 30 volte minore rispetto al coefficiente di diffusione della miscela  $D_{mix}$ ), mentre  $\delta_w$  [m] è lo spessore della parte attiva del catalizzatore, calcolato mediante:

$$\delta_w = \frac{m(\sqrt{\varepsilon + \xi} - \sqrt{\varepsilon})}{2}. \quad (4.14)$$

Le espressioni cinetiche utilizzate per definire il termine  $R_j$  sono discusse nel §4.4.2.

Per quanto riguarda i bilanci di energia, per la fase gas si ha:

$$\varepsilon \rho_g c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} = -W_t \cdot c_{pg} \cdot \frac{\partial T_g}{\partial z} - ha(T_g - T_s) \quad (4.15)$$

mentre per la fase solida:

$$\rho_s c_{ps} (1 - \varepsilon) \frac{\partial T_s}{\partial t} = k_{s,ax} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + ha(T_g - T_s) + \left( \sum_{j=1}^{NR} -\Delta H_{R,j} \frac{\tanh \varphi_j}{\varphi_j} R_j \right) \xi - h_{wall} (T_s - T_{coolant}) \frac{4}{D} \quad (4.16)$$

dove:

|                    |                      |   |
|--------------------|----------------------|---|
| $c_{p,g}, c_{p,s}$ | [J/kg K]             | calore specifico della fase gas e solida;                           |
| $\rho_g, \rho_s$   | [kg/m <sup>3</sup> ] | densità della fase gas e solida;                                    |
| $T_g, T_s$         | [K]                  | temperatura della fase gas e solida;                                |
| $k_{s,ax}$         | [W/mK]               | conduttività del solido lungo la direzione assiale;                 |
| $\Delta H_{R,j}$   | [J/kmol]             | entalpia di reazione;   |
| $h$                | [W/m <sup>2</sup> K] | coefficiente di heat transfer gas-solido nel canale monolita;       |
| $h_{wall}$         | [W/m <sup>2</sup> K] | coefficiente di scambio globale;                                    |
| $T_{coolant}$      | [K]                  | temperatura del fluido refrigerante (assunta costante nel modello); |
| $D$                | [m]                  | diametro del reattore.  |

Il coefficiente di scambio globale  $h_{wall}$  è calcolato come somma di resistenze in serie, dove si sono trascurate però sia la resistenza della parete dei canali, sia quelle esterne. Si considera che le resistenze presenti siano dovute al contatto tra lo strato di monolita e la parte interna di tubo

( $h_{gap}$ ), assunta pari a  $500 \text{ W/m}^2 \text{ K}$  (Tronconi e al., 2004), ed alla conduttività effettiva radiale ( $k_{s,rad}$ ) del solido. Esse vanno combinate secondo (Boger e Menegola, 2005):

$$\frac{1}{h_{wall}} = \frac{1}{h_{gap}} + \frac{D}{5.8 \cdot k_{s,rad}} \quad (4.17)$$

L'equazione di continuità è invece espressa da:

$$\frac{\partial P}{\partial z} + \rho_g u \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{1}{2} a f \rho_g u^2 = 0 \quad (4.18)$$

dove:

|     |       |                    |
|-----|-------|--------------------|
| $P$ | [Pa]  | pressione;         |
| $u$ | [m/s] | velocità del gas;  |
| $f$ | [-]   | fattore d'attrito. |

La correlazione usata per il fattore d'attrito  $f$  è valida per regimi laminari in canali a sezione quadrata ed è (Shah e London, 1978):

$$f = 14.227 + 17.76326 \cdot (1000 \cdot z_f^*)^{-0.4715} \cdot \exp(-59.57 \cdot z_f^*) \quad (4.19)$$

con  $z_f^*$  coordinata assiale adimensionale definita da:

$$z_f^* = \frac{z}{d_{eq} Re} \quad (4.20)$$

in cui  $Re$  rappresenta il numero di Reynolds, dato da:

$$Re = \frac{u \cdot d_{eq}}{\nu_{mix}} \quad (4.21)$$

con  $\nu_{mix}$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] viscosità dinamica della fase gas.

Le proprietà della fase gas ( $D_{mix}$ ,  $\nu_{mix}$ ,  $c_{p,g}$ ,  $\rho_g$ ) sono calcolate attraverso correlazioni specifiche (Reid e al., 2004), mentre l'entalpia di reazione  $\Delta H_{R,j}$  è calcolata sulla base delle correlazioni CHEMKIN ([http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech)).

Le condizioni al contorno necessarie alla risoluzione delle equazioni sopra riportate sono relative alla sezione iniziale ( $z=0$ ) e finale del monolita ( $z=L$ , dove  $L$  indica la lunghezza del reattore) e sono riassunte in Tabella 4.2, nella quale si riportano anche le condizioni iniziali per  $t=0$ . Le variabili riportate in Tabella 4.1 con il pedice *feed* sono riferite alla corrente di alimentazione, ed il valore assegnato viene discusso nel §4.5.

Il paragrafo §4.4.2 descrive le reazioni considerate e le relative espressioni cinetiche utilizzate.

**Tabella 4.2.** Condizioni al contorno e condizioni iniziali per il modello 1D del reattore monolita.

| <b>Boundary conditions</b>                |   |   |
|---|---|---|
| <b>Reactor inlet (<math>z = 0</math>)</b> | <b>Reactor outlet (<math>z = L</math>)</b>                            |   |
| $w_{i,g}(z,r) _{z=0} = w_{i,g,feed}$      | $P(z) _{z=0} = P_{feed}$  | $k_{s,ax} \cdot \frac{\partial T_s(z,r)}{\partial z} \Big _{z=L} = 0$ |
| $T_g(z,r) _{z=0} = T_{g,feed}$            | $k_{s,ax} \cdot \frac{\partial T_s(z,r)}{\partial z} \Big _{z=0} = 0$ |   |
| <b>Initial conditions</b>                 |   |   |
| $w_{i,g}(z,r,t=0) = w_{i,g,feed}$         | $T_g(z,r,t=0) = T_{g,feed}$   | $T_s(z,r,t=0) = T_{coolant}$  |

Si riportano infine in Tabella 4.3 le grandezze relative al reattore e al catalizzatore utilizzato.

**Tabella 4.3.** Proprietà relative al reattore e al catalizzatore utilizzato.

| <b>Proprietà</b>                  |          |
|-----------------------------------|----------|
| $\rho_{cat}$ [kg/m <sup>3</sup> ] | 900      |
| $\rho_s$ [kg/m <sup>3</sup> ]     | 3800     |
| $k_{cat}$ [W/mK]                  | 1.2      |
| $k_s$ [W/mK] (Al)                 | 200      |
| $c_{p,s}$ [kJ/kg K]               | 0.865    |
| $m$ monolith pitch [m]            | 0.002    |
| $\xi$ [-]                         | 0.20     |
| $\delta_w$ [m]                    | 0.000125 |
| Lunghezza reattore [m]            | 1        |
| Diametro reattore [m]             | 0.0254   |

#### 4.4.2 Cinetiche delle reazioni di metanazione

Le reazioni considerate nel processo di metanazione sono:



Le espressioni cinetiche (Kopyscinski, 2010) per la prima reazione sono date da:

$$R_1 = \frac{k_1 \cdot K_C \cdot P_{CO}^{0.5} \cdot P_{H_2}^{0.5}}{\left(1 + K_C \cdot P_{CO}^{0.5} + K_{OH} \cdot P_{H_2O} \cdot P_{H_2}^{-0.5}\right)^2} \cdot \varepsilon \cdot 10^{-3} \cdot \rho_s \quad (4.24)$$

mentre per la seconda:

$$R_2 = \frac{k_2 \cdot \left( K_\alpha \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{K_{eq}} \right)}{P_{H_2}^{0.5} \cdot \left(1 + K_C \cdot P_{CO}^{0.5} + K_{OH} \cdot P_{H_2O} \cdot P_{H_2}^{-0.5}\right)^2} \cdot \varepsilon \cdot 10^{-3} \cdot \rho_s \quad (4.25)$$

in cui  $R_1$  e  $R_2$  [ $\text{kmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ] sono le velocità delle reazioni 1 e 2,  $P_i$  [bar] le pressioni parziali dei vari composti,  $\varepsilon$  [-] il grado di vuoto del letto e  $\rho_s$  [ $\text{kg/m}^3$ ] la densità del catalizzatore.  $K_C$ ,  $K_{OH}$  e  $K_\alpha$  sono costanti di adsorbimento, calcolate secondo:

$$K_i = \exp(\theta_{K,i}) \cdot \exp\left(\theta_{H,i} \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)\right) \quad (4.26)$$

dove  $T$  [K] è la temperatura del sistema,  $T_{ref}$  [K] quella di riferimento (pari a 598.15 K), mentre  $\theta_{K,i}$  e  $\theta_{H,i}$  sono delle costanti di adsorbimento riportate in Tabella 4.4.

**Tabella 4.4.** Parametri per la valutazione delle costanti di adsorbimento e delle costanti cinetiche (Kopyscinski, 2010).

| Parametri per le costanti di assorbimento |        | Parametri per le costanti cinetiche |      |
|---|--------|-------------------------------------|------|
| $\theta_{K,C}$                            | 0.57   | $\theta_{k,1}$                      | 0.15 |
| $\theta_{K,OH}$                           | -0.41  | $\theta_{k,2}$                      | 2.00 |
| $\theta_{K,\alpha}$                       | -1.07  |                                     |      |
| $\theta_{H,C}$                            | -12.30 | $\theta_{E,1}$                      | 14.9 |
| $\theta_{H,OH}$                           | -14.60 | $\theta_{E,2}$                      | 32.5 |
| $\theta_{H,\alpha}$                       | -1.3   |                                     |      |

Analogamente, per le costanti cinetiche  $k_1$  e  $k_2$  vale l'espressione:

$$k_j = \exp(\theta_{k,j}) \cdot \exp\left(\theta_{E,j} \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)\right) \quad (4.27)$$

dove  $\theta_{k,j}$  e  $\theta_{E,j}$  sono delle costanti riportate in Tabella 4.3.

La variabile  $K_{eq}$  è la costante di equilibrio della reazione di water gas shift, per cui si è considerata una dipendenza dalla temperatura secondo la relazione proposta da Twigg (1989):

$$K_{eq} = \exp\left(Z\left(Z(0.63508 - 0.29353 \cdot Z) + 4.1778\right) + 0.31688\right) \quad (4.28)$$

con

$$Z = \frac{1000}{T} - 1 \quad (4.29)$$

dove  $T$  [K] indica la temperatura.

## 4.5 Risultati della sezione di metanazione

La simulazione della sezione di gassificazione è stata eseguita con riferimento al gas di sintesi ottenuto dal caso base per quanto riguarda la sezione di gassificazione, di cui i risultati sono riportati in Tabella 3.2.

Come descritto nel §4.2, i gas di sintesi subiscono inizialmente dei trattamenti di purificazione (*Gas cleaning*) e solo successivamente vengono inviati al reattore di metanatore (*Methanation*). Il gas naturale ottenuto deve quindi subire ulteriori processi per rientrare nelle specifiche commerciali richieste (*Fuel upgrading*).

Vengono di seguito riportati i risultati di ogni stadio del processo, e le relative semplificazioni adottate.

### 4.5.1 Gas cleaning

Il processo di *gas cleaning* consiste in una serie di trattamenti atti ad eliminare dal gas di sintesi tars, composti a base di zolfo e cloro, e ceneri. Per questa unità non si è considerata nessuna simulazione dal punto di vista modellistico, e si è assunto di eliminare completamente le impurità e l'acqua presenti nel gas di sintesi, ottenendo un gas costituito solo da CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, secondo quanto riportato in Tabella 4.5.

Nella sezione di *gas cleaning* si è deciso di inserire anche un'unità di *CO<sub>2</sub> removal*, mediante assorbimento con ammine, al fine di eliminare una percentuale adeguata di CO<sub>2</sub> presente nel gas di sintesi in ingresso.

**Tabella 4.5.** Caratteristiche della syngas in ingresso e uscita dall'unità di CO<sub>2</sub> removal: 70% di CO<sub>2</sub> rimossa.

|  | IN                | OUT               |
|--|-------------------|-------------------|
| <b>Portata volumetrica syngas [Nm<sup>3</sup>/s]</b> | 20.9              | 18.3              |
| <b>Portata molare syngas [kmol/h]</b>                | 3360              | 2945              |
| <b>Composizione</b>                                  | <b>[% molare]</b> | <b>[% molare]</b> |
| H <sub>2</sub>                                       | 52%               | 59%               |
| CO   | 12%               | 14%               |
| CO <sub>2</sub>                                      | 18%               | 6%                |
| H <sub>2</sub> O                                     | 0%                | 0%                |
| CH <sub>4</sub>                                      | 18%               | 21%               |
| <b>Rapporto H<sub>2</sub>/CO</b>                     | 4.2               | 4.2               |

Da dati di letteratura si trovano percentuali di separazione del 50% con gas in entrata al 10% di CO<sub>2</sub> (Pettinau e Frau, 2010), fino ad arrivare all'85% con percentuali di CO<sub>2</sub> in ingresso pari al 25% (Ferrara e al., 2009). Nel caso in esame il tenore di CO<sub>2</sub> è del 18%, e si è quindi assunto una percentuale di rimozione pari al 70%.

Il principale problema della presenza di un sistema di separazione con ammine è la necessità di raffreddare il syngas da una temperatura alla temperatura di 40°C, per poi essere nuovamente portato a 377°C per il reattore di metanazione. Inoltre, la separazione di CO<sub>2</sub> è uno step ad elevato consumo energetico: è stato stimato che sono necessari 3.35 MJ/kg<sub>CO<sub>2</sub> rimossa</sub> (Ferrara e al., 2009). In questo caso quindi è richiesta una spesa energetica di circa 17 MW per la rimozione del 70% della CO<sub>2</sub> presente nel syngas.

Le composizioni ottenute dopo l'unità di *gas cleaning* sono riportate in Tabella 4.5 e costituiscono la corrente di entrata al reattore di metanazione.

#### 4.5.2 Methanation

Si riportano qui i risultati relativi al reattore di metanazione, che rappresenta il cuore di questa seconda parte dell'impianto. La simulazione è stata condotta considerando di risolvere i bilanci in un monolita di diametro pari a 1 in e lunghezza pari a 1 m, che tratta una portata GHSV (*Gas Hourly Space Velocity*) di 10000 h<sup>-1</sup>, come riportato nella Tabella 4.6, dove si elencano le principali condizioni operative che caratterizzano tale reattore.

La temperatura del coolant è assunta pari a 650 K (377°C): il raffreddamento a temperature così elevate richiede l'impiego di speciali olii diatermici in grado di non degradare termicamente, disponibili in commercio ([www.therminol.com](http://www.therminol.com)).

**Tabella 4.6.** *Condizioni operative del reattore monolita.*

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Lunghezza [m]                   | 1      |
| Diametro [m]                    | 0.0254 |
| GHSV, c.n. [ $\text{h}^{-1}$ ]  | 10000  |
| Portata in ingresso [kmol/h]    | 0.226  |
| Pressione [bar]                 | 6.9    |
| Temperatura di ingresso gas [K] | 650    |
| Temperatura del coolant [K]     | 650    |

I risultati ottenuti per quanto riguarda la composizione in uscita dal metanatore sono riportati in Tabella 4.7. Le conversioni di CO e H<sub>2</sub> ottenute sono rispettivamente circa il 90 e il 70%. Si può osservare che l'alto contenuto di CO in uscita rende necessari ulteriori trattamenti a valle per la sua rimozione, come discusso nel §4.5.3.

**Tabella 4.7.** *Composizioni del SNG in uscita dal reattore monolita.*

|   |                   |
|---|-------------------|
| <b>Portata volumetrica syngas [<math>\text{Nm}^3/\text{s}</math>]</b> | 13.3              |
| <b>Portata molare syngas [kmol/h]</b>                                 | 2142              |
| <b>Composizione</b>   | <b>[% molare]</b> |
| H <sub>2</sub>  | 23.2%             |
| CO  | 2.1%              |
| CO <sub>2</sub>   | 6.6%              |
| H <sub>2</sub> O  | 20.4%             |
| CH <sub>4</sub>   | 47.7%             |
| Temperatura [K]   | 669               |

La portata in ingresso di ciascun monolita che in termini molarì equivale a 0.226 kmol/h. Per trattare la totale portata di syngas proveniente dal reattore (2945 kmol/h, d Tabella 4.5) occorrono quindi circa 13025 tubi riempiti di catalizzatore monolitico.

Dalla simulazione si è inoltre calcolato che, per un singolo tubo, il calore da smaltire è circa 6.2 W e quindi in questo caso il calore totale risulta 23.6 MW.

Data l'elevata esotermicità della reazione, si è analizzato il comportamento allo start-up per quanto riguarda la temperatura del solido. Viene successivamente analizzato l'effetto che si ottiene aumentando la portata GHSV alimentata a un tubo.

Il punto critico del processo è la temperatura del monolita, in quanto un errato controllo causerebbe la disattivazione del catalizzatore. Esso può operare da 513 K a 783 K. Si riporta in



Figura 4.14 l'evoluzione della temperatura del catalizzatore nel tempo, da cui si può osservare come il picco di temperatura si verifica nella parte iniziale del reattore. Se la rimozione del calore è efficace, si osserva che l'andamento di temperatura si assesta con un hot spot a 630 K. Lo stabilizzarsi della temperatura a valori ottimali per il catalizzatore consente di migliorare l'efficienza del processo, garantendo velocità di reazione elevate.

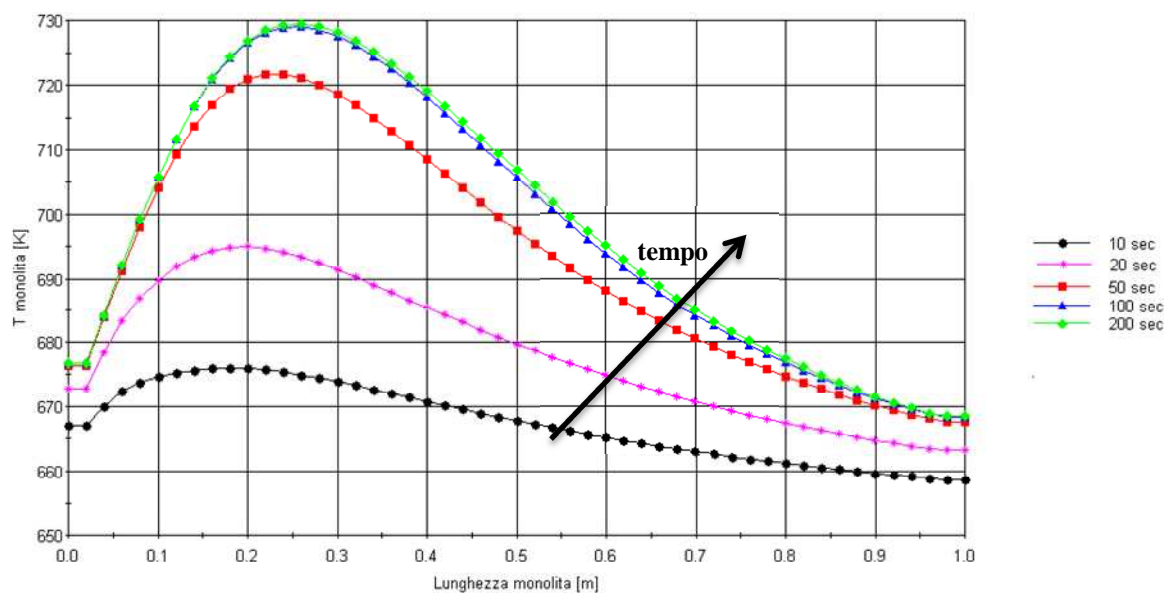


Figura 4.14. Profili di temperatura del reattore monolita all'aumentare del tempo.

Si è quindi studiato l'effetto che l'aumento della portata di gas in ingresso ha sul sistema, confrontando diversi valori di GHSV: 10000, 15000, 20000 e 30000 h<sup>-1</sup>.

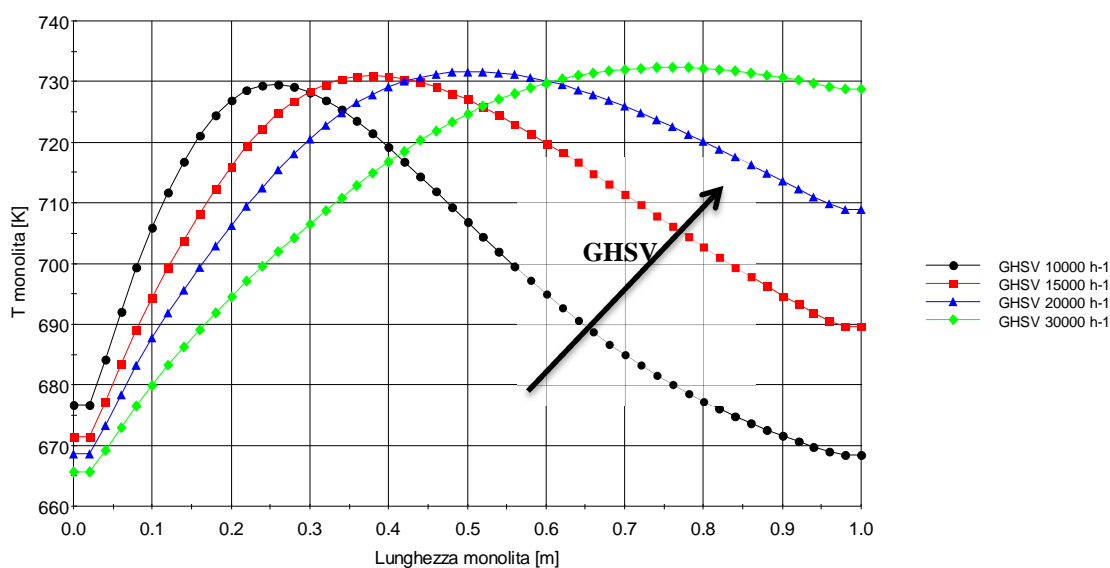
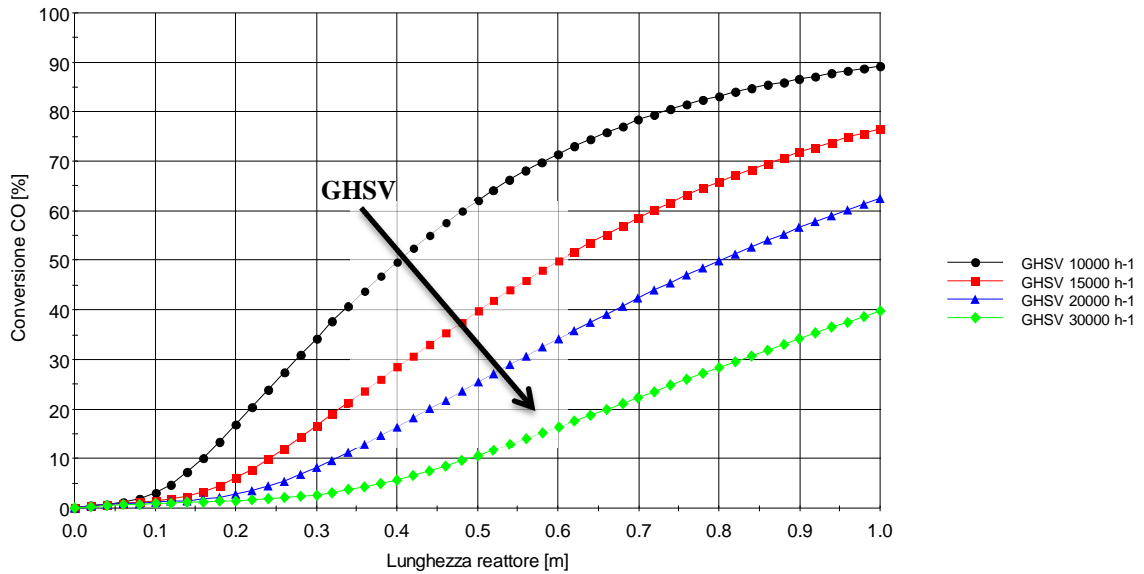


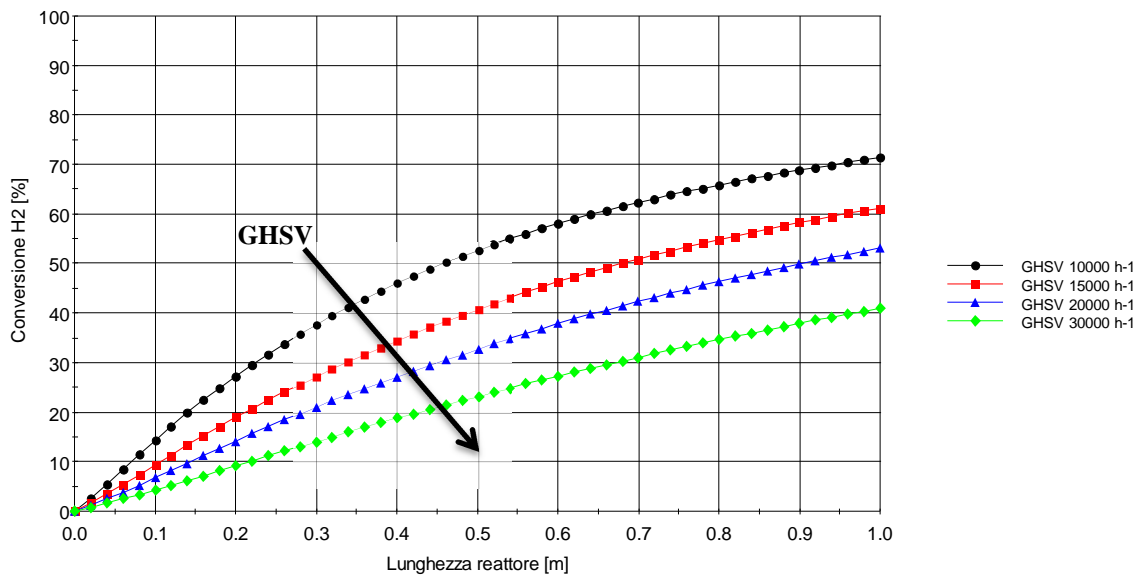
Figura 4.15. Profili di temperatura del reattore monolita all'aumentare del tempo per diversi valori di GHSV.

Si osserva in Figura 4.15 che all'aumentare della portata in ingresso il punto di hot spot si sposta progressivamente verso l'uscita del reattore, fino quasi ad estinguersi.

L'aumento della velocità di flusso di gas si traduce in un rimozione maggiore del calore per convezione, perciò l'incremento di temperatura registrato è inferiore, provocando a sua volta un rallentamento delle velocità di reazione. Come risultato, all'aumentare della velocità spaziale si ha una diminuzione della conversione di CO e H<sub>2</sub>, come può essere osservato da Figura 4.16.



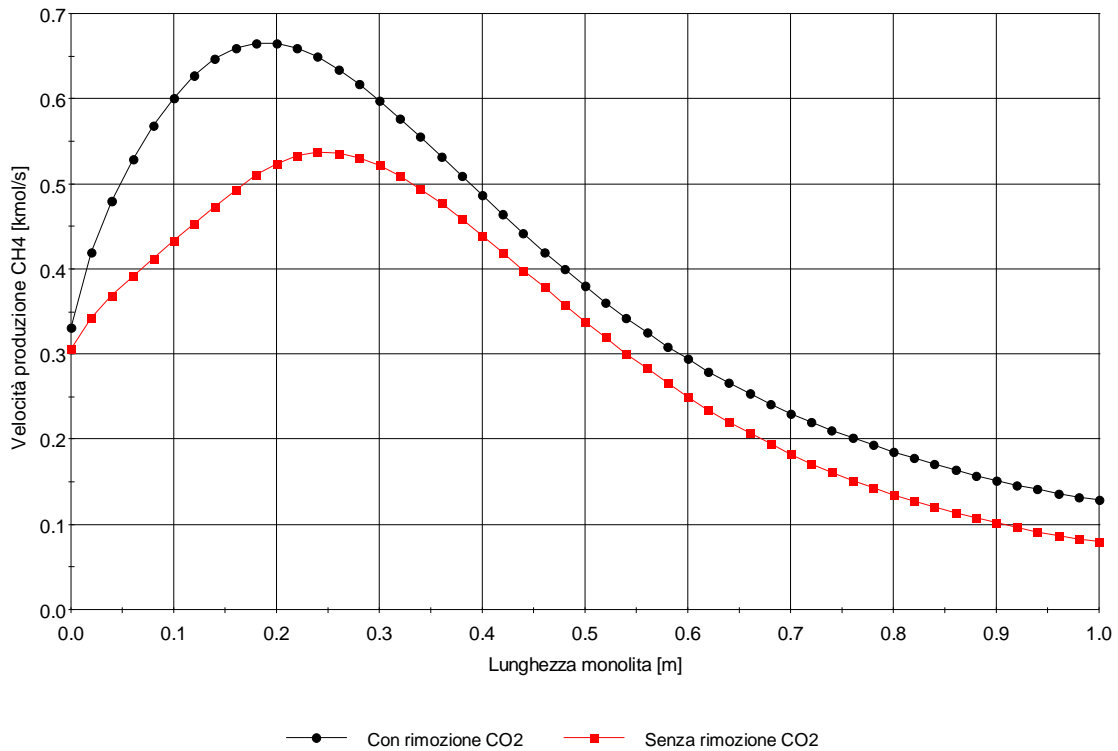
(a)



(b)

Figura 4.16. (a) Conversione molare di CO e (b) di H<sub>2</sub> per diversi valori di GHSV.

Infine si vuole evidenziare l'utilità dell'aver rimosso la maggior parte della  $\text{CO}_2$  a monte della metanazione. Il grafico di Figura 4.17 mostra la differenza di velocità di produzione del metano nei due casi, con e senza rimozione.



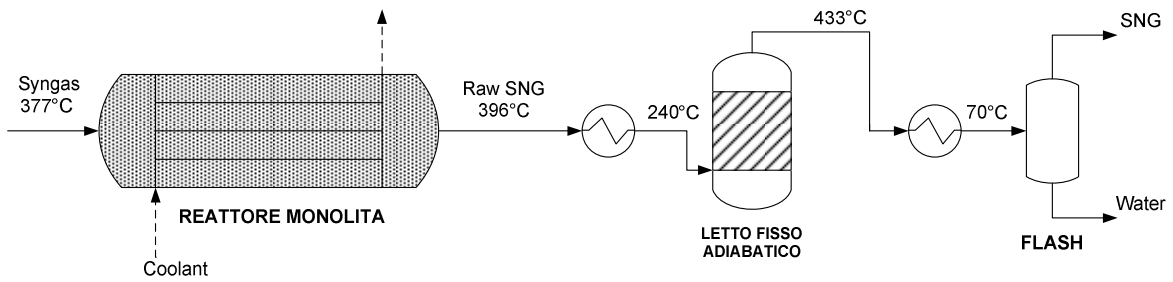
**Figura 4.17.** Velocità di produzione di  $\text{CH}_4$  nel caso con rimozione del 70% della  $\text{CO}_2$  a monte del reattore e nel caso senza rimozione della  $\text{CO}_2$ .

Si può osservare come effettivamente l'introduzione dello step di assorbimento di  $\text{CO}_2$  comporti un netto miglioramento della produttività del processo.

### 4.5.3 Fuel upgrading

Il gas in uscita da reattore di metanazione contiene una percentuale di CO pari al 2.1%. Le specifiche richieste per il gas naturale prevedono che il tenore sia al di sotto dello 0.5%, come riportato in Tabella 4.1. A valle del metanatore monolita si prevede dunque di inserire un reattore di metanazione a letto fisso adiabatico, in quanto la poca presenza di CO non dà luogo ad un elevato innalzamento delle temperatura. Il SNG in uscita viene quindi raffreddato e separato dalla parte condensata.

Il flowsheet della sezione di *fuel upgrading* è schematizzato in Figura 4.18.



**Figura 4.18.** Schematizzazione dei trattamenti di fuel upgrading del SNG in uscita dal reattore monolita.

A valle del reattore monolita i gas vengono raffreddati fino a 240°C, per evitare che nel successivo letto catalitico la temperatura si innalzi troppo. Il successivo reattore è simulato in Aspen Plus<sup>TM</sup> con un modello REQUIL, in quale cioè calcola le composizioni previste per il gas in base all'equilibrio termodinamico (modello termodinamico Peng Robinson). A monte di tale unità il gas viene raffreddato a 50°C e quindi separato dalla parte condensata.

Le composizioni del prodotto ottenuto sono riportate in Tabella 4.8.

**Tabella 4.8.** Composizioni del SNG in uscita dalla sezione di fuel upgrading.

| Composizione                               | [% molare]   |
|--|--------------|
| H <sub>2</sub>                             | 12.8%        |
| CO   | 0.2%         |
| CO <sub>2</sub>                            | 6.7%         |
| H <sub>2</sub> O                           | 1.6%         |
| CH <sub>4</sub>                            | 78.7%        |
| <b>HHV [MJ/Nm<sup>3</sup>]</b>             | <b>33.12</b> |
| <b>Indice di Wobbe [MJ/Nm<sup>3</sup>]</b> | <b>44.28</b> |

Come si può notare da Tabella 4.8, il gas naturale ottenuto rientra nelle specifiche richieste, sia come contenuto di CO, sia come potere calorifico e indice di Wobbe. Si conclude quindi che la produzione di SNG è ottenibile a partire da un reattore di tipo monolitico, il quale presenta il vantaggio di operare con un unico passaggio senza necessità di ricicli.

## 4.6 Analisi energetica della sezione di metanazione

Si analizza ora il processo di metanazione dal punto di vista energetico; la Figura 4.19 rappresenta l'intero processo che comprende sia la prima sezione di gassificazione, sia quella di metanazione del syngas.

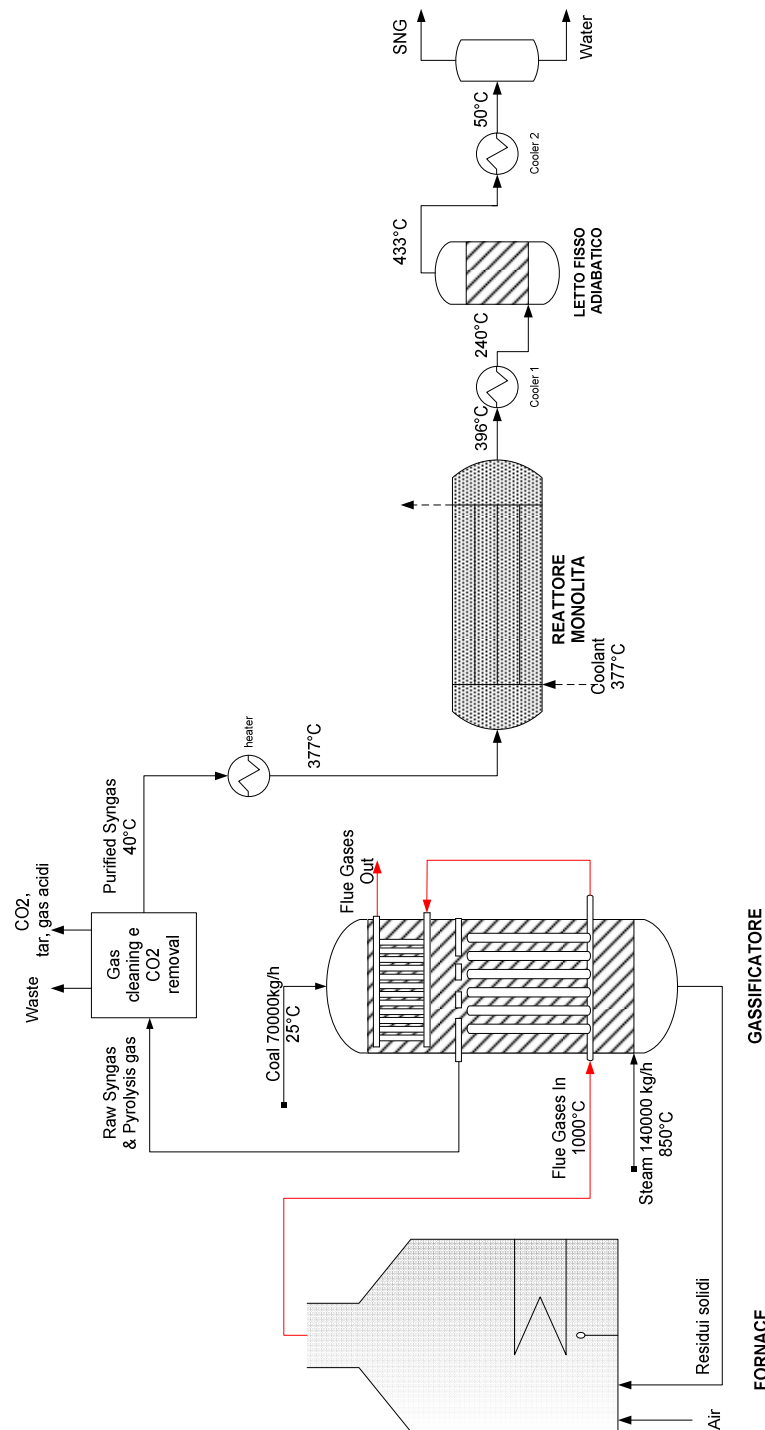


Figura 4.19. Schematizzazione del processo complessivo Coal-to-SNG.

Da dati di letteratura si ha che processi Coal to SNG hanno valori di *cold gas efficiency* (basati su HHV, *higher heating value*) compresi tra 44.6 e 49.4% per alimentazioni di lignite (Gray e al., 2004); altre fonti (DOE/NETL 2007a) riportano un'efficienza del 59.4% per alimentazioni di carbone di tipo PBR. Quest'ultimo dato è calcolato considerando tra gli input energetici il

consumo derivante dalla produzione di ossigeno, e tra gli output anche l'energia elettrica prodotta nell'impianto.

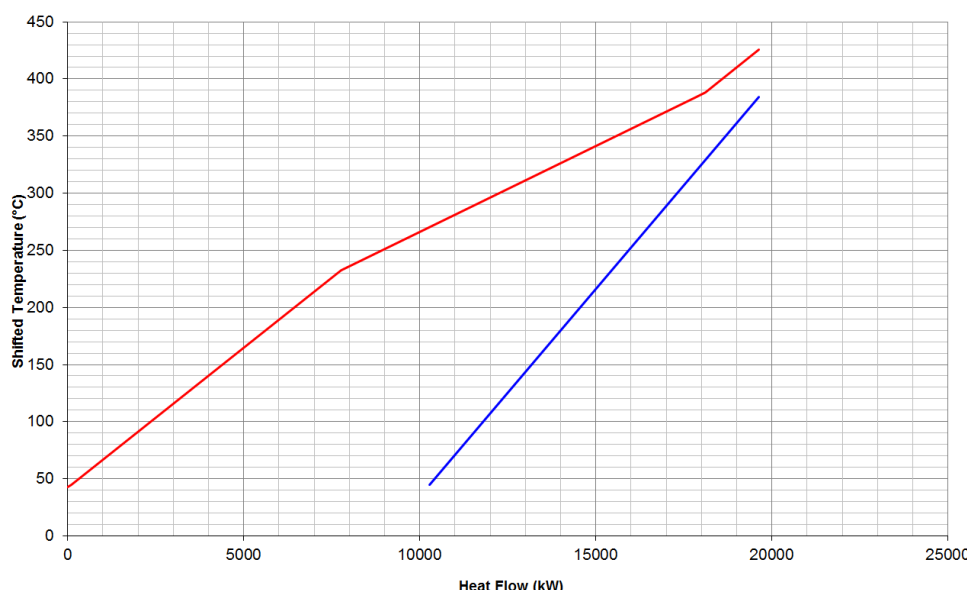
La *cold gas efficiency* dello schema rappresentato in Figura 4.19 risulta pari a 51.6%, assumendo che il carbone in ingresso abbia un potere calorifico superiore di 12452 Btu/lb, (Van der Ploeg e al., 2004). Di conseguenza il valore trovato per questo processo risulta ragionevole.

Resta solo da analizzare la sezione di metanazione con la tecnica della PTA, per verificare i consumi termici netti di questa sezione. In Tabella 4.9 si riporta l'inventario delle correnti presenti.

**Tabella 4.9.** *Classificazione delle correnti nella sezione di metanazione per l'analisi energetica.*

| Descrizione corrente       | Tipo | Temperatura iniziale | Temperatura finale | Heat Duty |
|----------------------------|------|----------------------|--------------------|-----------|
|                            |      | °C                   | °C                 | kW        |
| Purified syngas            | COLD | 40                   | 377                | 9349      |
| Out reattore monolita      | HOT  | 396                  | 240                | 3976      |
| Out letto fisso adiabatico | HOT  | 433                  | 50                 | 15654     |

Dal grafico delle *shifted composite curves* (Figura 4.20) si può notare che nel processo è presente una portata termica da smaltire pari a circa 10.3 MW, utilizzabile per esempio nella sezione di *CO<sub>2</sub> removal* per rigenerare la soluzione di ammine, abbassando così i consumi energetici di tale unità.



**Figura 4.20.** *Shifted Composite curves per il processo di metanazione.*

La rete di scambiatori rigenerativi non è stata realizzata, dal momento che l'unità di CO<sub>2</sub> *removal* è stata considerata come una "black box", trascurando di descriverne portate in gioco e relativa composizione.





# Conclusioni

L'argomento principale affrontato in questa Tesi è la gassificazione del carbone con vapor d'acqua (gassificazione indiretta), in modo da eliminare la necessità di ossigeno, comunemente usato nei processi di gassificazione esistenti. L'ostacolo fondamentale di quando si opera con vapore è costituito dallo scambio termico, che in questo caso è di tipo indiretto.

L'obiettivo dello studio è stato di valutare la possibilità di inserire all'interno del reattore uno scambiatore a baionette, costituito cioè da una serie di tubi concentrici, in cui il calore necessario alle reazioni di gassificazione viene fornito dai fumi generati dalla combustione del char residuo a valle del gassificatore.

L'apparecchiatura ipotizzata consiste quindi di un reattore controcorrente a letto mobile con all'interno uno scambiatore a baionette, ed uno scambiatore a tubi semplici, posizionato in testa, per l'essiccamento e la pirolisi del carbone. Attraverso la simulazione della cinetica delle reazioni di char gasification, ottenuta con il simulatore Aspen Plus<sup>TM</sup>, e la risoluzione dei bilanci termici lungo lo scambiatore a baionette, realizzata con Excel<sup>TM</sup>, si è dimostrato che lo schema proposto è tecnologicamente fattibile ed interessante. Si è inoltre verificato che una volta usciti dalle baionette i fumi possiedono ancora sufficiente energia termica per fornire calore anche alle reazioni di drying e pirolisi che avvengono alla sommità del reattore.

L'efficienza energetica, valutata come *cold gas efficiency*, è stata stimata pari al 54.63%: nei gassificatori più diffusi essa raggiunge livelli del 75%, ma che calano circa al 48% se si considera l'energia spesa nell'unità ASU per la produzione di ossigeno. Un importante vantaggio che la gassificazione indiretta comporta è infatti la mancanza dei costi, peraltro elevati, associati a tale unità.

Un secondo importante aspetto, evidenziato dalla *Pinch Technology Analysis*, è il fatto che il processo è termicamente autosufficiente: infatti non richiede nessun apporto di energia esterna, ma anzi produce potenza termica in eccesso, che può essere convertita per esempio in vapore ad alta pressione.

Il modello messo a punto è stato valutato per condurre studi di sensibilità: si è visto che le variabili operative che influiscono di più sulle prestazioni del processo sono il rapporto ponderale steam/coal inviato al gassificatore e la temperatura del vapor d'acqua. L'aumento di vapore comporta da un lato la diminuzione delle dimensioni dell'apparecchiatura, ma dall'altro aumenta il consumo energetico per la sua produzione e si innalza la percentuale di vapor d'acqua

non reagito nel syngas, che una volta condensato si ripercuote in un più elevato costo per il trattamento a valle.

L'aumento della temperatura del vapore in ingresso migliora le performance del processo in termini di produttività e *cold gas efficiency*, ma fa aumentare i consumi energetici per il surriscaldamento del vapore.

La seconda parte della Tesi ha considerato la possibilità di produrre gas naturale sintetico (SNG) attraverso la metanazione del syngas ottenuto nel gassificatore precedente. In particolare si è valutata la possibilità di condurre questa reazione in un reattore monolitico, reattore particolarmente indicato per reazioni fortemente esotermiche quali quella di metanazione del gas di sintesi. Il vantaggio che ne deriva è la possibilità di ottenere una buona conversione in un unico passaggio, senza necessità di riciclare reagenti o adottare più unità in serie.

Si è dimostrato, mediante una simulazione con il software gProms<sup>TM</sup>, che all'interno del reattore si manifesta un "hot spot" per quanto riguarda la temperatura del catalizzatore, il quale diventa stazionario dopo un breve intervallo di tempo.

La presenza di questo picco, al di sotto della temperatura di degradazione del catalizzatore, massimizza la conversione di reagenti in funzione della portata di gas alimentata.

Con le simulazioni effettuate si può concludere che il processo di gassificazione con vapore d'acqua e di metanazione del syngas con catalizzatore monolitico sono pronti per una valutazione tecnico-economica e successiva verifica sperimentale.

# Riferimenti bibliografici

- Akhlash, J. (2012). Simulation of Coal Gasification Process using steam with Aspen Plus. Tesi di Laurea in *Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali*, Università degli Studi di Padova e NED, *University of Engineering and Technology* (Karachi, Pakistan).
- Belgiorno. V.. G. De Feo. C. Della Rocca. (2003). Energy from Gasification of Solid Wastes. *Waste Management*. **23**. 1-15.
- Bird. R.B.. W.E. Stewart. E.N. Lightfoot. (2001). *Transport Phenomena* (2<sup>nd</sup> ed.). John Wiley & Sons. p.28.
- Boger, T.; M. Menegola, (2005). Monolithic catalysts with high thermal conductivity for improved operation and economics in the production of phthalic anhydride. *Ind. Eng. Chem. Res*, **44**, 30-40.
- BP (2012). *Statistical Review of World Energy* 2012.
- Burciaga. D.. (2005). Black Liquor Gasification: The Foundation of the Forest Bio-Refinery “New Value Streams”. ThermoChem Rec. Int'l Inc. Presentato a *Engineering. Pulping. Environmental Conference*. 28-31 Agosto. Philadelphia. Disponibile a:
- Bussman. W.. Baukal. C.. and French. K.. (2005). Variable Test Furnace Cooling. Presentato a *Summer Heat Transfer Conference*. San Francisco. 17-22 Giugno.
- Cen. K.F. Ni M.J.. Z.Y. Luo. J.H. Yan. Y. Chi. M.X. Fang. X.T. Li. L.M. Cheng (1998). *Theory. design and operation of circulating fluidized bed boilers*. Beijing: Chinese Electric Power Press.
- Coulson. J.M.; Richardson. J.F.; Backhurst. J.R.; Harker. J.H. (1999). *Chemical Engineering Volume 1 - Fluid Flow. Heat Transfer and Mass Transfer* (6<sup>th</sup> Edition). Elsevier. p.384.
- Dean, C.C., J. Blamey, N.H. Florin, M.J. Al-Jeboori, P.S. Fennell (2011). The calcium looping cycle for CO<sub>2</sub> capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production. *Chem. Eng. Res. Des.*, **89**, 836-855.
- Desai. P.. and C. Y. Wen. (1978). Computer Modeling of MERC's Fixed Bed Gasifier. *Report prepared for Morgantown Energy Research Center*.
- Dittus. F. W.. L. M. Boelter (1930). *University of California (Berkeley) Pub. Eng.* **2**. 443.
- DOE/NETL-2007/1251 (2007). Alaska Coal Gasification Feasibility Studies–Healy Coal-to-Liquids Plant. *Final Report for Subtask 41817.333.01.01*

- DOE/NETL-401/040607 (2007a) Industrial Size Gasification for Syngas, Substitute Natural Gas and Power Production.
- Ekbom. T., M. Lindblom. N. Berglin. P. Ahlvik. (2003). Technical and Commercial Feasibility Study of Black Liquor Gasification with Methanol/DME Production as Motor Fuels for Automotive Uses – BLGMF. Report per il programma ALTENER (*Energy Framework Programme*).
- Ferrara, F., G. Cali, C. Frau, A. Pettinau (2009). Experimental and numerical assessment of the CO<sub>2</sub> absorption process in the Sotacarbo pilot platform. 1<sup>st</sup> *International Conference on Sustainable Fossil Fuels for Future Energy – S4FE*.
- Fryda. L., K.D. Panopoulou. J. Karlc. E. Kakarasa. (2008). Exergetic analysis of solid oxide fuel cell and biomass gasification integration with heat pipes. *Energy* **33**. 292–299.
- Gascoyne, C., A. Aik, (2011). Unconventional Gas and Implications for the LNG Market. *Pacific Energy Summit 2011* tenuto dal National Bureau of Asian Research.
- Groppi, G., Tronconi, E., (2000). Design of novel monolith catalyst supports for gas/solid reactions with heat exchange. *Chemical Engineering Science*, **55**: 2161-2171.
- Groppi, G., E. Tronconi, (2001). Simulation of structured catalytic reactors with enhanced thermal conductivity for selective oxidation reactions. *Catal. Today*, **69**, 63-73.
- Groppi, G., Tronconi, E., (2005). Honeycomb supports with high thermal conductivity for gas/solid chemical processes. *Catal. Today*, **105**, 297-304.
- Hansson. J., A. Leveau. C. Hulteberg. (2011). Biomass Gasifier Database for Computer Simulation. *Rapport SGC 234*.
- Hilpert. R.. (1933). *Forsch. Geb. Ingenieurwes.* **4**. 215.
- Hobbs. M.L. . P.T. Radulovic. L.D. Smoot (1992). Modeling fixed-bed coal gasifiers. *AIChE J.* **38**. 681-702.
- Hofbauer. H. (2002). Biomass CHP-Plant Güssing: a success story. Articolo presentato a *Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste Expert Meeting*. Strasbourg.
- Hurd, N. L. (1946). Mean temperature difference in the Field or bayonet tube. *Industrial and engineering chemistry*. **38** (12): 1266–1271.
- IEA - International Energy Agency (2011) *CO<sub>2</sub> Emissions from fuel combustion. Highlights*.
- IEA - International Energy Agency (2011). *World Energy Outlook 2011*.
- Incropera. F.P.. DeWitt. D.P.. (2001). *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. Wiley. New York (USA).

- Karellas, S., K.D. Panopoulos, G. Panousis, A. Rigas, J. Karl, E. Kakaras, (2012). An evaluation of Substitute natural gas production from different coal gasification processes based on modeling. *Energy* **45**. 183–194.
- Karl. J.. D. Hein. (2002). Performance characteristics of the Biomass Heatpipe Reformer. Presentato a 12<sup>th</sup> *European Conference on Biomass for Energy*. Amsterdam.
- Kirnbauer. F.. V. Wilk. H. Kitzler. S. Kern. H. Hofbauer (2012). The positive effects of bed material coating on tar reduction in a dual fluidized bed gasifier. *Fuel*. **95**: 553-562.
- Kopyscinski, J., T. J. Schildhauer, F. Vogel, S.M.A. Biollaz, A. Wokaun (2010). Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate reactor for the kinetic study of CO methanation. *Journal of Catalysis* **271**: 262–279.
- Kopyscinski, J., T. J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz (2010a). Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. *Fuel*. **89**:1763–1783
- Korn. F.. (2008). Heat pipes and its applications. Project Report *MVK160 Heat and Mass Transport*. Lund. Svizzera.
- Kunii D, Levenspiel O. (1991) *Fluidization engineering, butterworth-heinemann*, Boston, 2<sup>nd</sup> edizione.
- M.L. Hobbs. P.T. Radulovic. L.D. Smoot. (1992). Modeling fixed-bed coal gasifiers. *AIChE J.* **38**. 681-702.
- Manfrida. G. (2005) Gassificazione. Disponibile a:
- McKetta. John J. (1992) *Heat Transfer Design Methods*. M. Dekker. New York (USA). p.88.
- O’Doherty. T.. Jolly. A.J. and Bates. C.J.. (2001). Analysis of a bayonet tube heat exchanger. *Appl. Therm. Eng.* **21**. 1-18.
- Pettinau, A., C. Frau, (2010) Sperimentazione di sistemi di assorbimento dell’anidride carbonica. Report Ricerca di Sistema Elettrico, ENEA.
- Reid, R.C.; J.M. Prausnitz, B.E. Poling, (2004). *The Properties of Gases and Liquids*, 5<sup>th</sup> edition. New York: MacGraw-Hill.
- Rhodes. M. (2008) *Introduction to Particle Technology* (2<sup>nd</sup> Ed.) John Wiley & Sons. p.212
- Shah, R.K.; A.L. London, (1978). *Laminar flow forced conduction in ducts*; Academic Press, New York.
- Smoot. L.D.. P.J. Smith (1985). *Coal Combustion and Gasification*. Springer Publications.

- Sudiro, M., A. Bertucco, (2010). Synthetic Natural Gas (SNG) from Coal and Biomass: a Survey of Existing Process Technologies, Open Issues and Perspectives. *Natural Gas*, Edited by Primoz Potocnik.
- Sudiro, M., A. Bertucco, G. Groppi, E. Tronconi (2010a). Producing Natural Gas in once-through reactors: a simulation of conductive honeycomb catalysts performances. Report interno, presentato a *Industrial & Engineering Chemistry Research*.
- Sudiro, M. (2008). Alternative processes for the production of biofuels and synthetic fuels: development. simulation and optimization. Tesi di dottorato in *Ingegneria Chimica*. DIPIC. Università di Padova.
- Suuberg, E.M. . W.A. Peters. J.B. Howard (1978). Product composition and kinetics of lignite pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **17**. 37-46.
- Tronconi, E., G. Groppi, T. Boger, A. Heibel, (2004). Monolithic catalysts with 'high conductivity' honeycomb supports for gas/solid exothermic reactions: characterization of the heat-transfer properties. *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 4941-4949.
- Twigg, M. V., (1989). *Catalyst Handbook*, Wolfe Publication, London.
- Van der Meijden, C.M., L.P.L.M. Rabou, A. Van der Drift, B.J. Vreugdenhil, R. Smit, (2011). Large Scale Production Of Bio Methane From Wood. Presentato a *International Gas Union Research Conference (IGRC)*, Seoul, South Korea. 19-21 Ottobre.
- Van der Meijden, C.M. (2010). Development of the MILENA gasification technology for the production of Bio-SNG. Tesi di Laurea presso *Technische Universiteit Eindhoven* (Paesi Bassi).
- Van der Ploeg, H.J., T. Chhoa, P.L. Zuideveld, (2004). The Shell Coal Gasification Process for the US Industry. *Gasification Technology Conference*, Washington DC, Ottobre 2004.
- Varriale, M.. (2012). *Carbone: un ritorno al passato inutile e pericoloso*. Dossier WWF.
- Vernizzi, G., (2009). Comportamento termico di reattori di ossidazione parziale catalitica. Laurea Specialistica in *Ingegneria Energetica*, Facoltà di Ingegneria Industriale, Politecnico di Torino.
- Weerachanchai, P.. M. Horio and C. Tangsathitkulchai. (2009). Effects of gasifying conditions and bed materials on fluidized bed steam gasification of wood biomass. *Bioresource Technology*. **100(3)**. 1419-1427.
- Wen, C.Y. . T.Z. Chung (1979). Entrainment coal gasification modeling. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*

- Wen. C.Y., H. Chen. M. Onozaki (1982). User's manual for computer simulation and design of the moving bed coal gasifier. *Report submitted to Morgantown Energy Technology Center and U.S. Department of Energy.*
- Wen. C.Y., P. R. Desai. (1975). Factors Affecting the Thermal Efficiency of a Gasification Process. *Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.* **20**, p.219
- Wesenberg. M. H.. (2006). Gas Heated Steam Reformer Modelling. Tesi di dottorato presso *Department of Chemical Engineering*. Norwegian University of Science and Technology.

### **Siti web**

- |   |                              |
|---|------------------------------|
| <a href="http://www.assocarboni.it">http:// www.assocarboni.it</a>  | (ultimo accesso: 14.06.2012) |
| <a href="http://www.engineeringpage.com">http:// www.engineeringpage.com</a>                              | (ultimo accesso: 30.08.2012) |
| <a href="http://www.tappi.org">http://www.tappi.org</a>   | (ultimo accesso: 26.09.2012) |
| <a href="http://www.milenatechnology.com">http://www.milenatechnology.com</a>                             | (ultimo accesso: 02.10.2012) |
| <a href="http://www.karlsteiger.de">http://www.karlsteiger.de</a>   | (ultimo accesso: 02.10.2012) |
| <a href="http://events.cleantech.com">http://events.cleantech.com</a>                                     | (ultimo accesso: 03.10.2012) |
| <a href="http://ec.europa.eu/research">http://ec.europa.eu/research</a>                                   | (ultimo accesso: 03.10.2012) |
| <a href="http://www.chimica-cannizzaro.it">http://www.chimica-cannizzaro.it</a>                           | (ultimo accesso: 06.10.2012) |
| <a href="http://www.topsoe.com">http://www.topsoe.com</a>   | (ultimo accesso: 08.10.2012) |
| <a href="http://www.syngasrefiner.com/sng">http://www.syngasrefiner.com/sng</a>                           | (ultimo accesso: 10.10.2012) |
| <a href="http://wwwdakotagas.com">http://wwwdakotagas.com</a>   | (ultimo accesso: 11.10.2012) |
| <a href="http://www.kakoki.co.jp">http://www.kakoki.co.jp</a>   | (ultimo accesso: 11.10.2012) |
| <a href="http://www.topsoe.com">http://www.topsoe.com</a>   | (ultimo accesso: 11.10.2012) |
| <a href="http://www.dakotagas.com">www.dakotagas.com</a>  | (ultimo accesso: 11.10.2012) |
| <a href="http://www.lindeus-engineering.com">http://www.lindeus-engineering.com</a>                       | (ultimo accesso: 11.10.2012) |
| <a href="http://greatpointenergy.com/ourtechnology.php">http://greatpointenergy.com/ourtechnology.php</a> | (ultimo accesso: 12.10.2012) |
| <a href="http://netl.doe.gov/publications">http://netl.doe.gov/publications</a>                           | (ultimo accesso: 12.10.2012) |
| <a href="http://www.me.berkeley.edu/gri_mech">http://www.me.berkeley.edu/gri_mech</a>                     | (ultimo accesso: 12.10.2012) |