

***DOTTORATO IN INGEGNERIA CHIMICA DELL'AMBIENTE E DELLA
SICUREZZA XXIII° ciclo***

***Decarbonizzazione e desolforazione
del syngas proveniente dal processo di
gassificazione per produrre idrogeno e
tecnologie CTL***



Università degli Studi di Roma Sapienza

***DOTTORATO IN INGEGNERIA CHIMICA DELL'AMBIENTE E DELLA
SICUREZZA***

XXIII ciclo

***Decarbonizzazione e desolforazione
del syngas proveniente dal processo di
gassificazione per produrre idrogeno
e tecnologie CTL***

Relatore: Prof. Nicola Verdone

Correlatore: Ing. Paolo Deiana

Dottoranda: Ing. Claudia Bassano



*Decarbonizzazione e desolforazione del syngas proveniente dal processo di
gassificazione per produrre idrogeno e tecnologie CTL*

*Ai miei genitori
Ai miei figli
E a tutti coloro che mi sono stati vicino in questo lavoro di tesi*



Ringraziamenti

Ringrazio il Prof. Nicola Verdone dell'Università di Roma Sapienza per il supporto a questo lavoro di tesi; in particolare l'Ing. Deiana dell'ENEA e l'Unità Tecnica UTTEI-COMSO per avermi dato la possibilità di sviluppare l'elaborazione svolta fornendomi strutture, mezzi e trasferimento di competenze.



Riassunto

Il lavoro elaborato nella tesi riporta la valutazione della fattibilità tecnico-economica di un impianto di produzione dei combustibili liquidi che utilizza il processo Fischer Tropsch integrato con tecnologie di cattura della CO₂. L'analisi di sistema è stata sviluppata con l'ausilio del codice di simulazione impiantistica Aspen Plus. Pertanto si è analizzato un impianto di tipo dimostrativo collegato alle potenzialità della miniera del Sulcis e si è stimata una taglia impiantistica di circa 9000 barili/giorno di combustibili liquidi prodotti equivalenti ad un consumo di circa 4500 tonni/giorno di carbone. La valutazione della configurazione impiantistica si è sviluppata attraverso l'integrazione delle differenti sezioni al fine di ottimizzare gli scambi energetici. Si sono quindi stimate le prestazioni in termini di bilanci in massa ed energia di due tipologie di impianti senza CCS e con CCS, con l'obiettivo di analizzare l'impatto sull'efficienza dell'inserimento della cattura della CO₂. I risultati indicano che più del 47 % dell'input energetico viene convertito in energia elettrica e prodotti liquidi con una differenza di due punti percentuali tra i due casi, ed un resa in combustibili liquidi del 40 %.) Relativamente alla resa di prodotti liquidi si è ottenuta una selettività pari a $S_{C5+}=0,82$. L'analisi economica e finanziaria è stata sviluppata stimando l'attualizzazione dell'investimento ovvero il valore attuale netto, il TIR ed il pay back. La struttura finanziaria e le assunzioni utilizzate scelte sono quelle tipiche per la valutazione di fattibilità economica in impianti di potenza. Considerato il petrolio come il prodotto concorrenziale si è stimata la convenienza delle due configurazioni analizzate individuando il valore minimo del prezzo del greggio al fine di ottenere un TIR del 20 %. Infine si è sviluppata un'analisi di sensitività variando i principali parametri di interesse. Ovvero si è parametrizzato il costo di mercato della quota CO₂ al fine di individuare il valore che permette una convenienza economica nell'introduzione della cattura della CO₂ rispetto alla sua emissione senza cattura. Un'analisi parametrica in funzione del prezzo del greggio ha permesso di delineare la sensibilità dell'iniziativa rispetto a questa grandezza.

Parole chiave: Cattura CO₂, Coal To liquid , simulazione diprocesso, fattibilità economica

Abstract

This study analyzes the technical and economic feasibility of possible integration of Fischer Tropsch based Coal to Liquid (CTL) plants with Carbon Capture and Storage Technologies (CCS). CTL plants could be multipurpose and for this reason, starting from coal, can accomplish to different energy products like liquid fuels, as diesel and gasoline, chemicals, electricity and hydrogen. Different plant configuration are possible especially in the case of integration with CCS technologies. Obviously the choice of the optimal process configuration is the one that better meets technical and economical requirements. In order to make a first



assessment, a screening of suitable technologies has been made and the CTL facility study has been based on commercial coal gasification and Fischer-Tropsch technologies. The system configuration selected and the plant performance has been evaluated using Aspen Plus software. Another important aim of the work is the integration, within the identified configurations, of the different sections of the plant through the adoption of solutions that ensure the highest values of energy efficiency and thus lower costs. The considered plant size was in the range of 8000 ÷ 15000 bbl/day of liquid fuel products, equivalent to a consumption of about 4500 tonn/day of coal fed to the gasification island. The ultimate goal was to evaluate the potential of the identified plant in order to define a first process optimization and to perform an economic evaluation. The objective of this study has been to determine the unit cost of energy produced as a liquid product and to evaluate the convenience of the system compared to the cost of crude oil. The economic analysis was done to estimate the return on investment (IRR), the payback period and the net present value for different configurations with CCS or without CO₂ capture. Beside in order to investigate the most influencing factors a sensitivity analysis was carried out. The results shows that the cost-effectiveness depends strongly on oil price and powerful synergism among polygeneration CTL systems and CO₂ capture systems.

Keywords: Coal to Liquids, Carbon Capture and Storage, CO₂



INDICE

Capitolo 1	Introduzione e obiettivi	7
Capitolo 2	La gassificazione	11
2.1	La chimica della gassificazione	12
2.2	Categorie principali per gassificatori commerciali	20
2.2.1	Gassificatori a letto fisso o mobile	23
2.2.1	Gassificatori a letto fluido	25
2.2.1	Gassificatori a letto trascinato	26
2.3	I trattamenti del syngas	28
Capitolo 3	Le tecnologie CCS	
3.1	Normativa e indirizzi politici	35
3.2	I cicli combinati IGCC	38
Capitolo 4	Le tecnologie di decarbonizzazione e desolforazione	43
4.1	Rimozione dei composti dello zolfo	44
4.2	Rimozione della CO₂	51
Capitolo 5	I processi di produzione di combustibili liquidi	57
5.1	Le tecnologie CTL	58
5.2	Il processo Fischer Tropsch	60
5.2.1	Chimica del processo Fischer Tropsch	61
5.2.2	Tecnologia e reattori	65
5.3	Trattamento del syngas negli impianti CTL	69
5.4	Schemi di processo	72
5.5	Stato della tecnologia e Company	74
5.5.1	Impianti CTL in Cina	76
5.5.2	Impianti CTL in Sud Africa	76
5.5.3	Impianti CTL negli Stati Uniti	78
5.6	Valutazioni economiche	78
5.7	Attività di ricerca nei processi CTL	81



Capitolo 6 La simulazione di un impianto CTL	82
6.1 Il codice AspenPlus	84
6.2 Le configurazioni impiantistiche analizzate	85
6.2.1 Sezione di gassificazione	87
6.2.2 Sezione di depurazione del syngas	89
6.2.3 Sezione di conversione in combustibili liquidi	94
6.3 Assunzioni	98
6.3.1 Assunzioni sezione AGR	98
6.3.2 Assunzioni sezione Fischer Tropsch	104
6.3.3 Assunzioni della sezione di potenza	110
6.4 Risultati della simulazione	114
6.4.1 Risultati AGR	114
6.4.2 Risultati sezione Fischer Tropsch	122
6.4.2 Risultati sezione di potenza	128
6.4.3 Risultati complessivi e bilanci dell'impianto	130
Capitolo 7 Analisi economica	137
7.1 Stima e metodologia dei costi totali di impianto	139
7.2 Assunzioni economiche e finanziarie	144
7.3 Stima dei costi e dei ricavi	146
7.3.1 Stima dei costi operativi	146
7.3.2 Stima dei ricavi	150
7.4 Risultati dell'analisi economico finanziaria	151
7.4.1 Analisi di sensitività	154
Capitolo 8 Conclusioni	162
ACRONIMI	165
BIBLIOGRAFIA	166
Lavori prodotti	169



Capitolo 1

Introduzione e obiettivi

Gli obiettivi dell'attività di ricerca sono stati sviluppati nell'ambito del tema della decarbonizzazione e desolforazione del syngas proveniente dal processo di gassificazione del carbone, nonché nell'ambito delle tecnologie Coal to Liquid (CTL).

Tali tematiche risultano contestuali alle politiche energetiche nazionali ed europee che recentemente si sono perseguite per rispondere alla crescente richiesta di energia elettrica e di combustibili per autotrazione nei paesi industrializzati. Pertanto nell'ottica di un utilizzo diversificato delle fonti primarie va considerato che il ricorso all'utilizzo del carbone, è condizionato, oltre che dall'impiego di tecnologie pulite sempre più efficaci nella riduzione delle emissioni di macro e microinquinanti, dalla introduzione di soluzioni in grado di abbattere le emissioni di CO₂.

Quindi, poiché a livello politico si è consolidata la consapevolezza che per fronteggiare i cambiamenti climatici, l'impiego delle tecnologie CCS risulta un'opzione indispensabile di cui avvalersi per perseguire una corretta politica sviluppo socio-economico sostenibile, l'Unione Europea ha emanato delle direttive che impongono l'adozione delle tecnologie CCS negli impianti da realizzare dopo il 2020 (Revised emission trading Directive -Directive 2009/29/EC).



Per di più, in considerazione della crescente crisi di disponibilità di petrolio e di incremento tendenzialmente costante del suo prezzo, anche le tecnologie che portano alla trasformazione del carbone in combustibile liquido (“coal to liquid”) sono di rinnovato interesse nell’ambito della ricerca, anche alla luce della possibilità di una loro integrazione con le tecnologie di cattura della CO₂.

Relativamente alle tecnologie di cattura della CO₂ e alle tecnologie CTL molte di queste sono già disponibili dato il loro vasto impiego in campo petrolchimico e in altri settori industriali. Si tratta quindi di una loro implementazione ed integrazione con le moderne tecnologie di produzione di energia elettrica così da iniziare la fase di dimostrazione industriale per produrre elettricità da combustibili fossili con emissioni di CO₂ prossime allo zero.

Per quanto riguarda le politiche nazionali, in Italia il Governo nel definire le nuove indicazioni di politica energetica in materia di nucleare, di utilizzo dei combustibili fossili e delle fonti rinnovabili per la produzione di energia, ha previsto la realizzazione di un apposito progetto dimostrativo sulla cattura e il confinamento della CO₂ emessa dagli impianti termoelettrici. In questo quadro normativo l’area del Sulcis risulta tra le aree di interesse per l’applicazione dei recenti indirizzi di politica energetica, ovvero nel particolare per l’applicazione delle tecnologie CCS sia per l’aspetto di cattura che per l’aspetto di storage.

Il lavoro si è quindi inserito in questo contesto, ipotizzando la realizzazione di un impianto a bocca di miniera di taglia dimostrativa, legata alle potenzialità della miniera del Sulcis (circa 1 Mt/anno di carbone estratto).

Pertanto si è elaborato uno studio e un’analisi di sensibilità mediante codicistica di sistema, di tipo commerciale, con l’obiettivo di individuare e dimensionare una configurazione ottimizzata di impianto che tenesse conto dell’integrazione delle differenti sezioni allo scopo di ottimizzare gli scambi energetici.

Si sono quindi stimate le prestazioni in termini di bilanci in massa ed energia di due tipologie di impianti: una tipologia convenzionale e una equipaggiata di tecnologie CCS; con l’obiettivo di analizzare l’impatto sull’efficienze dell’inserimento della cattura della CO₂.

L’analisi di sistema ha fornito le basi di calcolo per la stima della redditività economica dell’impianto analizzato nelle sue due configurazioni. Si è determinato il costo dell’unità di energia prodotta come prodotto liquido e valutata la convenienza dell’impianto rispetto al costo del petrolio, considerato il principale prodotto concorrenziale. L’analisi economica e finanziaria è stata sviluppata stimando l’attualizzazione dell’investimento ovvero il valore attuale netto, il TIR ed il pay back.



Contesto generale e ruolo dell'ENEA

Questo lavoro di tesi si inserisce tra le attività condotte da ENEA nell'ambito del programma "Ricerca di Sistema Elettrico" che prevede una serie di iniziative R&D finalizzate alla riduzione del costo dell'energia elettrica, al miglioramento dell'affidabilità del sistema e della qualità del servizio, alla riduzione dell'impatto sull'ambiente e all'utilizzo razionale delle risorse energetiche del Paese.

Le attività di ricerca e sviluppo, gli obiettivi e gli stanziamenti economici sono definiti attraverso Piani triennali per l'attuazione dei quali il Ministero dello Sviluppo Economico stipula Accordi di Programma (AdP) con ENEA attraverso la stesura di un Piano Annuale di Realizzazione PAR. Il PAR è suddiviso in Aree prioritarie di intervento e comprende più progetti di ricerca, gli studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂ (progetto 2.2) si inseriscono nell'area produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente.

Questi studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e sulle tecnologie CCS si pongono come obiettivo la realizzazione di impianti dimostrativi che contribuiscano al superamento delle principali problematiche legate all'applicazione della cattura della CO₂ agli impianti (penalizzazione in termini di costo e di rendimento). Tra gli obiettivi finali delle attività svolte è previsto lo studio ed ottimizzazione dei processi CTL (Coal To Liquid). Il lavoro articolato su tre anni ha visto coinvolti oltre l'ENEA il Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano, il Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienze dei Materiali dell'Università di Pisa e la Sotacarbo S.p. A. società partecipata ENEA Regione Sardegna.

Inquadramento territoriale

L'idea base del progetto nasce dalla grande opportunità offerta da un insieme di iniziative in corso in Sardegna, localizzate nell'area carbonifera del Sulcis, condotte presso i laboratori e gli impianti di SOTACARBO e presso l'area mineraria gestita da CARBOSULCIS, con la forte presenza di ENEA, ex Cesi Rierca, Sardegna Ricerche e la partecipazione di Università ed operatori industriali.

Le attività in corso sono focalizzate essenzialmente sulle seguenti tematiche:

Gassificazione del carbone, cattura della CO₂ con produzione di idrogeno ed elettricità

Sono in corso studi e sperimentazioni su due impianti realizzati presso Sotacarbo: il primo è di piccola taglia (circa 400 kWt) ed è in grado di arrivare alla separazione della CO₂ e alla produzione di idrogeno; il secondo è un gassificatore pilota di taglia semindustriale (4 MWt). Alle attività partecipano, oltre a Sotacarbo ed ENEA, Università ed operatori industriali.



Confinamento della CO₂ con tecnica ECMB.

Sono in corso studi e sperimentazioni da parte di Carbosulcis, con il concorso di organismi nazionali ed internazionali, per la messa a punto e dimostrazione della tecnica ECBM (Enhanced Coal Bed Methane, consistente nella iniezione di anidride carbonica nei bacini carboniferi e nell'estrazione del metano originariamente intrappolato negli strati di carbone): dopo studi preliminari di fattibilità è già iniziata l'attività in campo con analisi geologiche degli strati carboniferi e con l'avvio della prima perforazione di un pozzo. L'area individuata è molto interessante anche perché al di sotto degli strati carboniferi prima citati, che si estendono oltre la costa al disotto del fondo marino, sono presenti giacimenti acquiferi salini che si prestano molto bene alla sperimentazione delle relative tecniche di confinamento. A tali attività partecipano Sotacarbo ed ENEA.

Coal to liquid

Carbosulcis, al fine di valorizzare le potenzialità del bacino del Sulcis, ha già avviato studi di fattibilità per la produzione di combustibili liquidi da carbone, confrontandosi a livello internazionale con operatori già impegnati nel settore e valutando utile e molto promettente un impegno in tale settore. Analogo interesse è stato manifestato da Sotacarbo che potrebbe ospitare l'impiantistica da realizzare presso la propria area sperimentale giovandosi di infrastrutture esistenti e dei laboratori già operativi.



Capitolo 2

La gassificazione

La gassificazione è un processo termochimico attraverso il quale si realizza la conversione di un combustibile solido in un gas principalmente costituito da idrogeno e monossido di carbonio. La conversione avviene attraverso una serie di reazioni chimiche tra il combustibile e differenti agenti gassificanti quali aria, vapore e ossigeno [3].

La gassificazione del carbone è una tecnologia consolidata fin dal 1930 e circa 50-60 Mt/anno di carbone viene gassificato ogni anno per produrre circa 150 milioni di m³/giorno di syngas (Simbeck e Johnson, 2001).

Il processo di gassificazione consiste principalmente nella trasformazione del carbone o di altri combustibili solidi o liquidi in un combustibile di tipo gassoso, principalmente a seguito di ossidazioni parziali. Uno dei principali vantaggi della gassificazione è il ridotto volume di gas da trattare per purificarlo nei suoi composti indesiderati rispetto ai fumi provenienti dal processo di combustione. Un'ulteriore vantaggio è la possibilità di generare un syngas il cui utilizzo può essere destinato a più finalità dalla produzione di energia elettrica, alla produzione di idrogeno alla produzione di combustibili liquidi.

La gassificazione era originariamente utilizzata all'inizio del diciannovesimo secolo per produrre gas di città il cui utilizzo era destinato all'illuminazione stradale o domestica. Con l'avvento dell'elettricità la gassificazione perse di importanza per recuperarla durante la seconda guerra mondiale poiché la



Germania sviluppò il processo di produzione di combustibili liquidi a partire dal carbone; parallelamente negli anni '30, con l'avvento dell'unità di separazione dell'aria che permise la produzione di ossigeno a basso costo, furono commercializzate e sviluppate nuove tecnologie basate sul processo della gassificazione ad ossigeno che ne permetteva l'aumento dei rendimenti energetici. In questo contesto si svilupparono i gassificatori a letto fisso Lurgi dry ash, a letto trascinato Kopper-Totzek e a letto fluido Winkler. Dopo la seconda guerra mondiale la gassificazione venne ampiamente utilizzata nel settore della raffinazione del petrolio principalmente per trattare sottoprodotti del processo di distillazione al fine di produrre idrogeno o altri prodotti da utilizzare nell'industria petrolchimica. L'interesse nella gassificazione del carbone per produzione energetica si sviluppò intorno agli anni '70, Compagnie come la Texaco, la Shell e la Dow investirono nello sviluppo di gassificatori ad alta pressione con l'obiettivo di sostituire il gas naturale con un syngas più conveniente. In particolare recentemente la rapida crescita economica della Cina e le vaste riserve di carbone da sfruttare a basso costo, ha visto svilupparsi notevolmente la domanda di processi che producono chemicals o combustibili liquidi a partire dalla gassificazione del carbone. Inoltre la necessità ormai consapevolmente accettata a livello mondiale di ridurre le emissioni di CO₂, attraverso l'adozione di tecnologie CCS, ha incrementato l'utilizzo di impianti combinati per la produzione di energia elettrica basati sul ciclo IGCC, che permettono di applicare processi di cattura della CO₂ attraverso tecnologie definite precombustion.

2.1 La chimica della gassificazione

Il processo di gassificazione produce un gas di sintesi o syngas costituito nei suoi componenti principali da CO, CO₂, CH₄, H₂, H₂O, N₂, e ceneri ovvero il residuo solido che non reagisce e che a seconda della tecnologia e del tipo di carbone utilizzato si presentano in forme diverse.

Il processo di gassificazione consiste principalmente nella trasformazione del carbone o di altri combustibili solidi o liquidi in un combustibile di tipo gassoso, principalmente a seguito di ossidazioni parziali [1].

Nei gassificatori il carbone subisce trasformazioni successive man mano che viene riscaldato [3]. Si ha prima la deumidificazione, seguita da un processo di pirolisi che conduce alla formazione di gas. Il gas di pirolisi è composto prevalentemente da idrocarburi a bassa massa molecolare (generalmente indicati come C_nH_m) i quali vaporizzano in corrispondenza di temperature relativamente basse. Da questi si formano nel range 300÷500 °C composti pesanti in fase liquida quali oli vari, TAR (Topping Atmospheric Residue, miscela liquida di idrocarburi pesanti) e fenoli. In corrispondenza di un ulteriore aumento della temperatura queste molecole si rompono gassificandosi e resta in fase non gassosa solo il nucleo



carbonioso del carbone, detto “char” che gassifica più lentamente lasciando alla fine le ceneri. Queste ultime possono essere portate allo stato fuso se si opera al di sopra dei 1100÷1200 °C: nel successivo raffreddamento tendono a coalescere formando lo “slag” ovvero un agglomerato inerte di grossa granulometria facile da smaltire.

Il char gassificando produce CO, CO₂, idrogeno e metano. Il TAR e il gas di pirolisi subendo processi di cracking, cioè di rottura dei legami chimici, conducono alla formazione di metano, idrogeno e monossido di carbonio. Durante la gassificazione si sviluppano numerose reazioni che contribuiscono a modificare la composizione del syngas prodotto.

Oltre alla fase gassosa dalla pirolisi si produce anche il tar e il char. Il Tar (Topping Atmospheric Residue) è costituito da una miscela di composti idrocarburici.

Infine il char è costituito dai composti organici del carbone che rimangono allo stato solido dopo la separazione dei composti volatili e del tar [2].

Nel gassificatore, il combustibile primario subisce quattro processi che, soprattutto nei reattori operanti in controcorrente, hanno luogo in zone ben definite del reattore: preriscaldamento ed essiccazione, pirolisi, gassificazione e combustione (Hobbs et al., 1992).

Nella fase di essiccazione il combustibile riscaldato perde il suo contenuto in acqua attraverso un processo che si sviluppa rispetto agli altri molto velocemente.

Durante la fase di pirolisi avviene la decomposizione termochimica del solido organico, ottenuto mediante l’apporto di calore, a temperature comprese tra 400°C-800°C in completa assenza di un agente ossidante.

Il gas che si sviluppa dal processo di pirolisi è costituito da N₂, CO₂, CO, CH₄, H₂, idrocarburi come etano, etilene e piccole percentuali di composti organici gassosi e vapore d’acqua.

Il char subisce in seguito i processi di gassificazione e di combustione, producendo CO, CO₂, H₂ e CH₄. Il tar e il gas subiscono invece i processi di gassificazione e di rottura dei legami chimici (il cosiddetto “cracking”), che conducono alla formazione di CH₄, H₂ e CO.

Durante il processo di gassificazione le reazioni coinvolte sono molteplici, le principali sono:



Le reazioni di combustione, fortemente esotermiche, liberano il calore necessario per innalzare la temperatura del reattore a valori tali da rendere possibili le reazioni di gassificazione.



In particolare un primo innalzamento di temperatura fino a circa 200÷300 °C consente di liberare l'acqua e i composti gassosi volatili contenuti nel combustibile; successivamente all'aumentare della temperatura avvengono le reazioni vere e proprie di gassificazione

Le reazioni di gassificazione che coinvolgono il char sono la reazione di Boudouard



che si sviluppa con una cinetica molto lenta e la reazione di gassificazione del char con vapore:



Quest'ultima, definita anche come reazione del gas d'acqua, data la sua endotermicità è favorita dalle alte temperature e si sviluppa con cinetiche lente al di sotto dei 900 °C.

La reazione del gas d'acqua è di grande rilievo e giustifica la presenza dell'acqua entrante nel processo come elemento moderatore della temperatura e allo stesso tempo apportatore di idrogeno.

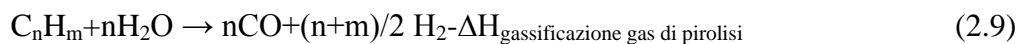
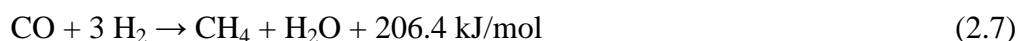
La reazione con l'idrogeno risulta molto lenta ed è favorita dall'incremento della pressione



La reazione di shift conversion riveste notevole interesse per la determinazione del rapporto fra idrogeno e monossido di carbonio (H₂/CO) contenuti nel syngas.



Le restanti reazioni coinvolte nel processo di gassificazione prevedono la metanazione ovvero la produzione di metano il cracking e la gassificazione dei prodotti della pirolisi e la produzione ceneri



La reazione di combustione parziale del carbonio produce solamente il 25÷30% del calore ottenibile con la combustione totale dello stesso, lasciando il restante 70÷75% disponibile come potere calorifico del gas di sintesi..



Tra i prodotti le ceneri, che risultano il residuo inerte, sono un parametro molto importante in quanto condizionano il corretto funzionamento in continuo del gassificatore.

Difatti nel corretto esercizio dei reattori è necessario evitare i fenomeni di fusione o delle ceneri stesse che andando a depositarsi sui meccanismi di estrazione delle ceneri nonché sui sistemi di alimentazione degli agenti gassificanti possono compromettere se non bloccare tali dispositivi, inficiando sul funzionamento in continuo del reattore stesso.

Il carbone può contenere notevoli quantità di cenere (anche 30-40% in peso) che è il residuo inorganico della combustione; la cenere è principalmente costituita da ossidi di silicio, alluminio, ferro, titanio, ecc.

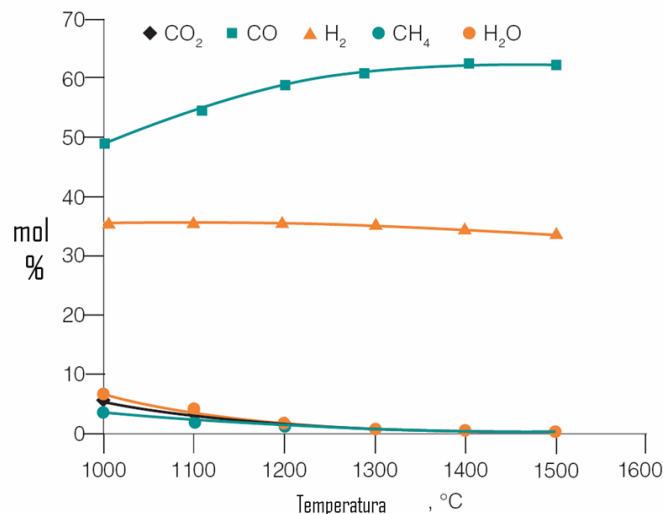


Fig. 2.1: Variazione della composizione del syngas in funzione della temperatura [1]

Il quantitativo di ceneri nel carbone alimentato nonché la loro composizione e temperatura di fusione risultano quindi un parametro fondamentale da definire.

Lo zolfo viene convertito in solfuro di idrogeno (H₂S) e solfuro di carbonile (COS) mentre l'azoto presente invece prevalentemente come azoto elementare (65%), si trasforma anche in ammoniaca NH₃ (25%) e in acido cianidrico HCN (10%). In generale le quantità di zolfo e azoto sono sufficientemente piccole da non influenzare il bilancio dei componenti maggiori ; tuttavia è necessario tener



conto dell'impatto dei loro composti sia dal punto di vista ambientale (emissioni atmosferiche), sia nell'avvelenamento dei catalizzatori nelle unità a valle [4]¹.

Nel gas di sintesi sono presenti altre sostanze inquinanti come i composti alogenati (come HCl) gli alcali (sali di sodio e di potassio) i fenoli e il particolato. Alcune di queste sostanze sono ritenute dannose per la turbina in cui evolveranno i prodotti della combustione del syngas, sia in termini di sporco e occlusioni sia per la corrosione delle palettature; altre devono essere limitate per motivi di salvaguardia ambientale.

Tecnologia	Sasol/Lurgi ²	Texaco/GE ³ Energy	BGL ^{6b}	E-Gas Conoco Phillips	Shell/Uhde ^{6c}
Tipo di reattore	letto fisso	letto trascinato	letto fisso	letto trascinato	letto trascinato
Tipologia di carica	secca	slurry	secca	slurry	secca
Tipo di carbone	Illinois No. 6	Illinois No. 6	Illinois No. 6	Illinois No. 6	Illinois No. 5
Ossidante	ossigeno	ossigeno	ossigeno	ossigeno	ossigeno
Pressione, MPa	0,101	4,22	2,82	2,86	2,46
Ceneri	slag	slag	slag	slag	slag
Composizione, vol%					
H ₂	52.2	30.3	26.4	33.5	26.7
CO	29.5	39.6	45.8	44.9	63.1
CO ₂	5.6	10.8	2.9	16.0	1.5
CH ₄	4.4	0.1	3.8	1.8	0.03
Altri HC	0.3	-	0.2	-	-
H ₂ S	0.9	1.0	1.0	1.0	1.3
COS	0.04	0.02	0.1	0.1	0.1
N ₂ + Ar	1.5	1.6	3.3	2.5	5.2
H ₂ O	5.1	16.5	16.3	-	2.0
NH ₃ +HCN	0.5	0.1	0.2	0.2	0.02
HCl	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
H ₂ S/COS	20/1	42/1	11/1	10/1	9/1

Tab.2.1: Composizione di syngas grezzo di alcuni gassificatori commerciali [5-6]

² Fonte: Rath, "Status of Gasification Demonstration Plants," Proc. 2nd Annu. Fuel Cells Contract Review Mtg., DOE/METC-9090/6112, p. 91.

³ Coal Gasification Guidebook: Status, Applications, and Technologies, Electric Power Research Institute, EPRI TR-102034, 1993. 6a: p. 5-28; 2b p. 5-58; 2c: p.5-48.



La presenza delle sostanze sopra menzionate nel gas di sintesi rende indispensabile

subito a valle del gassificatore un sistema di condizionamento e depurazione del syngas. Il controllo della temperatura nei gassificatori avviene agendo sulla portata di ossigeno o di vapore, quest'ultimo di fatto agisce come moderatore nelle reazioni

I prodotti della gassificazione e le reazioni che in prevalenza si sviluppano dipendono dalla tipologia e composizione del carbone alimentato, dalle condizioni operative e dalla tipologia di reattore utilizzato. Aumentando la temperatura di gassificazione la composizione del syngas viene modificata e si incrementa il quantitativo di CO diminuendo in parallelo l' H_2 e il CH_4 . Tale andamento è illustrato in figura 2.1.

Il potere calorifico del syngas e quindi il suo contenuto energetico è associato alla presenza e al quantitativo di CO e H_2 e la loro quantità nonché il rapporto molare dipende dalla tecnologia di gassificazione e dalle condizioni operative dell'esercizio

La composizione del syngas prodotto dipende da:

- dalla tipologia di ossidante utilizzato se aria o ossigeno;
- dalla quantità di vapore utilizzato;
- dalla temperatura e dalla pressione operativa del gassificatore;
- dalla tipologia di carbone utilizzato.

Una composizione tipica del syngas generato dalla gassificazione del carbone è illustrata in tabella 2.1.

Nel caso di impianti CTL una delle principali variabili di processo è l'utilizzo di ossigeno piuttosto che di aria come agente ossidante, infatti la presenza dell'azoto nella successiva sezione FT a valle del gassificatore risulta indesiderata poiché diminuisce le pressioni parziali dei gas reagenti. Generalmente negli impianti CTL viene usato nel processo di gassificazione una miscela ossidante costituita da ossigeno/vapore che richiede tuttavia la presenza di un'unità ASU (Air Separation Unit) nell'impianto, con la relativa spesa energetica assorbita.

La composizione del syngas e la tecnologia di gassificazione utilizzata è fortemente influenzata dalla tipologia di carbone utilizzato.

L'esatta composizione generalmente non risulta importante nel caso di un suo utilizzo come combustibile, al contrario è importante nel caso della produzione di chemicals dato la necessità di mantenere un rapporto H_2/CO in un determinato range.



Tecnologia di conversione	Rapporto molare H ₂ /CO
IGCC	Non richiesta
IGCC con rimozione CO ₂	Valore massimo
Produzione di gas naturale sintetico (SNG)	Circa 3
Sintesi del metanolo	2,4-3,0
Sintesi di Fischer-Tropsch	Circa 2
Produzione di idrogeno	Valore massimo

Tab. 2.2: H₂/CO mol/mol in funzione della tecnologia di conversione del syngas (Schmid, 2008)

Il rapporto molare H₂/CO è uno dei parametri fondamentali in particolari processi di conversione del syngas situati a valle del processo di gassificazione ed il suo valore è legato alla tipologia di conversione da effettuare.

La composizione del syngas ottimale richiesta per differenti tecnologie di conversione del syngas è riportata in tabella 2.2; nel caso il valore in uscita dal gassificatore non risulta idoneo alle specifiche richieste si inserisce a valle un'unità di shift conversion al fine di aggiustare il rapporto ai valori desiderati.

Normalmente l'efficienza del processo di gassificazione in termini di resa energetica viene definita come resa in gas freddo e efficienza di conversione del carbone.

$$Efficienza_{gasfreddo} = \frac{F_{syngas} PCI_{syngas}}{F_{carbone} PCI_{carbone}} * 100 \quad (2.12)$$

Dove

F_{syngas} portata di syngas in kg/s

F_{carbone} portata di carbone in kg/s

$$Conversione\ del\ carbone\ \% = \left(1 - \frac{carbone\ residuo}{carbone\ nel\ carbone}\right) * 100 \quad (2.13)$$

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

α = massa di ossigeno / massa di combustibile

μ = massa di vapore / massa di combustibile

ϕ = massa di ossigeno / massa di ossidante (purezza dell'ossidante)

In particolare, all'aumentare del rapporto α aumenta il contributo delle reazioni di combustione rispetto alla gassificazione, e quindi diminuiscono le frazioni molari



di H_2 , CO e CH_4 mentre aumentano quelle di CO_2 e di H_2O ; all'aumentare di μ , invece, vengono favorite le reazioni di gassificazione e di shift conversion, per cui aumentano le percentuali di CO_2 , H_2O e H_2 mentre diminuiscono quelle di CO e di CH_4 ; il valore di ϕ , infine, condiziona fortemente la dinamica del processo e la percentuale di azoto nel syngas prodotto



2.2 Categorie principali per gassificatori commerciali

La gassificazione del carbone è un processo perseguito a livello industriale da almeno un secolo (i primi sistemi risalgono addirittura alla prima metà dell'800), per la produzione del cosiddetto gas di città e per la produzione di benzine sintetiche⁴.

Caratteristiche del combustibile alimentato					
Tipo di gassificatore	Letto fisso		Letto fluido		Letto trascinato
Rimozione delle ceneri	secche	Slagging	secche	agglomerate	Slagging
Limiti pezzatura	5–80 mm	5–80 mm	<6 mm	<6mm	<0.1 mm
Possibilità di trattare caking carboni	Possibile	si	Possibile	No	si
Tipologia di carica	lignite, bituminoso, antracite, rifiuti	bituminoso, antracite, petcoke, rifiuti	lignite, bituminoso, rifiuti	lignite, bituminoso, cokes, biomassa, rifiuti	lignite, bituminoso, antracite, petcoke
Contenuto in ceneri	no limiti	preferibile <25%	no limiti	no limiti	preferibile <25%
Limite sulla temperatura di fusione delle ceneri, °C	>1200	<1300	>1100		<1300
Caratteristiche di esercizio					
Tipo di gassificatore	Letto fisso		Letto fluido		Letto trascinato
Temperatura di uscita del gas, °C	425–650	425–650	925–1040	925–1040	1260
Pressione di gassificazione, MPa	3	3	0.1	0.1–3	<8
Quantità di ossidante richiesta	bassa	bassa	moderata	moderata	alta
Quantità di vapore richiesto	alta	bassa	moderata	moderata	bassa
Taglia, MWth	10–350	10–350	100–700	20–150	upto700

Tab. 2.3: principali caratteristiche dei gassificatori (modificata da Ratafia-Brown e altri, 2002)

⁴ Fonte: Analisi e modellazione di processi di gassificazione con CO₂ Claudia Bassano, Paolo Deiana Report RSE/2009/200



Commercialmente esistono più tipologie di gassificatori che si possono suddividere in base al loro assetto fluidodinamico nell'ambito di tre categorie fondamentali: gassificatori a letto fisso (o mobile), gassificatori a letto fluido e gassificatori a letto trascinato

I sistemi di gassificazione si distinguono inoltre in funzione della tipologia di ossidante utilizzata ossia ossigeno o aria che va ad influire sulla qualità del syngas, si distinguono per la tipologia di e pezzatura del combustibile che possono trattare e su come viene alimentato al reattore, sul sistema di rimozione delle ceneri in forma secca o umida, sulle condizioni di esercizio ossia temperatura e pressione.

Le principali caratteristiche dei sistemi di gassificazione più diffusi commercialmente sono illustrate in tabella 2.3. Nei paragrafi successivi verranno descritti nello specifico.

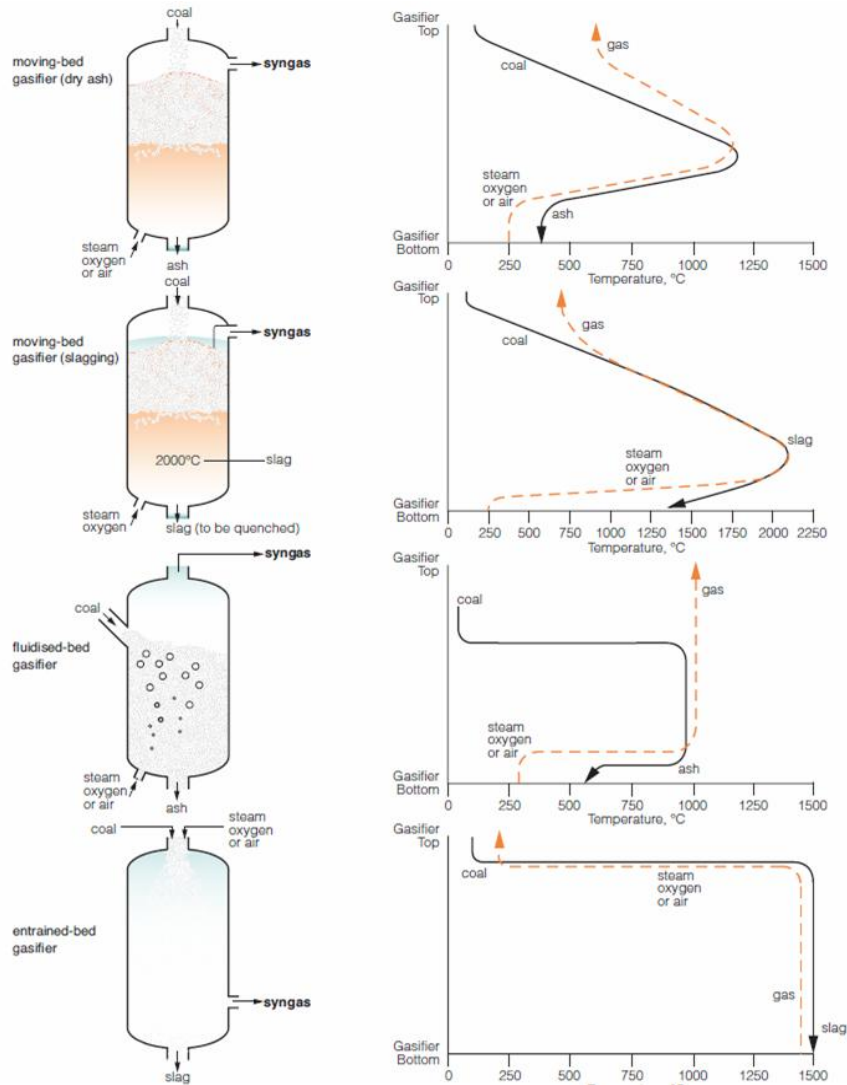


Fig. 2.2: Principali tipi di gassificatori e profilo di temperatura

2.2.1 Gassificatori a letto fisso o mobile

In funzione del flusso del combustibile rispetto agli agenti gassificanti i gassificatori a letto fisso si possono classificare in tre categorie: equicorrente, controcorrente (updraft) e crossdraft. La tecnologia a letto fisso è quella di più lunga applicazione e maturità commerciale presenta tuttavia lo svantaggio delle potenzialità di una singola unità ossia tipicamente un gassificatore a letto fisso può trattare dalle 10-15 t/h di combustibile. Il processo di gassificazione che si sviluppa in tali reattori, inoltre, non è omogeneo e determina problemi nella gestione e nel controllo del gassificatore stesso durante l'esercizio.

Nei gassificatori a letto fisso o mobile del tipo in controcorrente il combustibile solido scorre lentamente verso il basso in controcorrente con i gas caldi prodotti dal letto fino al di sopra di una griglia che può essere rispettivamente fissa oppure mobile⁵.

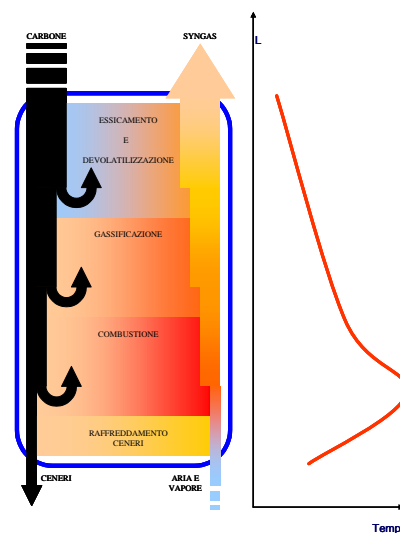


Fig. 2.3: Profilo di temperatura e zone di reazione in un gassificatore updraft

Gli agenti gassificanti, costituiti da vapore e aria o ossigeno, vengono introdotti all'interno del reattore attraverso appositi ugelli comunicanti direttamente con la zona centrale del reattore o disposti al di sotto della griglia attraverso la quale vengono anche scaricate le ceneri prodotte dal letto.

⁵ Fonte: Deiana, Assettati, Bassano, Ricci, Subrizi, Analisi sperimentali sulla gassificazione del carbone, Report RSE/2009/202, Report Ricerca Sistema Elettrico, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA, 2009.

Come illustrato in figura 2.3, il reattore di gassificazione può essere schematizzato in quattro macro zone alle quali corrispondono i diversi processi di essiccazione, di volatilizzazione, gassificazione e combustione. Il passaggio in controcorrente favorisce lo scambio termico fra il carbone che si riscalda e il syngas prodotto che conseguentemente si raffredda, per cui l'efficienza energetica del processo è piuttosto elevata. Nella zona superiore del reattore il carbone viene preriscaldato a spese del calore sensibile posseduto dal syngas in uscita, ivi il combustibile fa il suo ingresso liberando subito gli elementi più volatili, che poi si ritrovano nel gas di sintesi sotto forma di TAR e fenoli allo stato liquido.

Nella zona centrale il char restante viene gassificato dando luogo alle reazioni di gassificazione agevolate dalla presenza di vapore mentre grazie all'ossidante alimentato nella zona sottostante avvengono le reazioni di combustione e conseguentemente si raggiungono i più alti valori di temperatura. Da ultimo nella parte inferiore del reattore si realizza il preriscaldamento degli agenti gassificanti grazie alla sottrazione di parte del calore sensibile delle ceneri.

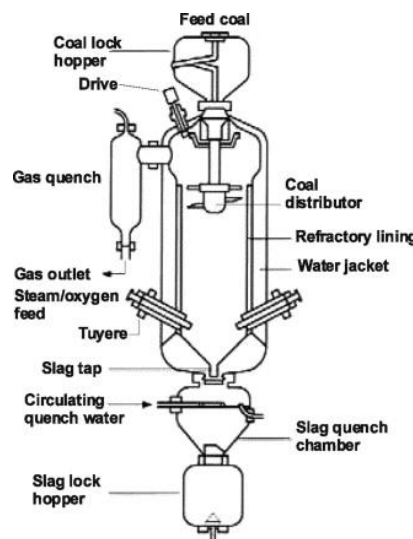


Fig. 2.4: British Gas/Lurgi gassificatore

Il syngas prodotto è a temperature moderate ($400\div 600^{\circ}\text{C}$) e contiene una notevole quantità di idrocarburi in fase gassosa, mentre è relativamente povero di polveri e di residui carboniosi. Il particolare assetto fluidodinamico di tali reattori e le basse temperature operative favoriscono le reazioni di formazione del metano ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{C}_n\text{H}_m + 2n - m/2 \text{H}_2 \leftrightarrow n\text{CH}_4$). Il syngas contiene percentuali elevate di tale sostanza e, per contro, minori concentrazioni di idrogeno e monossido di carbonio, il suo potere calorifico inferiore risulta quindi piuttosto elevato. A valle del reattore è necessario operare un "lavaggio" del syngas per eliminare le polveri e gli idrocarburi liquidi in esso sospesi, che vengono poi separati e riciclati. Questi processi di depurazione complicano notevolmente l'impiantistica connessa costituendo un punto critico di tali gassificatori.



I gassificatori a letto fisso risultano essere particolarmente adatti per gassificare carboni bitumosi aventi un elevato contenuto di composti volatili. Tuttavia tali reattori sono in grado di accettare praticamente tutti i carboni, fatta eccezione per quelli eccessivamente agglomerati. I gassificatori a letto fisso o mobile necessitano di basse quantità di ossidate a causa dell' elevata efficienza energetica del reattore, ma è necessaria una notevole quantità di vapore per moderare la temperatura. Il grosso limite dei reattori in questione è dato dalla bassissima potenzialità dovuta all' elevato tempo di permanenza (fra una e tre ore) del combustibile nel reattore. Per quello che concerne la pressione operativa, per i gassificatori a letto fisso o mobile, varia tra i 20 e 30 bar.

A questa categoria appartengono i processi Lurgi e British Gas/Lurgi.

Le due principali applicazioni del processo Lurgi non sono inserite in cicli IGCC ma sono: l'impianto CTL della Sasol in Sud Africa, che produce essenzialmente benzine e l'impianto nel Nord Dakota (Stati Uniti) dove si produce gas naturale e altri chemicals. Entrambi gli impianti utilizzano ossigeno come agente gassificante e vengono alimentati con carbone di basso rango proveniente da miniere limitrofe agli impianti stessi.

2.2.1 Gassificatori a letto fluido

Nei gassificatori a letto fluido il combustibile il combustibile solido viene miscelato con una sostanza inerte (come sabbia silicea) e fluidificato da un flusso di ossidante e di vapore. I gassificatori a letto fluidizzato possono essere del tipo a bolle o del tipo a letto ricircolato.

Questo tipo di gassificatori operano ad una temperatura di circa 900°C-1100°C al fine di prevenire la fusione delle ceneri o il loro agglomerarsi andando ad inficiare la fluidizzazione del letto stesso.

L'alimentazione può avvenire sia allo stato secco, sia sotto forma miscela di acqua e polverino di carbone (slurry), soluzione, quest'ultima estremamente efficace essendo i dispositivi di pompaggio della miscela estremamente più semplici ed energeticamente più efficienti rispetto ai sistemi di tramogge in pressione per l'alimentazione a secco. I problemi si verificano per l'immissione, generalmente a getto, degli agenti gassificanti nel reattore.

Il consumo di ossidante e di vapore è piuttosto basso, ma si rende necessaria una sezione di preparazione del combustibile, che deve essere finemente macinato, e un apparato per il ricircolo dell'inerte. Infatti il punto critico dei gassificatori a letto fluido è l'ottenimento di una buona conversione del carbonio, che tende a restare intrappolato nel letto di ceneri; per limitare l'entità delle perdite derivanti da un incompleto utilizzo del combustibile sono quindi necessari forti ricircoli del char.

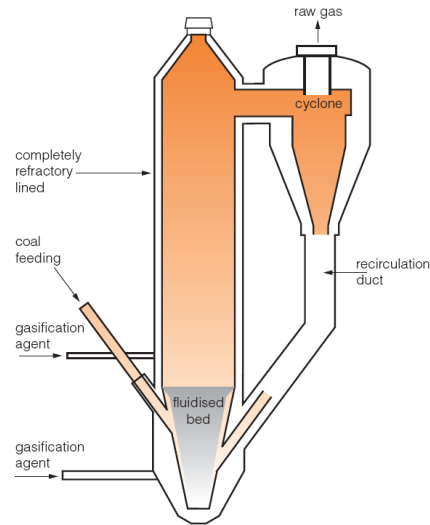


Fig. 2.5: Esempio di un gassificatore a letto fluido tecnologia HTW Winkler (Abraham, 2007)

I processi di gassificazione a letto fluido sono particolarmente adatti per carboni molto reattivi, per il fatto che le temperature di reazione sono piuttosto basse, e caratterizzati da un'elevata temperatura di fusione delle ceneri.

I sistemi in questione possono utilizzare come agente ossidante sia ossigeno che aria, ma mentre nel primo caso si ottiene un syngas caratterizzato da un elevato potere calorifico, nel caso della gassificazione con aria, data l'azione diluente dell'azoto, si ottiene gas con potere calorifico nettamente inferiore. Il syngas prodotto possiede un contenuto di metano piuttosto basso, come bassa è la concentrazione di idrocarburi pesanti. D'altra parte il gas di sintesi, uscendo dal reattore, porta con sé una grande quantità di particolato solido, che rende necessario l'utilizzo di sistemi di rimozione generalmente costituiti da un ciclone seguito da un sistema di lavaggio.

La potenzialità di tali reattori è decisamente superiore rispetto ai gassificatori a letto fisso e il tempo di permanenza del combustibile all'interno del reattore è compreso fra i trenta e i sessanta minuti. A questa categoria appartengono i processi KRW (Kellogg Rust Westinghouse), HTW (High Temperature Winkler) e U-gas/Tampella.

2.2.1 Gassificatori a letto trascinato

Nei gassificatori a letto trascinato il carbone in pezzatura fine reagisce in controcorrente con l'agente ossidante. Il combustibile può essere caricato nel



reattore in forma secca utilizzando azoto come gas di trasporto o in forma umida come slurry .

Tali reattori per ottenere una cinetica di reazione molto veloce (hanno tempi di residenza inferiori di ordini di grandezza rispetto agli altri tipi) operano a temperature molto elevate (comprese in generale tra 1200 e 1400 °C); in tal modo, inoltre, si supera la temperatura di fusione delle ceneri che all'uscita del reattore vengono gettate in acqua fredda formando un materiale vetroso totalmente inerte, quindi smaltibile in discarica o riciclabile. I reattori a letto trascinato sono più semplici (al loro interno sono praticamente vuoti) ed economici dei precedenti, accettano qualsiasi tipo di combustibile da gassificare ed in particolar modo qualsiasi tipo di carbone in qualsiasi pezzatura e sono pertanto la categoria di gassificatori più diffusa. La quantità di vapore immessa nel reattore è notevolmente inferiore rispetto a quella necessaria nelle due tecnologie descritte in precedenza; in particolar modo se l'alimentazione avviene sotto forma di slurry, la vaporizzazione di tale miscela fornisce il vapore necessario al processo rendendo così inutile l'immissione di vapore aggiuntivo. D'altra parte, però, è necessaria una notevole quantità di ossidante.

Il punto critico di tali processi è la necessità di operare un recupero termico efficiente dal gas di sintesi essendo questo prodotto a temperatura molto elevata; in tal modo si hanno notevoli complicazioni impiantistiche. In alcuni casi si preferisce rinunciare almeno parzialmente a tale recupero raffreddando il gas con dispersione di calore nell'ambiente, riducendo di uno o due punti percentuali il rendimento complessivo dell'impianto senza però complicarlo. Un secondo problema riscontrato nei gassificatori a letto trascinato è sempre inerente alle alte temperature che creano notevoli problemi di isolamento termico e di durata dei materiali refrattari che rivestono l'interno del reattore. Il gas di sintesi prodotto dai reattori a letto trascinato possiede un elevato potere calorifico, infatti le elevate temperature favoriscono lo sviluppo di monossido di carbonio e idrogeno, mentre ostacolano le reazioni di formazione del metano e degli idrocarburi ad elevato peso molecolare. Pertanto i sistemi di depurazione del syngas sono abbastanza semplici. La potenzialità del processo a letto trascinato è estremamente elevata, infatti il combustibile rimane nel reattore solo pochi secondi. Le pressioni operative vigenti in tali reattori variano tra 30 e 80 bar, consentendo di ridurre le dimensioni e i volumi di gas da trattare.

I gassificatori a letto trascinato sono i più versatili tra le tipologie di gassificatori e risultano i più diffusi.

A questa categoria appartengono i gassificatori: ConocoPhillips E-gas, Shell, GE ChevronTexaco, Destec, Combustion Engineering, la Prenflo e la Koppers-Totzek.



2.3 I trattamenti del syngas

Generalmente in impianti a ciclo combinato o semplici impianti di gassificazione è possibile definire più tipologie di configurazione impiantistiche per effettuare i trattamenti di pulizia del syngas. Tipicamente la scelta impiantistica si indirizza verso tecnologie in grado di soddisfare i limiti normativi sulle emissioni o nel caso di processi con limitazioni su particolare composti, ad esempio il contenuto di H₂S è dannoso per i catalizzatori delle reazioni di shift, si tratta il syngas per rispondere alle specifiche del processo.

Inoltre nel caso l'impianto risulti un impianto dotato di tecnologie CCS ulteriori sezioni impiantistiche dovranno inserirsi per effettuare la cattura della CO₂.

Quindi, in questo capitolo si trattano nel particolare le tecnologie necessarie al trattamento del syngas al fine di rispettare la normativa sugli SO_x e NO_x emessi da impianti di produzione di energia elettrica alimentati a carbone, e le specifiche di processo.

Il syngas grezzo è costituito nei suoi componenti principali di: CO, H₂, CO₂, H₂O, CH₄ e altri componenti costituiti da impurità quali particolato, tar, ceneri e COS.

La composizione del syngas nei vari composti dipende dalla tipologia di carbone utilizzata, dal tipo di gassificatore e dalle condizioni operative del processo. Le principali impurità sono i composti solforati H₂S e COS e le ceneri, quest'ultime vengono trascinate insieme al particolato e veicolano anche il trasporto del tar. Risultano presenti nel syngas anche tracce di mercurio e di composti dell'azoto quali HCN e NH₃.

Secondo quanto definito dall'ECN (Energy research Centre of the Netherlands), con il termine TAR si indicano tutti i composti organici aventi un peso molecolare superiore a quello del benzene, la sua presenza nel syngas risulta dannosa a causa delle problematiche legate alla condensazione dei composti organici in parte più fredde dell'impianto sia sulle tubazioni occludendo il corretto deflusso del gas sia su catalizzatori disattivandone il loro corretto funzionamento; la presenza del tar risulta problematica anche nel caso dell'utilizzo del syngas in un motore a combustione interna. La sua rimozione è quindi necessaria e viene effettuata per lo più attraverso tecnologie di wet scrubbing.

Le specifiche di purezza del syngas dipendono dalla tipologia di processo individuata e prevedono quindi scelte e individuazione di processi di clean up differenti a seconda della specifica da rispettare. Di fatti ad esempio nel caso di produzione di combustibili liquidi attraverso il processo Fischer-Tropsch o di produzione del metanolo per evitare la disattivazione del catalizzatore il contenuto di H₂S nel syngas deve mantenersi al di sotto dei 4 ppm, nel caso di impianti IGCC i limiti sull'H₂S sono meno restrittivi ossia si devono rispettare valori intorno ai 20 ppm.

La figura seguente riporta uno schema a blocchi semplificato di un tipico impianto IGCC. Si possono evidenziare le seguenti sezioni impiantistiche relative alla trattamento e clean up del syngas:

- sezione di recupera del calore;
- sezione di rimozione dl particolato;
- sezione di shift;
- sezione di rimozione dei gas acidi (sezione AGR Acid Gas Remotion);
- sezione di cattura della CO₂ (nel caso di impianti dotati di tecnologie CCS).

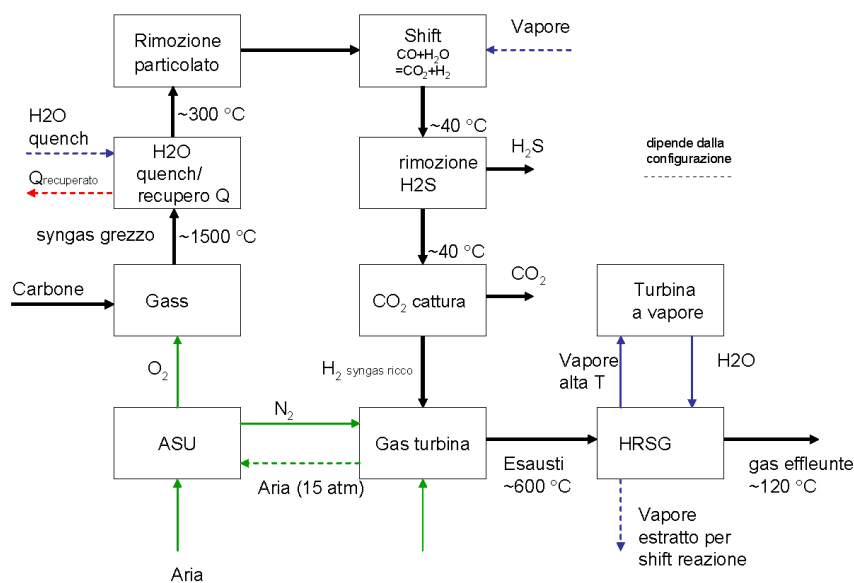


Fig. 2.6: Schema a blocchi di un impianto IGCC

Nota HRSG: heat recovery steam generator

A queste principali sezioni si può aggiungere la sezione di COS idrolisi che converte il contenuto di COS in H₂S, nel caso in cui le specifiche impiantistiche richiedano contenuti di carbonili di zolfo molto bassi e nel caso in cui i limiti sull'emissioni risultano molto restrittivi.

Nei paragrafi successivi si descriveranno le singoli sezioni. Le sezioni relative alla cattura dell'H₂S e della CO₂ verranno trattate in un capitolo a parte.



Rimozione degli altri inquinanti

La presenza di altre specie inquinanti nel gas di sintesi dipende fortemente dalla tecnologia di gassificazione utilizzata. Le specie chimiche di maggior interesse sono soprattutto ammoniaca (NH_3), acido cianidrico (HCN), tar, alcali, fenoli e composti alogenati (in particolare acido cloridrico HCl). Alcune di queste specie (in particolare NH_3 , HCN , tar e fenoli) sono presenti in quantità significative solamente nel syngas prodotto da gassificatori a letto fisso. Sostanze come NH_3 , HCN e HCl , essendo solubili in acqua, vengono rimosse insieme al particolato all'interno delle torri di lavaggio. Durante tali processi si ha anche una quasi totale rimozione degli alcali, che condensano sulla superficie del particolato e con esso vengono rimossi. Infine tar e fenoli vengono generalmente fatti condensare in un'apposita sezione di raffreddamento per quench, situata subito a valle del gassificatore, oppure nell'eventuale torre di lavaggio.

Per quanto riguarda i metalli pesanti, tra cui il mercurio, i sistemi di rimozione sono basati principalmente sull'assorbimento su carboni attivi e operano a pressioni elevate (80 bar) e a basse temperature (30 °C). Le efficienze di rimozione sono generalmente comprese tra il 90 e il 98%.

Rimozione del particolato

La rimozione del particolato, contenuto nel syngas proveniente sia da char incombusto che da ceneri volanti è necessaria al fine di evitare problemi di erosione delle parti dell'impianto e la disattivazione dei catalizzatori per depositi di prodotti solidi sulla superficie attiva.

Le tecnologie di rimozione sono di seguito elencate:

- filtri a maniche;
- filtri elettrostatici ESP e WESP;
- wet scrubber;
- cicloni.



Capitolo 3

Le tecnologie CCS

Le tecnologie CCS (cattura e stoccaggio, essenzialmente geologico, di CO₂) costituiscono la filiera che permette di separare il biossido di carbonio emesso dagli impianti alimentati a combustibili fossili e di neutralizzarlo in maniera definitiva sottraendolo così alla quota rilasciata in atmosfera. La soluzione già matura prevede lo stoccaggio nel sottosuolo in formazioni geologiche a profondità superiori gli 800 m, ma sono allo studio altri metodi di natura biologica e chimica.

Le CCS possono contribuire per circa il 20% alla riduzione delle emissioni al 2050, nell'ipotesi di scenario che prevede, al 2050, la riduzione del 50% delle emissioni rispetto ai livelli attuali, come mostrato nello schema seguente (IEA, 2010).

Il livello dello sviluppo delle tecnologie CCS è tale che esse sono già oggi disponibili - seppure a costi elevati - per applicazioni industriali volte a dimostrare la possibilità di generare elettricità da combustibili fossili con emissioni di CO₂ prossime allo zero.

Relativamente alla cattura della CO₂ esistono sostanzialmente tre metodi, applicabili alle centrali alimentate con i vari combustibili, principalmente carbone e anche gas:



- Post-combustion. Prevede la cattura dell'anidride carbonica dai gas combusti, quindi al termine del ciclo; non occorre apportare consistenti modifiche alla centrale, ma si tratta comunque di procedimenti costosi e molto complessi.
- Oxy-combustion. È una tecnologia molto studiata per il carbone che, immesso in forma polverizzata nella caldaia, non brucia con aria ma con ossigeno (o aria molto arricchita). In questo modo si aumenta enormemente la concentrazione di CO₂ nei gas combusti rendendo meno difficile la cattura dell'anidride carbonica.
- Pre-combustion. E' la più promettente nel medio-lungo periodo e consiste nel catturare la CO₂ prima della combustione. Il combustibile (carbone o gas) viene preventivamente trattato trasformandolo prima in syngas (gas di sintesi) e successivamente separando due flussi gassosi: un gas ad alta concentrazione di idrogeno destinato alla combustione (o ad altri usi), ed anidride carbonica.

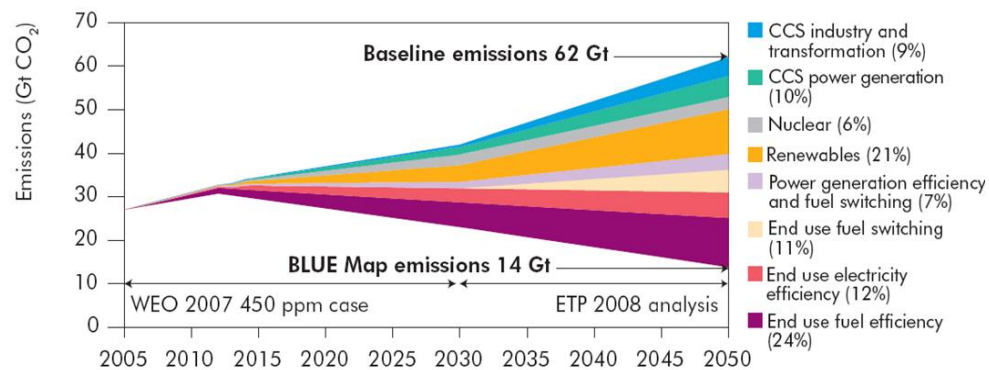


Fig. 3.1: Stima del contributo alle emissioni di CO₂ da varie fonti (fonte IEA)

Relativamente al trasporto e stoccaggio della CO₂ l'opzione di gran lunga prevalente è quella del confinamento geologico effettuato con diverse modalità: iniezione in acquiferi salini profondi, iniezione in pozzi esausti di petrolio o gas oppure in strati carboniferi non sfruttabili; sono sviluppate anche tecnologie di uso della CO₂, iniettata in pozzi in esercizio per aumentare la produzione di idrocarburi estratti.

L'utilizzo di tecnologie CCS può abbattere dell'80% - 90% le emissioni di CO₂ dagli impianti di potenza con una riduzione di efficienza energetica pari a circa 8-12 punti percentuali.

Molte delle tecnologie necessarie per la cattura ed il sequestro della CO₂ sono già disponibili, seppure a costi non sostenibili, e possono essere applicate per iniziare

la fase di dimostrazione industriale. Particolare attenzione è posta, in tutto il mondo come in Italia, a fornire ampia informazione per accrescere i livelli di accettabilità sociale, specialmente per lo stoccaggio geologico.

In generale si può dire che dal punto di vista della difficoltà di separazione della CO₂, l'energia necessaria per realizzarla è superiore quando la concentrazione è minore, e quindi nei sistemi post combustione, in cui i fumi risultano diluiti da una grande quantità di azoto.

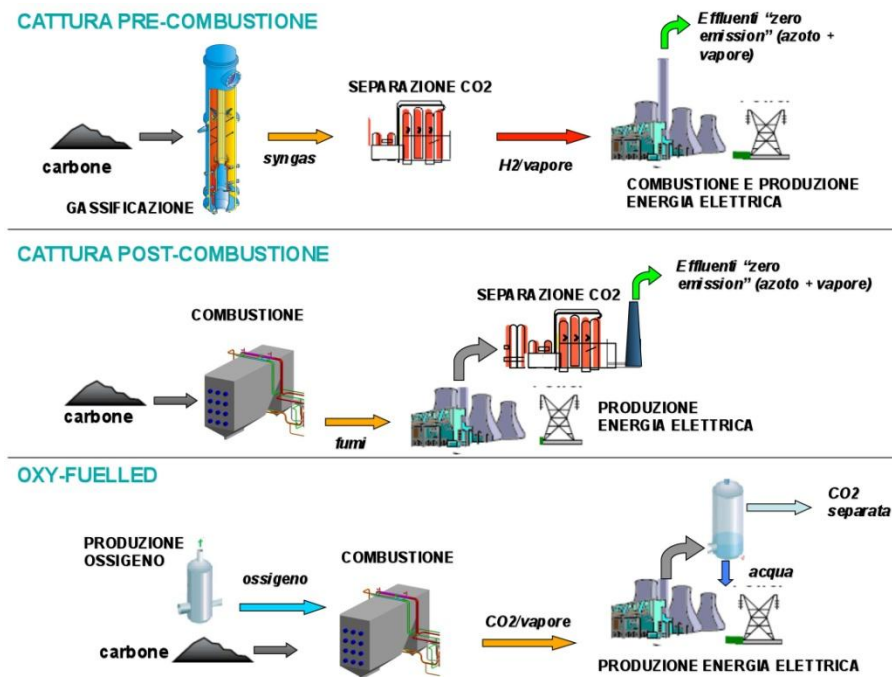


Fig. 3.2: Schema delle tecnologie CCS

Da questo punto di vista i sistemi oxyfuel sono avvantaggiati poiché la CO₂ allo scarico è molto concentrata e facilmente separabile per condensazione del vapore. In questo caso occorre però tenere conto anche della penalizzazione per la produzione dell'ossigeno, così come per i sistemi IGCC alimentati ad ossigeno

L'utilizzo di tecnologie CCS può ridurre le emissioni di CO₂ dagli impianti di potenza dell'80 - 90%, con una riduzione di efficienza energetica pari a circa 8-12 punti percentuali. Secondo la IEA, la CCS applicata alla generazione elettrica e alla produzione industriale può contribuire per il 20-28% alla riduzione delle emissioni globali entro il 2050.



Poiché gli impianti di generazione elettrica hanno una vita abbastanza lunga (30-50 anni), una rapida espansione delle tecnologie CCS implica nel breve periodo l'esecuzione di retrofitting su impianti esistenti, opzione in genere più costosa rispetto al costruire da zero un impianto equipaggiato con CCS. Una soluzione nel breve-medio termine potrebbe essere la costruzione di impianti "capture ready", ossia già predisposti per l'inserimento di sistemi di cattura, addirittura potrebbe essere resa obbligatoria per gli impianti da realizzare nel prossimo decennio.

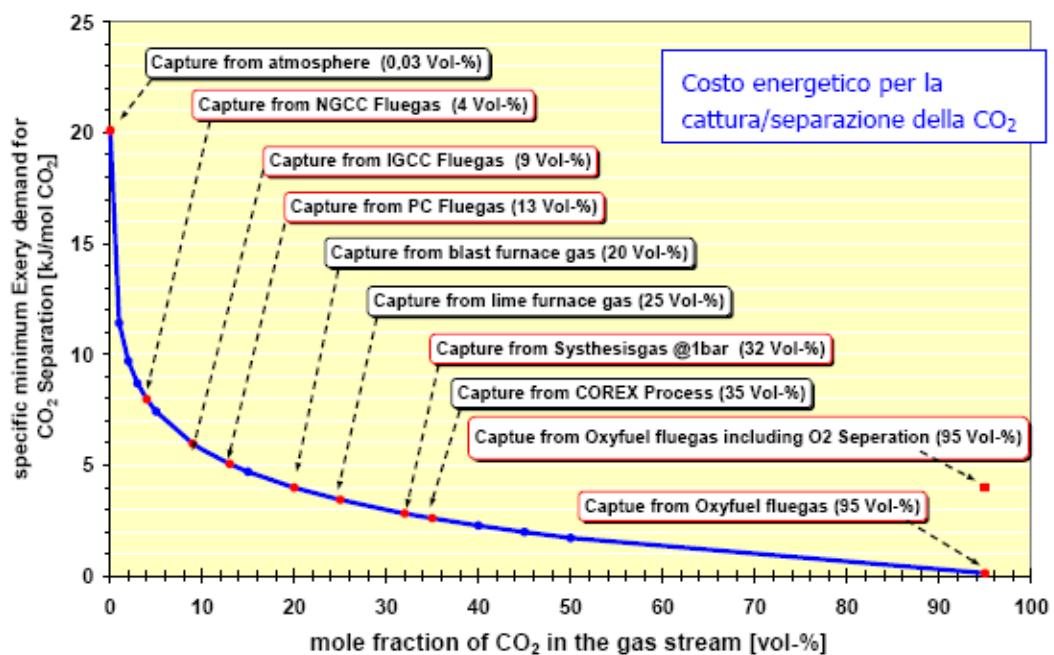


Fig.3.3: Costo energetico di separazione CO₂ in funzione della sua concentrazione molare

Le maggiori barriere allo sviluppo e alla diffusione di queste tecnologie sono rappresentate principalmente dal costo dei progetti dimostrativi (dell'ordine delle centinaia di M€/impianto), dai costi di gestione, dalla necessità che lo stoccaggio sia permanente e sicuro. Altri ostacoli sono relativi alla mancanza di politiche governative volte alla regolamentazione e all'incentivazione di tali sistemi. L'applicazione di permessi, licenze, diritti è necessaria per favorire gli investimenti privati e l'accettabilità da parte dell'opinione pubblica. I meccanismi di mitigazione delle emissioni come l'emission trading dovrebbero quindi includere l'opzione della CCS.



3.1 Normativa e indirizzi politici

(Fonte: ENEA-QUADERNO TECNOLOGIE DI CATTURA E SEQUESTRAZIONE DELLA CO₂ -Luglio 201)

In tutto il mondo, e anche in Europa, sono in corso importanti programmi di ricerca sulle tecnologie CCS e dimostrazione su scala industriale. Particolarmente attivi risultano USA, Australia, Sud Africa, Cina e paesi orientali; l'Europa è all'avanguardia sia sul piano dello sviluppo tecnologico che su quello degli investimenti comunitari e nazionali e privati.

Sono unanimemente definiti i punti chiave da affrontare:

- abbassare il costo della CO₂ evitata a valori intorno a 40 €/tCO₂ entro 10 anni;
- ridurre i costi di investimento e di esercizio degli impianti CCS;
- ridurre l'energia aggiuntiva richiesta per l'applicazione delle tecnologie CCS;
- ottenere elevata disponibilità in termini di ore/anno di esercizio;
- favorire la public acceptance.

L'Italia è in linea con il trend internazionale, anche se le scelte politiche devono essere aggiornate specialmente dopo l'obiettivo stop al programma nucleare e la necessità di definire una nuova strategia energetica entro la primavera del 2012. Esistono, in ogni caso, indirizzi definiti riguardo alle politiche della ricerca e innovazione (MiSE, MUR e anche MATT), seppure in un quadro non ben coordinato, come esistono indirizzi altrettanto chiari rispetto a problematiche normative, autorizzative e di "public acceptance" per lo stoccaggio della CO₂; permangono, invece, grandi incertezze relativamente al recepimento della direttiva europea sulle quote di emissione.

Sul piano degli aspetti legali e normativi per la CCS si è avviata una complessa attività internazionale, che ha visto il protagonismo di Australia, Unione Europea, Regno Unito e Stati Uniti d'America, seguiti da molti altri Paesi come Svizzera, Nuova Zelanda, Corea e Sud Africa. In alcuni Stati è il Governo centrale a regolamentare la materia, in altri la situazione è più complessa e ci si trova in sistemi a regime di concorrenza fra Stato centrale e Governi periferici. Nell'Unione Europea sono coinvolti sia la Commissione Europea che gli Stati Membri, nell'ambito della Direttiva Europea 2009/31/CE del 23 aprile 2009, che i vari Stati si apprestano a recepire.

Le politiche di Ricerca e dimostrazione in Europa

L'Europa intende affrontare le grandi sfide del clima e dell'energia attraverso un grande programma di innovazione. Il SET Plan "Strategic Energy Technology Plan". Per realizzare questa nuova rivoluzione industriale, di fronte alla



concorrenza di alcuni Paesi industrializzati e delle economie emergenti, i Paesi dell'Unione dovranno mettere in comune le risorse e condividere i rischi connessi allo sviluppo di nuove tecnologie trovando il giusto equilibrio fra cooperazione e competizione. Tale sforzo potrà portare ad assumere la leadership mondiale delle tecnologie energetiche, valorizzando così i benefici che questa rivoluzione comporterà.

Le CCS sono considerate fra le priorità, a l'esigenza più urgente è dimostrare la tecnologia su scala industriale con tutte le opzioni. Gli investimenti complessivi, pubblici e privati, necessari in Europa nei prossimi 10 anni si stimano intorno ai 13 miliardi di euro. Per conseguire questi obiettivi la Ue ha lanciato due grandi programmi per il finanziamento della ricerca industriale e dimostrazione nei settori strategici:

L'**EEPR** (European Energy Programme for Recovery, EEPR), il Programma energetico europeo per la ripresa, sostiene sei progetti dimostrativi che mirano a essere operativi entro il 2015 al fine di rendere la CCS disponibile in commercio entro il 2020; fra essi vi è quello italiano condotto dall'ENEL presso l'area sperimentale di Brindisi e centrato sull'impianto di Porto Tolle.

Il **NER 300** - 300 million allowances (rights to emit one tonne of carbon dioxide) in the New Entrants' Reserve of the European Emissions Trading Scheme - è il più grande strumento di finanziamento per un programma al mondo di dimostrazione per le tecnologie a basse emissioni di carbonio, ed è finanziato dalla vendita di 300 milioni di permessi di emissione emessi per impianti nuovi entranti (NER) del sistema Emissions Trading europeo (ETS): l'ENEL sta concorrendo con il suo progetto di Porto Tolle, mentre si può pensare di accedere al secondo bando per cofinanziare un possibile progetto dimostrativo da realizzare in Sardegna.

Vi sono, poi, gli indirizzi di **FP7** e **FP8**, che orientano sempre più nettamente verso pochi grandi progetti fortemente connessi con le grandi iniziative pilota e dimostrative.

Infine, un ruolo crescente sta assumendo la **EERA** (European Energy Research Alliance) che ha recentemente lanciato un Joint Programme sulle CCS e sta consolidando il suo ruolo di riferimento, nell'ambito del SET Plan, per l'individuazione delle priorità di ricerca e sviluppo, affiancandosi alla piattaforma tecnologica ZEP (zero Emission Fossil Fuels power Olants) che rappresenta essenzialmente il mondo industriale.

Le politiche di Ricerca e dimostrazione in Italia

L'Italia è sostanzialmente in linea con la strategia internazionale ed europea, come confermato dai vari accordi internazionali firmati dal nostro governo (USA, Cina, UK, ecc..) e da accordi fra organismi di ricerca, e come è indicato nella Legge 23 luglio 2009, n. 99 ("Disposizioni per lo sviluppo e l'internazionalizzazione delle



imprese, nonché in materia di energia”): la legge prevede, fra le altre cose, iniziative e supporto finanziario per promuovere la ricerca e la sperimentazione nel settore della cattura e confinamento dell'anidride carbonica emessa dagli impianti termoelettrici, la realizzazione di progetti dimostrativi, e specifiche iniziative industriali centrate nell'area carbonifera della Sardegna.

In tale quadro si inseriscono le attività in corso da tempo, finanziate dai Ministeri della Ricerca e dello Sviluppo Economico ed avviate sul piano industriale essenzialmente da ENEL con la collaborazione di ENI.

Le Direttive Europee ed il recepimento in Italia

La direttiva 2009/31/CE del 23 aprile 2009 sullo stoccaggio geologico del biossido di carbonio si pone nel contesto di sviluppare un quadro economico e normativo atto ad eliminare gli ostacoli giuridici ancora esistenti, con l'obiettivo di attuare una CCS ambientalmente sicura.

La Direttiva non si applica a e quindi effettuato a fini di ricerca e sviluppo di nuovi prodotti e/o processi.

Per tutti i siti di stoccaggio con una capacità complessiva superiore a 100.000 ton di CO₂ la Direttiva fissa obblighi e criteri per i soggetti coinvolti, cioè il gestore del sito e l'Autorità competente (da costituire) dello Stato Membro, ed i rapporti fra quest'ultima e la Commissione Europea. Essa tocca tutte le fasi del ciclo di stoccaggio, sia dal punto di vista tecnico che autorizzativo: esplorazione, individuazione del sito, inizio dello stoccaggio, periodo di stoccaggio, chiusura dei pozzi e post-chiusura e prevede una lunga e continua fase di monitoraggio (fino a trenta anni dopo la chiusura del sito).

La Direttiva, inoltre, disciplina sia le attività di ispezione e controllo da parte dell'Autorità competente, che la gestione di eventuali casi di fuoriuscite significative di CO₂.

In Italia, il Governo ha approvato in data 23 marzo 2011 in via provvisoria il decreto di recepimento della Direttiva Europea, ed a breve l'iter sarà concluso in maniera definitiva: in tal modo l'Italia, che già dispone di una serie di impianti sperimentali per la CCS per iniziativa di ENEL, ENEA, Sotacarbo ed ENI, può dare inizio ad una fase di sviluppo tecnologico che potrà contribuire a nuove soluzioni industriali per la diffusione della CCS nel paese e sui mercati internazionali.

La direttiva 2009/29/CE modifica la direttiva 2003/87/CE al fine di perfezionare ed estendere il sistema comunitario per lo scambio delle quote di emissione di gas serra: essa prevede sostanzialmente che dal 2013 dovrà essere superato il sistema delle quote assegnate di CO₂, e gli emettitori di CO₂ non dovranno pagare soltanto le quote eccedenti quelle assegnate ma l'intero quantitativo di CO₂ emessa.

Il recepimento in Italia, come negli altri Paesi, è assai complesso e presumibilmente la data del 2013 non potrà essere rispettata; il prezzo previsto della CO₂ è non bene identificabile in quanto dipende da svariati fattori, ma in tutte le valutazioni si fissa al valore di 30 €/t CO₂.

3.2 I cicli combinati IGCC

Attualmente la principale applicazione commerciale dei processi di gassificazione riguarda l'integrazione con cicli combinati gas-vapore per la produzione di energia elettrica. In tali impianti, detti IGCC (Integrated Gasification Combined Cycles), il gas di sintesi prodotto nella sezione di gassificazione, dopo essere stato adeguatamente trattato, è utilizzato come combustibile in un impianto a ciclo combinato. Oltre a questa, sono possibili numerose altre integrazioni.

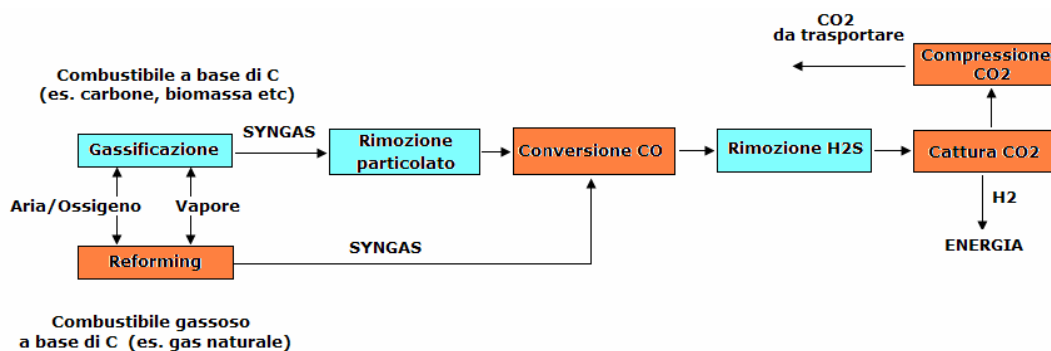


Fig. 3.4: Schema a blocchi della tecnologia di cattura pre-combustione⁶

A livello mondiale sono attualmente in esercizio numerosi impianti IGCC (aventi generalmente potenze commerciali dell'ordine di 250÷550 MW), mentre altri sono in fase avanzata di realizzazione. Come combustibile primario essi utilizzano fondamentalmente carbone, biomasse oppure residui della raffinazione del petrolio.

Gli impianti IGCC non sono ancora, al giorno d'oggi, largamente diffusi (rispetto agli impianti tradizionali per la generazione elettrica), principalmente a causa degli elevati costi di installazione. In prospettiva, l'impiego di tali tecnologie dovrebbe risultare però più conveniente, per via soprattutto degli alti rendimenti e della possibilità di utilizzare combustibili primari di bassa qualità, oltre che per la

⁶ Fonte: "Progetto di immagazzinamento geologico dell'anidride carbonica con estrazione di metano nel bacino carbonifero del Sulcis Proposta di un sistema di monitoraggio del processo di iniezione della CO₂ e delle eventuali riemissioni in atmosfera" R. Ciccu, S. Fais, A. Mazzella, P. Valera Report RSE/2009/155

maggior efficacia delle apparecchiature per la rimozione delle sostanze inquinanti. A causa degli elevati costi di investimento e della scarsa flessibilità intrinseca del gassificatore, i sistemi integrati IGCC sono competitivi solamente per elevati fattori di utilizzazione; pertanto l'utilizzo di tale tecnologia ha senso principalmente se destinata alla copertura del carico elettrico di base. Tale condizione non è in sintonia con l'attuale mercato dell'energia, in cui il regime di concorrenza richiede per i produttori impianti di generazione elettrica con bassi costi di produzione e ampia flessibilità sulla variazione del carico.

La possibilità di utilizzare su larga scala la tecnologia IGCC è legata fondamentalmente a due grandi aree di sviluppo: la risoluzione dei problemi critici delle tecnologie commerciali e lo studio di configurazioni di processo innovative.

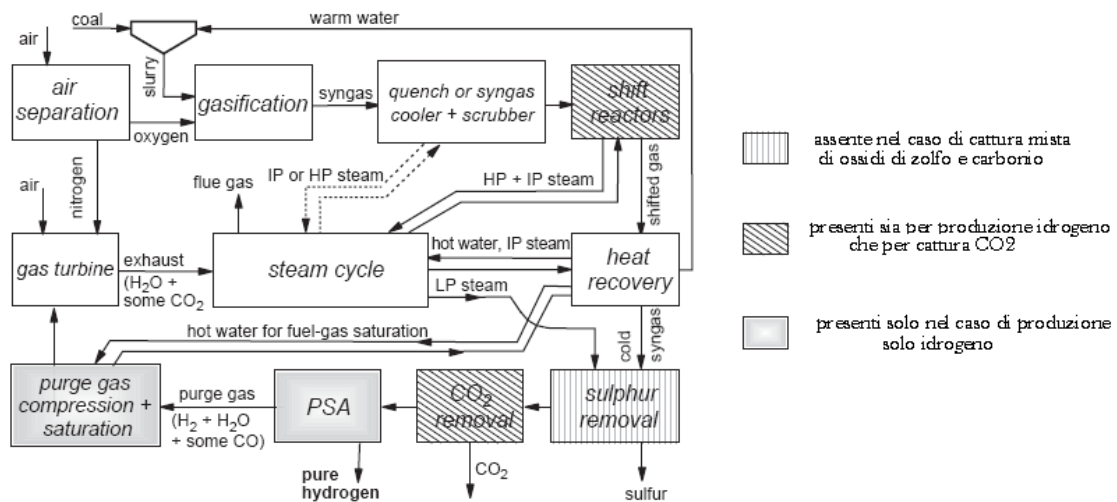


Fig. 3.5: Diagramma a blocchi generale di un IGCC

La configurazione di un impianto IGCC non è mai la stessa, varia a seconda dello scopo dell'impianto; in generale ci sono tre alternative di base:

- I. Vettore energetico finale in uscita dall'impianto, può essere solo energia elettrica, solo idrogeno (con diversi gradi di purezza) o entrambi.
- II. Anidride carbonica, può essere riversata completamente in atmosfera, essere catturata completamente (zero emission) oppure in percentuali inferiori al 100%; inoltre può essere separata come pura o insieme agli inquinanti.
- III. Raffreddamento del syngas per quench o con scambiatori a superficie.

Le diverse combinazioni tra queste tre alternative danno luogo a infinite configurazioni di impianto, e attualmente ancora non è chiaro quale sia quella



ottimale. Tenendo conto delle possibili alternative si può costruire un diagramma a blocchi generale che le comprenda tutte, ne risulta lo schema in figura

La sezione di produzione di ossigeno (Air Separation Unit) costituisce un elemento fondamentale dell'impianto, infatti oltre ad essere il comburente necessario per la gassificazione, l'ossigeno è necessario anche nei processi di separazione dell'anidride carbonica e dello zolfo in quanto fornisce l'apporto di calore necessario alla rigenerazione del sorbente. Allo stato attuale, l'unico metodo per produrre economicamente, su scala industriale, ossigeno di elevato grado di purezza ($> 95\%$) è il frazionamento criogenico dell'aria, che può essere considerato composto da tre fasi fondamentali: purificazione dell'aria da CO_2 , vapore e idrocarburi; liquefazione tramite raffreddamento fino a superare la temperatura critica (-140.65°C); distillazione frazionata dell'aria liquida.

La sezione ASU comporta un elevato assorbimento energetico, infatti i più alti rendimenti del processo si attestano intorno all' $11\div 13\%$, con consumi energetici dell'ordine di $1,4\div 1,7$ MJ/kg di ossigeno prodotto. In uscita dalla sezione ASU si ottiene anche un flusso di azoto disponibile a basse temperature; questo può essere inviato alla camera di combustione della sezione turbogas in modo da moderare la temperatura di combustione e quindi la formazione degli ossidi di azoto.

Passando alla sezione di condizionamento del syngas, illustrata nei paragrafi precedenti, essendo le pressioni in gioco elevate, si può effettuare un recupero energetico facendo espandere il syngas in un turbo espansore invece che in una semplice valvola di laminazione. Inoltre il raffreddamento necessario a raggiungere temperature basse per il trattamento produce le linee di bassa e media pressione di vapore saturo, successivamente surriscaldato nel generatore a recupero principale.

La sezione di shift si rende necessaria per impianti di produzione di idrogeno, se è prevista cattura di CO_2 oppure se il gas deve essere inviato a una cella a combustibile. La reazione:



è esotermica e (44 kJ/mole) e viene mantenuta a una temperatura prossima a 400°C , il calore sottratto viene utilizzato per produrre vapore ad alta pressione. Le dinamiche di reazione sono molto lente, quindi si opera in presenza di catalizzatori al fine di migliorare la resa, che può essere indicata con il rapporto $\Delta\text{CO}_2/\text{CO}$.

La conversione assume valore unitario a temperature vicine ai 200°C , ma per la conversione completa sono necessarie grandi quantità di catalizzatore. Risulta economicamente più conveniente far avvenire il grosso della reazione a 400°C ed affidare ad un secondo reattore la conversione del CO residuo a temperatura inferiore. La pressione non risulta invece avere influenza sulla resa dell'equilibrio; all'aumentare della pressione aumenta però la velocità di reazione e quindi le dimensioni del reattore catalitico si riducono.



Prestazioni di un IGCC

Nella valutazione delle prestazioni di un impianto IGCC si può fare riferimento alle varie definizioni di rendimento, ciascuna delle quali dà un'idea di un particolare aspetto di interesse.

Una prima definizione di rendimento, molto utilizzata negli impianti di gassificazione, è il rendimento di gas freddo, definito come il rapporto fra l'energia chimica del syngas e quella del combustibile primario e già espresso mediante il rapporto (2.12), qui nuovamente indicato:

$$Efficienza_{gasfreddo} = \frac{F_{syngas} PCI_{syngas}}{F_{carbone} PCI_{carbone}} * 100$$

Tale indice fa riferimento esclusivamente alla variazione di energia chimica del combustibile durante il processo di gassificazione, ma non tiene conto né delle altre forme di energia introdotte a monte del processo insieme al combustibile primario (vapore e ossigeno), né dell'energia sensibile posseduta dal syngas in uscita (recuperata con produzione di vapore e facendo espandere il syngas in un turbo espansore). Attualmente si arriva a valori di questo rendimento compresi tra 75 e 85 %.

I parametri che più lo influenzano sono i valori di α e μ per quanto riguarda la gassificazione, il tenore e la temperatura di fusione delle ceneri per quanto riguarda il combustibile. Inoltre il η_{gf} aumenta all'aumentare della temperatura e al diminuire della pressione di gassificazione, mentre risulta modesta l'influenza della purezza dell'ossidante ϕ .

Il rendimento di gas caldo, rispetto al precedente, considera oltre alla variazione di energia chimica, anche le altre forme di energia in ingresso al gassificatore e in uscita con il syngas. E' definito dalla relazione :

$$Efficienza_{gascaldo} = \frac{F_g (PCI_g + h_g) + F_v (h_v - h_a)}{M_c PCI_c + Q_p + \frac{L_p}{\eta_e}} \quad (3.2)$$

dove h rappresenta l'entalpia, Q_p e L_p rispettivamente l'energia termica e quella meccanica introdotte nel processo e η_e è un rendimento equivalente. I pedici G, C, V e A riguardano rispettivamente il syngas, il combustibile primario, il vapore e l'acqua; in particolare si osservi che Q_p è l'energia termica relativa alla portata F_v di vapore prodotto raffreddando il gassificatore. I parametri che lo influenzano cambiano leggermente dal caso precedente, infatti nel rendimento di gas caldo non ha influenza la temperatura di gassificazione, in quanto, a parte le perdite, l'energia primaria non convertita in energia chimica del gas di sintesi risulta



essere presente sottoforma di energia termica recuperata e energia sensibile del syngas. Rispetto al caso precedente risulta inoltre essere più consistente l'influenza della purezza dell'ossidante e della pressione operativa; un aumento di tali parametri comporta infatti maggiori assorbimenti energetici e quindi una riduzione del η_{gc} .

Assumendo, a titolo di esempio, un impianto turbogas e uno a vapore di rendimenti rispettivamente 36% e 32%, si ottiene un rendimento dell'impianto combinato pari a 56,5%. Per quanto riguarda la sezione di gassificazione, si può assumere un rendimento relativo al syngas pari al 12%. Ipotizzando perdite per circa il 7% dell'energia chimica del carbone, dalle relazioni precedenti si arriva a un rendimento dell'impianto integrato di circa 45%, che rappresenta un valore tipico dello stato attuale dell'arte in questo settore (in assenza di cattura di anidride carbonica).



Capitolo 4

Le tecnologie di decarbonizzazione e desolforazione

Come descritto ai paragrafi precedenti, il gas di sintesi in uscita dai processi di gassificazione è costituito fondamentalmente da monossido di carbonio, anidride carbonica, idrogeno, vapor d'acqua e metano, ai quali, nel caso della gassificazione con aria, va aggiunto l'azoto. Oltre a queste sostanze, sono sempre presenti anche composti, per lo più indesiderati, come particolato, composti dello zolfo (H_2S e COS) e dell'azoto (NH_3 e HCN), composti alogenati (HCl), tar, alcali, fenoli e altri composti di importanza secondaria. Tali impurità, la cui concentrazione nel syngas grezzo dipende dalla particolare tecnologia di gassificazione e dal combustibile impiegato, devono essere necessariamente rimosse, in maniera tale da evitare l'emissione di inquinanti in atmosfera e il danneggiamento delle apparecchiature attraversate dal gas di sintesi. I fondamentali sistemi di rimozione delle sostanze inquinanti sono quelli dedicati al particolato e ai composti dello zolfo.

La sezione di trattamento del gas di sintesi prodotto dalla gassificazione del carbone si colloca, nella quasi totalità delle applicazioni, subito a valle del gassificatore. In tal modo è possibile operare con portate piuttosto ridotte, dal momento che i gas non sono diluiti con l'azoto contenuto nell'aria comburente.

Attualmente vengono utilizzati processi di depurazione del syngas operanti a bassa temperatura, da tempo disponibili a livello commerciale, ampiamente

sperimentati e collaudati e caratterizzati da efficienze di rimozione elevate. Tali processi necessitano però di un raffreddamento del syngas, operazione che comporta inevitabili irreversibilità (che si riflettono sull'efficienza globale dell'impianto) e notevoli complicazioni a livello impiantistico.

Le problematiche ora esposte costituiscono il principale motivo per il quale, allo stato attuale, sta riscuotendo un enorme interesse lo sviluppo di tecniche di depurazione dei gas ad alta temperatura che consentirebbero, oltre a una notevole semplificazione impiantistica, di far evolvere attraverso entrambe le sezioni del ciclo combinato tutta l'energia posseduta dai gas, realizzandone la conversione in energia meccanica e poi elettrica con la massima efficienza. La rimozione degli inquinanti ad alta temperatura, inoltre, consente un trattamento dei gas "a secco", con conseguente riduzione dei costi di depurazione delle acque di scarico, altrimenti piuttosto elevati.

4.1 Rimozione dei composti dello zolfo

Lo zolfo, inizialmente contenuto nel combustibile primario, si ritrova nel gas di sintesi principalmente nelle due forme chimiche ridotte H_2S (solfuro di idrogeno o idrogeno solforato) e COS (solfuro di carbonile); la concentrazione di tali sostanze nel syngas è generalmente dell'ordine dell'1÷2%. Una parte significativa dello zolfo contenuto nel combustibile viene invece neutralizzata dai composti basici presenti nelle ceneri (come, ad esempio, CaO e MgO) e viene eliminata con esse dal fondo del gassificatore.

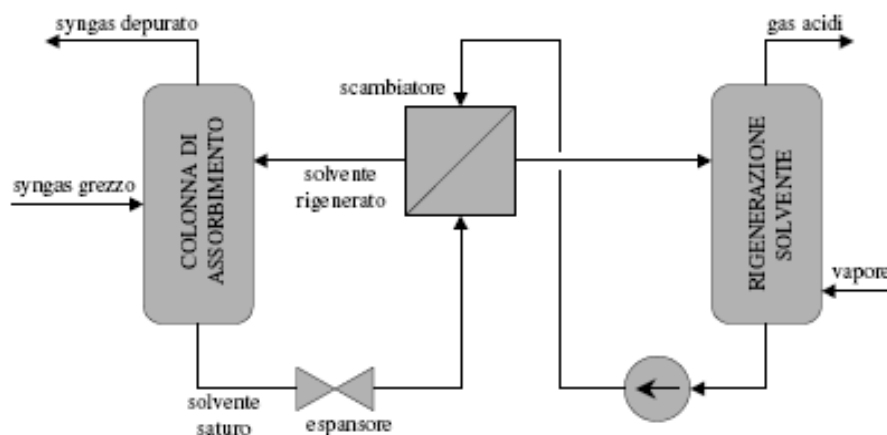


Fig. 4.1: Schema semplificato della sezione di desolforazione



La presenza, nel syngas grezzo, dei composti solforati è problematica principalmente per due ragioni: da un lato, utilizzando tale gas come combustibile, i suddetti composti darebbero luogo alla formazione di ossidi di zolfo, irritanti e nocivi per l'organismo umano e causa dell'ormai noto fenomeno delle "piogge acide"; d'altra parte i composti dello zolfo sono generalmente mal tollerati dalle apparecchiature attraversate dal syngas (per esempio i catalizzatori a base di ossidi metallici), che possono essere negativamente condizionate in termini di funzionamento e durata nel tempo.

I processi di desolforazione comunemente impiegati nell'ambito degli impianti di gassificazione rimuovono quasi completamente l' H_2S e buona parte del COS , nonché una certa quantità, più o meno rilevante, di CO_2 . Il sistema di rimozione dei composti dello zolfo è composto essenzialmente da tre parti: la sezione di desolforazione vera e propria del gas di sintesi, comprendente anche il sistema di rigenerazione del solvente; la sezione di recupero dello zolfo elementare dai gas in uscita dalla rigenerazione stessa; la sezione di trattamento finale di tali gas (detti "gas di coda") prima della loro immissione in atmosfera.

La sezione di desolforazione opera a basse temperature e preferibilmente ad alte pressioni, utilizzando solventi selettivi in grado di rimuovere dal gas di sintesi quasi esclusivamente i composti prestabiliti. Tali processi, il cui schema funzionale è presentato in figura 3.10, sono di tipo rigenerativo, allo scopo di minimizzare il consumo di solvente. La fase di assorbimento avviene all'interno di una colonna a piatti o a riempimento, nella quale il solvente, entrando in contatto con il gas da trattare, assorbe i composti da rimuovere; il gas depurato fuoriesce dalla testa della colonna, mentre il solvente saturo viene estratto dal fondo della stessa, per essere poi depressurizzato, riscaldato e inviato alla sezione di rigenerazione (operazione che prende il nome di "stripping").

Il solvente rigenerato viene ricompresso e raffreddato e successivamente inviato nuovamente all'assorbitore, mentre i gas estratti dalla colonna di rigenerazione vengono inviati a un'apposita sezione di trattamento.

In base alla interazione tra il solvente e il composto solforato si fa una distinzione fra processi chimici e processi fisici. Nei primi il solvente, a contatto con il composto da rimuovere, reagisce con esso formando altri composti o insiemi di composti instabili. Nei processi fisici, invece, l'interazione fra il solvente e i composti dello zolfo è esclusivamente di natura fisica. Esistono inoltre processi misti. In generale, se nel syngas i composti dello zolfo sono caratterizzati da una elevata pressione parziale, è conveniente utilizzare processi di tipo fisico; altrimenti sono più convenienti i processi di tipo chimico, dato che il volume di solvente da utilizzare risulta minore.



	Rectisol	Purisol	Selexol
Efficienze tipiche di rimozione H ₂ S	>99%	99%	97 %
Temperatura operativa (°C)	-73-18	4-43	-7-71
Pressione operativa (bar)	22-140	32-84	30-90
Solvente	Metanolo	NMP	DMPEG
Temperatura di ebollizione a 1 bar (°C)	64	202	213-467
Densità (kg/m ³)	790	1027	1031

Tab.4.1: Proprietà dei principali processi fisici

Tra i processi fisici i più utilizzati sono il processo Rectisol, Purisol e Selexol.

In particolare, il processo Selexol utilizza come solvente il DMPEG (dimetiletere di glicopolietilenico), molto selettivo nei confronti dei composti dello zolfo, diluito con acqua a causa dell'alta viscosità. Il processo Selexol è caratterizzato da costi operativi piuttosto elevati, da efficienze di rimozione dell'H₂S dell'ordine del 97% e dalla capacità di rimuovere circa il 10% della CO₂ contenuta nel syngas. Il solvente non è invece molto efficace nei confronti del COS, ne rimuove solo il 20÷30 %, motivo per cui deve essere preventivamente convertito in idrogeno solforato tramite idrolisi, reazione che avviene a temperature dell'ordine di 200÷300°C secondo la formula:



In generale, nei processi di tipo fisico, la fase di rigenerazione del solvente viene attuata attraverso una semplice riduzione della pressione, con il vantaggio di ottenere costi operativi relativamente contenuti. Nei processi chimici, invece, la rigenerazione del solvente viene effettuata attraverso un opportuno aumento della temperatura; tale procedura può risultare conveniente quando si hanno a disposizione sufficienti quantità di energia termica di recupero. I processi chimici utilizzano generalmente solventi a base di soluzioni acquose di ammine (nota ammine) e sali alcalini, che reagiscono con i composti da rimuovere dando origine ad altri composti che poi si scindono in fase di rigenerazione. Nella fase di assorbimento le temperature sono in genere dell'ordine dei 25÷50 °C e la pressione è piuttosto bassa, mentre la fase di rigenerazione del solvente opera a temperature dell'ordine dei 120 °C (in genere con utilizzo di vapore). L'efficienza di rimozione dei composti dello zolfo, in tali processi, raggiunge il 99%.



Processo Claus

Sia per processi fisici che chimici, all'uscita della sezione di rigenerazione del solvente di un processo di desolforazione si ha una corrente gassosa ricca di composti dello zolfo che, evidentemente, non può essere immessa in atmosfera. Tale corrente, dunque, viene inviata a un'apposita sezione che opera una conversione dei composti solforati in zolfo elementare, commercializzabile; il sistema maggiormente utilizzato a tale scopo è il processo Claus.

In tale processo i gas contenenti alte percentuali di H₂S vengono fatti passare attraverso uno stadio termico e successivamente attraverso uno o più stadi catalitici, dai quali si forma lo zolfo elementare. Nello stadio termico avviene una prima reazione di ossidazione:



Questa reazione è veloce e avviene a temperature dell'ordine di 1260÷1370°C, il calore necessario ad aumentare la temperatura viene fornito dalla combustione di una certa quantità di gas naturale, inserito direttamente nel gas da trattare. La reazione prima descritta avviene all'interno della fornace in cui il comburente, di solito solo ossigeno, deve ossidare circa un terzo dell'H₂S trasformandolo in SO₂. La corrente gassosa così prodotta viene raffreddata e inviata al primo stadio catalitico, dove, a una temperatura di circa 200°C, una parte dell'H₂S reagisce con l'SO₂ precedentemente formato, dando origine a zolfo elementare e acqua secondo la reazione:



Infine il gas viene nuovamente raffreddato in modo che lo zolfo condensi e possa essere rimosso. Se nel gas residuo la concentrazione dei composti dello zolfo è ancora elevata, allora questo può essere riscaldato e inviato ad un altro stadio catalitico. Complessivamente si ha:



L'efficienza di rimozione del processo Claus si attesta a circa il 98%, i gas in uscita, detti "gas di coda", contengono ancora tracce dei composti dello zolfo, e quindi non possono essere immessi in atmosfera. Quando possibile i gas di coda vengono fatti ricircolare inviandoli all'ingresso dell'unità di desolforazione, altrimenti si rende necessaria una sezione dedicata: la principale tecnologia per questo scopo è il processo SCOT, che si integra perfettamente con la sezione Claus a monte.

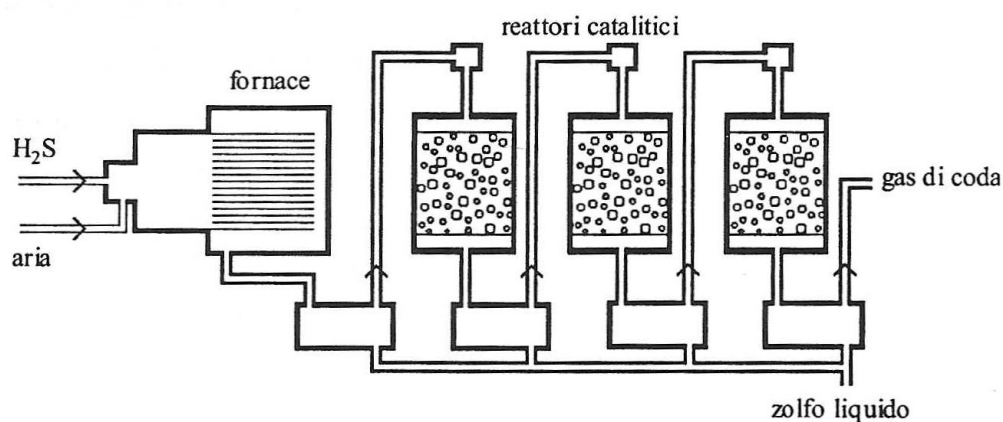


Fig. 4.2: Schema funzionale del processo Claus

Rimozione degli altri inquinanti

La presenza di altre specie inquinanti nel gas di sintesi dipende fortemente dalla tecnologia di gassificazione utilizzata. Le specie chimiche di maggior interesse sono soprattutto ammoniaca (NH_3), acido cianidrico (HCN), tar, alcali, fenoli e composti alogenati (in particolare acido cloridrico HCl). Alcune di queste specie (in particolare NH_3 , HCN, tar e fenoli) sono presenti in quantità significative solamente nel syngas prodotto da gassificatori a letto fisso. Sostanze come NH_3 , HCN e HCl, essendo solubili in acqua, vengono rimosse insieme al particolato all'interno delle torri di lavaggio. Durante tali processi si ha anche una quasi totale rimozione degli alcali, che condensano sulla superficie del particolato e con esso vengono rimossi. Infine tar e fenoli vengono generalmente fatti condensare in un'apposita sezione di raffreddamento per quench, situata subito a valle del gassificatore, oppure nell'eventuale torre di lavaggio.

Per quanto riguarda i metalli pesanti, tra cui il mercurio, i sistemi di rimozione sono basati principalmente sull'assorbimento su carboni attivi e operano a pressioni elevate (80 bar) e a basse temperature (30 °C). Le efficienze di rimozione sono generalmente comprese tra il 90 e il 98%.



Trattamento del syngas a alta temperatura

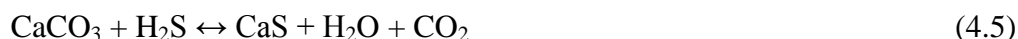
Come precedentemente accennato, la maggior parte dei recenti studi sulla depurazione del syngas riguarda i sistemi di trattamento ad alta temperatura, che consentono, in generale, di avere numerosi vantaggi: oltre alle questioni prettamente energetiche, la desolfurazione a caldo consente un minore consumo di energia elettrica e di acqua di raffreddamento, produce vapore anziché consumarne e consente di ottenere efficienze di rimozione superiori rispetto ai tradizionali processi a freddo.

Il primo passo verso l'utilizzo di processi di depurazione del syngas a elevata temperatura consiste nel riuscire a effettuare una efficiente depolverazione del gas stesso. Gli unici sistemi tradizionali di rimozione del particolato capaci di operare ad alte temperature sono i cicloni, che però non sono generalmente in grado di garantire un'efficienza di rimozione sufficiente. Pertanto essi possono essere utilizzati come sistemi primari di rimozione ma rendono necessaria, subito a valle, un'ulteriore sezione che operi una depolverazione più efficace.

Attualmente la soluzione più interessante (e pertanto maggiormente studiata e sperimentata) è rappresentata dalla filtrazione con materiali ceramici porosi, resistenti alle elevate temperature e all'ambiente fortemente aggressivo specifico del syngas da carbone. Tali sistemi di depolverazione sono generalmente indicati con l'acronimo HGF, Hot Gas Filters. I sistemi che, al giorno d'oggi, riscuotono il maggiore interesse sono i filtri ceramici a candela, il cui elemento attivo è costituito da un cilindro cavo in materiale poroso. Il gas attraversa gli elementi filtranti dall'esterno verso l'interno e le particelle solide, che si depositano sulla superficie esterna di ciascun elemento, vengono rimosse periodicamente mediante getti d'aria in pressione. Sistemi di questo tipo possono operare una efficiente depolverazione anche a temperature dell'ordine di 850÷950 °C. Il problema principale di questo tipo di filtri (comune, d'altra parte, a tutti i sistemi di filtraggio) riguarda le elevate perdite di carico.

Per quanto riguarda la desolfurazione a elevata temperatura, i processi attualmente conosciuti possono suddividersi in due grandi categorie: desolfurazione interna e desolfurazione esterna al gassificatore.

La desolfurazione a caldo interna al gassificatore viene effettuata mediante l'introduzione, all'interno dello stesso, di sorbenti a base di calcio o di calcio-magnesio. In particolare, i più utilizzati sono il calcare (CaCO_3) e la dolomite ($\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$), estremamente abbondanti in natura e pertanto abbastanza economici. La reazione semplificata dell'intero processo si può scrivere come:



Il solfuro di calcio (CaS), è un sale in forma ridotta, che viene scaricato insieme alle ceneri; queste ultime comportano quindi problemi di smaltimento, dato che risultano pericolose dal punto di vista ambientale. Pertanto è necessario prevedere



un trattamento che converta tale sostanza in solfato di calcio (CaSO_4), composto praticamente inerte.

La gassificazione interna risulta avere i migliori risultati nell'ambito dei gassificatori a letto fluido; ma comunque le basse efficienze di rimozione rendono indispensabile uno stadio di desolforazione esterno.

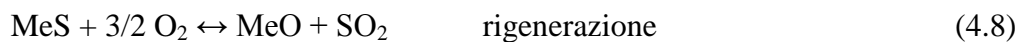
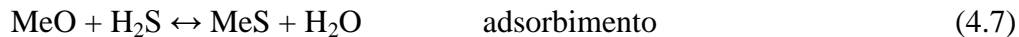
Similmente ai sistemi a bassa temperatura, nella desolforazione esterna a alta temperatura l'idrogeno solforato presente nel syngas reagisce con il sorbente formando un solfuro; il sorbente saturo viene poi rigenerato attraverso opportuni processi di ossidazione producendo, allo scarico, un gas ricco di H_2S o di SO_2 ; tale gas può essere successivamente utilizzato per la produzione di zolfo elementare o di acido solforico, commercializzabili, oppure, nei processi in cui si opera anche una desolforazione interna, può essere ricircolato al gassificatore. In funzione delle modalità di rimozione si possono distinguere tre categorie di desolforazione esterna:

Adsorbimento su metalli : utilizzano come sorbente il ferro, sono adatti per temperature operative inferiori a 500°C e permettono di ottenere concentrazioni residue di H_2S di circa 100 ppm.

Adsorbimento con reazioni catalitiche : temperature piuttosto basse ($150\div 200^\circ\text{C}$), utilizza come catalizzatori le zeoliti e si basa sull'ossidazione dell' H_2S secondo la



Adsorbimento con ossidi metallici : rappresentano la categoria più studiata e si possono complessivamente rappresentare con le formule generalizzate:



dove Me è il generico metallo.

Se per la depolverazione e la desolforazione sono già note le tecnologie ad alta temperatura (anche se non ancora messe in pratica su larga scala), risulta molto più problematica la rimozione degli altri inquinanti. Per quanto riguarda l'ammoniaca e i composti del cloro sono ancora in fase di studio possibili soluzioni, per i composti più pesanti come il tar o gli idrocarburi l'unica alternativa sembra essere il cracking.

4.2 Rimozione della CO₂

Esistono svariati metodi per separare l'anidride carbonica dal gas in cui si trova, tutti riassunti nel diagramma 4.3. Anche in questo caso non esiste un metodo migliore in senso assoluto, anche se alcuni metodi appaiono particolarmente adatti in determinate situazioni.

I metodi più diffusi e conosciuti sono di assorbimento, in quanto utilizzati per altri scopi nelle industrie chimiche e petrolifere. In questo ambito la distinzione tra processi chimici e fisici è molto simile a quella fatta per i processi di desolfurazione, addirittura i processi fisici sono esattamente gli stessi, in quanto realizzano una separazione dipendente solo da pressione e temperatura. Fanno parte di questa categoria i processi Selexol, che utilizza come solvente il DMPEG (dimetiletere di glicolpolietilenico), e il Rectisol, che utilizza metanolo. I processi chimici si basano sulla reazione di neutralizzazione acido/base utilizzando solventi basici quali ammine o soluzioni contenenti ammoniaca.

In generale, nei processi di tipo fisico la fase di rigenerazione del solvente viene attuata attraverso una semplice riduzione di pressione, con il vantaggio di ottenere costi operativi relativamente contenuti.

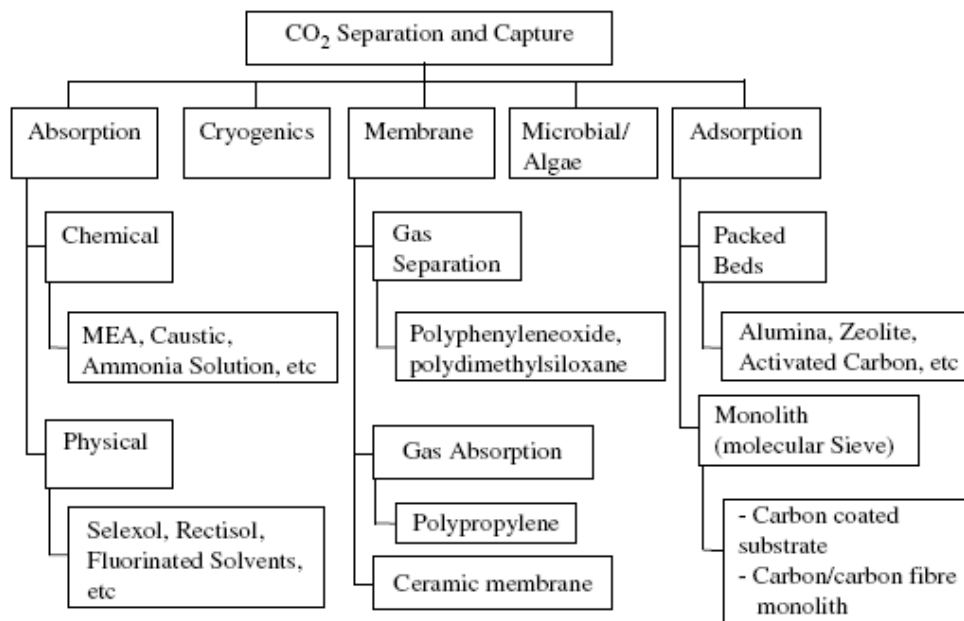


Fig. 4.3: Differenti metodi di rimozione di CO₂



Nei processi chimici, invece, la rigenerazione viene effettuata attraverso un opportuno aumento della temperatura; tale procedura può risultare conveniente quando si hanno a disposizione sufficienti quantità di energia termica di recupero.

La separazione criogenica opera secondo raffreddamenti e condensazioni, richiede quindi una grande quantità di energia; diventa una tecnica competitiva solo in caso di alte concentrazioni di CO₂, più alte dei valori tipici per un impianto di generazione elettrica.

Il metodo delle membrane è relativamente nuovo e, come il precedente, diventa competitivo solo per concentrazioni alte (>10%), in generale però il consumo di energia è alto a fronte di una difficoltà di ottenere un alto grado di separazione e una elevata purezza della CO₂ allo stesso tempo. Il principio su cui si basa il metodo non è così banale, infatti non è sufficiente agire sulla geometria dei pori per il filtraggio (CO₂ e N₂ hanno dimensioni simili), i materiali devono essere anche selettivi a livello chimico.

Per quanto riguarda l'adsorbimento, questo si realizza attraverso il fissaggio delle molecole di CO₂ sulle superfici interne e esterne di una sostanza solida, come carboni attivi, silicati mesoporosi, allumina e ossidi metallici. Tali materiali di varie forme e mono-blocco (monolith) per evitare gli spazi tra le particelle; in particolare le fibre di carbonio presentano una notevole capacità di setaccio.

Nel paragrafo successivo viene descritta la tecnologia di rimozione con ammine come esempio di una rimozione basata su un assorbimento di tipo chimico relativamente all'assorbimento di tipo fisico si rimanda al capitolo sei dove viene ampiamente descritta la tecnologia che si basa sul processo Selexol.

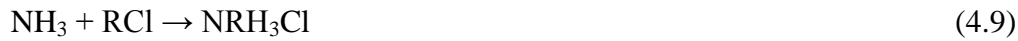
Rimozione con ammine

Le ammine (o amine) sono composti organici contenenti azoto; si possono considerare composti derivati dall'ammoniaca per sostituzione di uno, due o tre atomi di idrogeno con altrettanti gruppi alchilici. In base al numero di sostituzioni vengono classificate in primarie, secondarie o terziarie. Come l'ammoniaca la struttura è piramidale a base quadrata e sono basiche. In figura 4.4 vengono rappresentate le strutture chimiche delle ammine più comunemente usate per la rimozione della CO₂.

Le ammine hanno generalmente punti di ebollizione più elevati degli alcani aventi peso molecolare simile, per via dei legami a idrogeno che le molecole si scambiano reciprocamente. L'intensità del legame è però meno forte di quanto osservato negli analoghi composti ossigenati (alcoli, acidi carbossilici). Inoltre, la possibilità di formare legami a idrogeno rende le ammine solubili in solventi polari, come l'acqua.



Le ammine possono essere sintetizzate trattando l'ammoniaca con un alogenuro alchilico e successivamente con una base forte tipo idrossido di sodio secondo le reazioni:



e lo stesso procedimento si può usare per passare dall'ammina primaria alla secondaria.

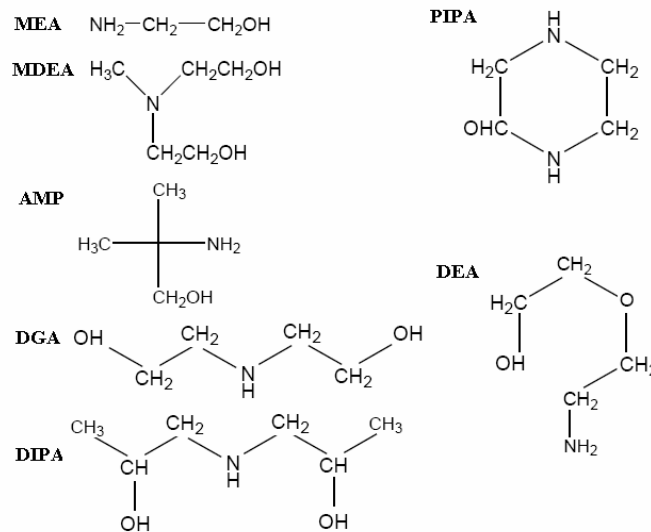


Fig. 4.4: Struttura chimica delle ammine

Il metodo di rimozione con ammine ha il grande vantaggio di ottenere una capacità di separazione notevole anche a basse pressioni, per questo si adatta particolarmente ad essere inserita nel lato fumi di un impianto a combustione tradizionale, che ha valori di pressione intorno a un'atmosfera. La sezione di decarbonatazione si inserisce quindi a valle del sistema di trattamento dei fumi (depolverazione e desolforazione), senza bisogno di elementi intermedi, anche se a volte si possono trovare ventilatori che servono a recuperare le perdite di carico precedenti.

Lo schema ricorrente della sezione di decarbonatazione è riportato in figura 4.6, e risulta diviso in due zone ben distinte: l'absorber è la colonna in cui vengono a contatto in controcorrente il fumo contenente anidride carbonica, entrante dal basso, e la soluzione acquosa di ammine, che scendendo dall'alto si arricchisce di CO_2 stabilendo con essa dei legami chimici.

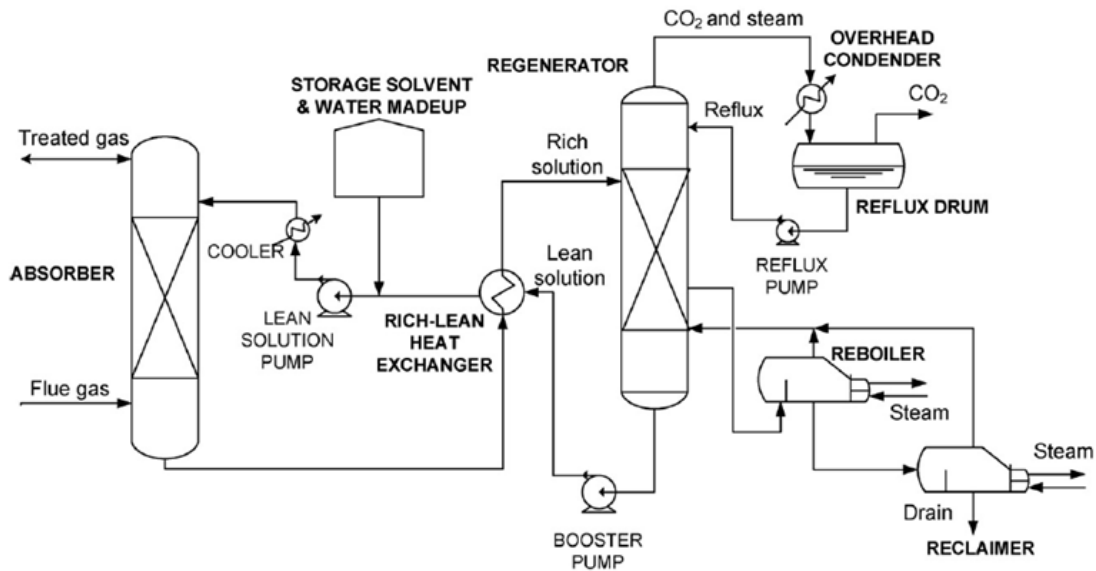


Fig. 4.5: Schema semplificato della sezione di cattura con ammine

La colonna in figura presenta 4 piatti per l'assorbimento e una sezione di lavaggio con acqua alla sommità; la presenza di quest'ultima dipende dal grado di pulizia del fumo riversato in atmosfera che si vuole ottenere, inoltre riduce la fuoriuscita di ammine dall'alto; il numero di piatti è in numero variabile da tre a dieci a seconda della percentuale di cattura richiesta e del tipo di ammina utilizzata.

La reattività della ammina a formare nuove specie chimiche è legata alla stabilità dei legami molecolari: le ammine primarie MEA ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), che presentano due legami idrogeno, tendono più facilmente a reagire chimicamente con la CO_2 , per cui, a parità di portate di reagenti, è necessario un tempo di contatto minore, quindi una colonna più corta e meno costosa. D'altra parte i legami così formati risultano essere più forti di quelli che si sviluppano con ammine di tipo DEA o MDEA, per cui in fase di rigenerazione del solvente c'è bisogno di una potenza termica maggiore, con conseguente spesa energetica.

Nel caso di ammine primarie le reazioni che avvengono nell'assorbitore sono:





Le ammine risultano inoltre reattive ai composti dello zolfo; in particolare si ottiene un grado di rimozione notevole nei confronti dell'idrogeno solforato (H_2S), mentre risulta meno efficace nei confronti degli ossidi SO_x . I composti ridotti dello zolfo si ritrovano a valle dei processi di gassificazione, mentre i composti ossidati si ottengono dalla combustione, a causa degli eccessi d'aria. Questo significa che una sezione di cattura con ammine posta a valle della gassificazione potrebbe svolgere la doppia funzione di desolfurazione e decarbonatazione, mentre a valle di una caldaia a polverino di carbone non riuscirebbe a rimuovere abbastanza SO_2 da rispettare i limiti imposti dalla normativa (questo aspetto sarà mostrato meglio nel capitolo successivo).

La miscela liquida ricca di ammine legate chimicamente viene convogliata verso uno scambiatore di calore a superficie (ci possono essere anche dei filtri meccanici in precedenza), in cui riceve calore dal liquido uscente dallo stripper portandosi a una temperatura compresa tra $70^\circ C$ e $100^\circ C$ a seconda della disponibilità termica. La seconda colonna, di dimensioni simili alla prima (circa un metro di diametro, diversi metri di altezza), prevede un solo ingresso e due uscite: dall'alto esce l'anidride carbonica, dal basso la miscela rigenerata di acqua e ammine.

In realtà nello stripper sono presenti due sezioni che costituiscono due loop interni alla colonna, un condensatore in alto e un ribollitore in basso. Una certa frazione del gas uscente dall'alto viene raffreddata attraverso una certa portata di acqua di refrigerazione e la parte condensata viene reinserita nella colonna, si ha in questo modo un triplice vantaggio: aumenta la purezza dell'anidride carbonica ottenuta dal processo, viene recuperata molta acqua che in caso contrario doveva essere reintegrata, si può recuperare anche il calore asportato durante la refrigerazione.

Il ribollitore permette il procedimento inverso, ovvero aumenta la temperatura in modo da liberare l'anidride carbonica ancora legata e impedire che una grande quantità di questa defluisca dall'uscita in basso verso il ricircolo. La temperatura in questa sezione viene portata intorno ai $120^\circ C$, e ogni aumento di grado consente di "striappare" una percentuale maggiore. D'altra parte, per ottenere l'aumento di temperatura, si deve utilizzare o energia termica recuperata in altre sezioni di impianto, o attraverso uno spillamento di vapore dalle turbine LP o IP; in entrambi i casi si tratta di una penalizzazione energetica notevole e rappresenta, insieme all'energia elettrica necessaria per comprimere la CO_2 , quella diminuzione del rendimento complessivo di cui si accennava all'inizio del capitolo, quantificata nei dati di letteratura tra 8 e 12 punti percentuali.

Per quanto riguarda la composizione della miscela acqua-ammine, questa influenza molto la cattura di CO_2 . Se si utilizza la MEA, che presenta i maggiori valori di reattività, c'è un limite alla sua concentrazione in soluzione acquosa: per evitare problemi di corrosione nella colonna di assorbimento, il valore di concentrazione in peso di MEA non si spinge oltre il 30%. Generalmente un aumento di concentrazione a parità di portata di soluzione ha come effetto un



aumento di resa di rimozione ed una diminuzione della richiesta energetica per la rigenerazione di etanoloamina per unità di CO₂ rimossa. Invece, a parità di resa, un aumento della concentrazione di MEA (sempre considerando il limite), riduce la portata di soluzione e quindi la domanda energetica alla colonna di stripping; questo porta alla conclusione che la miscela liquida utilizzata deve presentare valori di MEA al 30% w/w, o comunque il più possibile prossimi ad esso.

Oltre al problema dell'energia termica necessaria, la MEA ha anche lo svantaggio di avere n'alta tensione di vapore rispetto alle altre etanolo ammine con conseguente maggiore volatilità e quindi una maggiore quantità di reintegro della stessa. Per ovviare a questo problema si può prevedere all'uscita dell'assorbitore un ulteriore lavaggio con acqua del fumo purificato.

Un'altra caratteristica negativa della MEA è quella di reagire con COS. Questo rappresenta un problema se la cattura avviene a valle della gassificazione e si risolve prevedendo un'unità di rimozione dello stesso, non è necessario in impianti a combustione.



Capitolo 5

I processi di produzione di combustibili liquidi

Vi è attualmente notevole interesse sulle tecnologie di conversione del carbone in combustibili liquidi, tecnologie anche definite con l'acronimo inglese CTL Coal to Liquid. Difatti il loro utilizzo in particolare nei paesi con notevoli risorse di carbone, quali Cina, Stati Uniti, Sud Africa e India, permette nel settore dei trasporti di diminuire la dipendenza dal prezzo del petrolio andando a sostituire parte dei combustibili con quelli derivanti dal carbone.

Va inoltre considerato, nell'ottica dello sviluppo delle tecnologie CTL, che tali impianti permettono l'integrazione con le tecnologie CCS, dato che è possibile effettuare la cattura della CO₂ prodotta dal processo per un suo successivo stoccaggio.

Quindi, in considerazione della crescente crisi di disponibilità di petrolio e di un incremento tendenzialmente costante del suo prezzo, si apre per il carbone un rinnovato interesse alla sua trasformazione in combustibile liquido. Le tecnologie di base sono già state sviluppate, ma si richiedono innovazioni specialmente in relazione alle tipologie e differenti caratteristiche delle materie prime impiegate.

5.1 Le tecnologie CTL

I processi CTL si suddividono in più tecnologie che ha partire dal carbone portano alla produzione di combustibili liquidi (Figura 5.1).

Vi sono due principali modalità di conversione del carbone: la liquefazione diretta, conosciuta con l'acronimo inglese DCL (Direct Coal Liquefaction) e quella indiretta conosciuta con l'acronimo inglese ICL (Indirect Coal Liquefaction).

Nel processo DCL il carbone polverizzato viene gassificato ad alta pressione e temperatura con un solvente costituito da uno slurry di olio, in presenza di idrogeno, la complessa struttura molecolare del carbone viene così rotta in composti idrocarburici a catena corta che vanno a costituire i prodotti liquidi del processo.

Nel processo ICL il carbone viene gassificato per produrre un syngas costituito principalmente da CO e H₂, che risultano i principali reagenti delle reazioni di produzione dei combustibili liquidi.

I prodotti che si possono ottenere a valle del processo ICL sono i seguenti:

- la sintesi di Fischer Tropsch (di seguito indicato con l'acronimo FT) da cui si ottengono i principali combustibili liquidi quali diesel e benzine.
- la sintesi del metanolo per ottenere come principale prodotto benzina e metanolo.

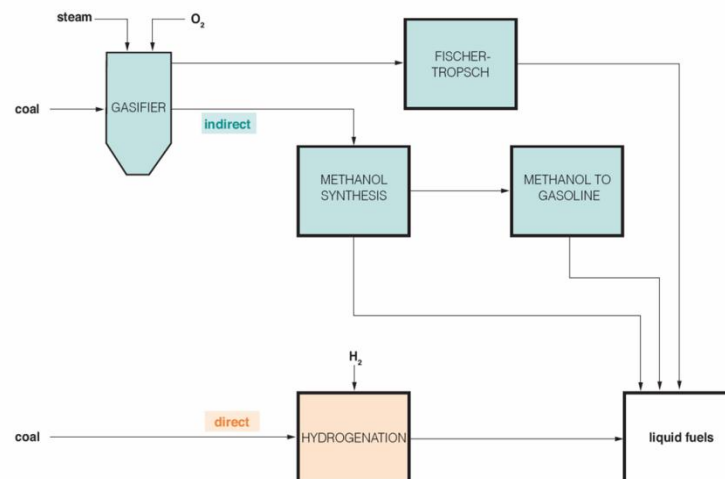


Fig.5 1: le principali alternative di produzione di combustibili liquidi a partire dal carbone [7]

Come illustrato in figura 5.2 le tecnologie Coal To Liquids fanno riferimento a diversi processi di trasformazione che, a partire dal carbone, portano alla

produzione di molteplici varietà di combustibili liquidi a seconda della tipologia di configurazione impiantistica scelta e della tipologia di processo catalitico utilizzato.

Ne segue che a partire dal CO e H₂ contenuti nel syngas è possibile ottenere un vasta gamma di prodotti che possono in parte sostituire i prodotti derivati dalla raffinazione del petrolio.

L'interesse dal punto di vista commerciale è essenzialmente rivolto, tra i diversi processi, alla sintesi di Fischer Tropsch da cui si ottengono i principali combustibili liquidi quali diesel e benzine utilizzati nel settore dei trasporti. Anche la sintesi del metanolo e la produzione di dimetiletere DME a partire dal metanolo suscitano un significativo sviluppo.

Fin dagli anni settanta la sintesi catalitica del metanolo (CH₃OH) si è sviluppata industrialmente. Si tratta perciò di un processo conosciuto e sviluppato ampiamente. In sintesi esso avviene operando su catalizzatori a base di rame (Cu) utilizzando configurazioni impiantistiche che operano a pressioni relativamente basse (comprese tra 50 e 100 bar) e temperature dell'ordine dei 220-250°C su reattori a letto fisso. Data la forte esotermicità della reazione uno dei principali parametri operativi del processo è il controllo della temperatura.

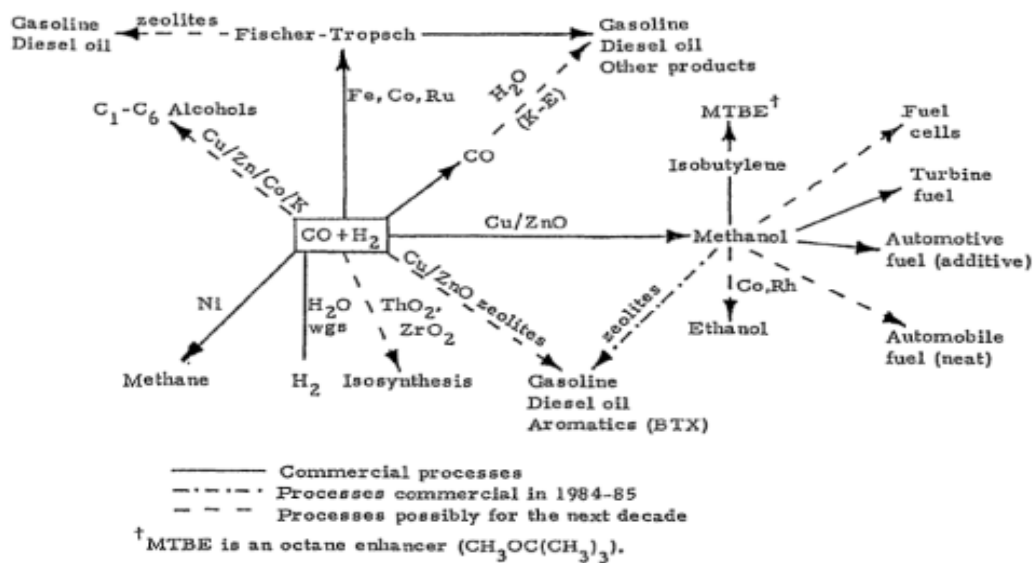


Fig. 5.2: Principali prodotti ottenibili dal gas di sintesi

Il metanolo può essere utilizzato come combustibile direttamente in particolari motori a combustione interna, inoltre è la base industriale per la produzione di



molteplici prodotti quali l'MTBE (metil terz-butil etere), la formaldeide, l'acido acetico, il cloro metano, il dimetil-terefalato e altri prodotti dell'industria chimica. Altri utilizzi sono quelli relativi alla produzione di additivi antidetonanti e come anticongelante per radiatori.

Recentemente proprio al riguardo della sintesi del metanolo si è sviluppato un rinnovato interesse con la realizzazione di più impianti dimostrativi. Si possono tra questi citare gli impianti realizzati in Cina dalla società Shanxi Jincheng Anthracite Co che produce benzine attraverso la sintesi del metanolo e quelli realizzati negli Stati dove con il progetto Liquid Phase Methanol (LPMEOH™) a Kingsport, TN, si ha una discreta produzione di metanolo da syngas da carbone [7].

Il dimetiletere (DME, CH_3OCH_3) viene prodotto commercialmente mediante la disidratazione del metanolo. Attualmente circa 150.000 t/a di DME vengono prodotte a livello mondiale principalmente in impianti di piccola scala [7]. Attualmente è in fase di studio il processo di produzione del DME che combina in un unico reattore l'azione del catalizzatore di produzione del metanolo con quella del catalizzatore di disidratazione del metanolo *ste sso*. Gli impianti di produzione sono perlopiù di tecnologia giapponese, cinese e statunitense. Relativamente ai suoi utilizzi il DME può essere usato come sostituto del diesel nei motori a combustione interna. Tuttavia è necessario modificare parte della componentistica del motore; alcuni bus dimostrativi sono attualmente in uso a Shanghai. Un ulteriore utilizzo è la miscelazione con il gas naturale per usi termici e residenziali.

5.2 Il processo Fischer Tropsch

Il processo Fischer Tropsch a partire dal gas di sintesi permette la produzione di una vasta gamma di prodotti liquidi idrocarburici (olefine, paraffine, alcol, aldeidi, chetoni ecc.) attuata mediante l'idrogenazione del CO. I prodotti grezzi ottenuti vengono in seguito sottoposti ad un processo di raffinazione (upgrading) che conduce alla produzione di diesel, benzine e altri combustibili in un processo in generale definito con l'acronimo CTL. Dato che il gas di sintesi viene preventivamente depurato a fondo i combustibili liquidi che si ottengono sono esenti da solfuri e da composti aromatici.



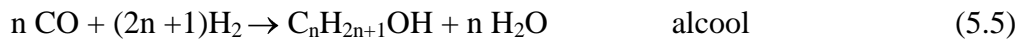
5.2.1 Chimica del processo Fischer Tropsch

La distribuzione dei prodotti, ossia la maggiore selettività verso una classe di idrocarburi è influenzata dalla temperatura di reazione (200°C-350°C), dalla composizione della miscela (rapporto H₂/CO= 1-2), dalla pressione ((10-40 bar), dal tipo (cobalto o ferro) e dalla composizione del catalizzatore, dalla taglia e tipologia del reattore (letto fluido ricircolante, letto fisso o slurry bed)

La sintesi di FT è un processo di polimerizzazione e crescita delle catene di carbonio che avviene attraverso la reazione catalizzata tra il CO e l' H₂ e che conduce alla formazione di una miscela di prodotti liquidi, secondo la reazione:



I principali prodotti si possono formare a seconda di come si combinano i vari gruppi [-CH₂-]_n (monomeri di base del processo di polimerizzazione) e a seconda di quando si vuole interrompere la crescita della catena, di conseguenza si possono avere le seguenti principali tipologie di reazione:



Il processo Fisher Trosph produce olefine e paraffine di differente lunghezza, difatti la crescita della catena può continuare attraverso l'adsorbimento del CO sul catalizzatore e la formazione di un altro gruppo [-CH₂-]_n o terminare a olefina o paraffina (Figura 5.3).

Nel reattore avvengono inoltre la reazione di shift e la reazione di Boudouard, che produce depositi di carbone sulla superficie attiva del catalizzatore andando ad avvelenare lo stesso e a diminuirne la vita utile.

Principalmente i prodotti provenienti dal processo FT si classificano, similmente ai prodotti petroliferi, a seconda della lunghezza della catena e dell'intervallo della tensione di vapore:

- Gas C1-C4
- Naphtha C5-C8
- Diesel C9-C22
- Wax C23+

Le reazioni sono cinematicamente controllate e la selettività è determinata dalla capacità del catalizzatore di propagare o terminare la crescita delle catene



idrocarburiche, la cui probabilità di propagazione è indipendente dalla lunghezza della catena.

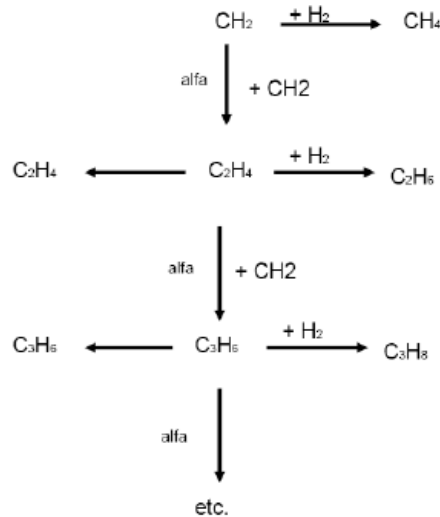


Fig.5.3: Crescita e terminazione delle catene di idrocarburi ad olefine o paraffine

Ne segue che è possibile mediante un modello predire la distribuzione dei vari composti che si formano, con il seguente modello cinetico di polimerizzazione noto come Anderson-Schultz Flory (ASF) distribuzione:

$$W_n = n \alpha^{n-1} (1 - \alpha) \quad (5.6)$$

Dove W_n è la frazione molare dei composti con n atomi di carbonio nei prodotti e α è la probabilità di crescita della catena con n atomi di carbonio.

Questa equazione è graficamente rappresentata in figura 5.4 (Spath and Dayton, 2003) e indica chiaramente la distribuzione dei prodotti in funzione del parametro alfa.

Normalmente per ottenere prodotti liquidi si cerca di realizzare condizioni operative con valori di alfa compresi tra 0,7 e 0,9. Il valore di alfa dipende dai medesimi parametri della selettività ed è individuato in modo da minimizzare H_2 e CO non reagiti e la produzione dei composti gassosi (C1-C4).

I parametri sono:

- Temperatura;
- pressione di esercizio:



- pressione parziale di CO e H₂;
- catalizzatore;
- rapporto H₂/CO (normalmente compreso tra 1,7 e 2,4);
- tipo di reattore.

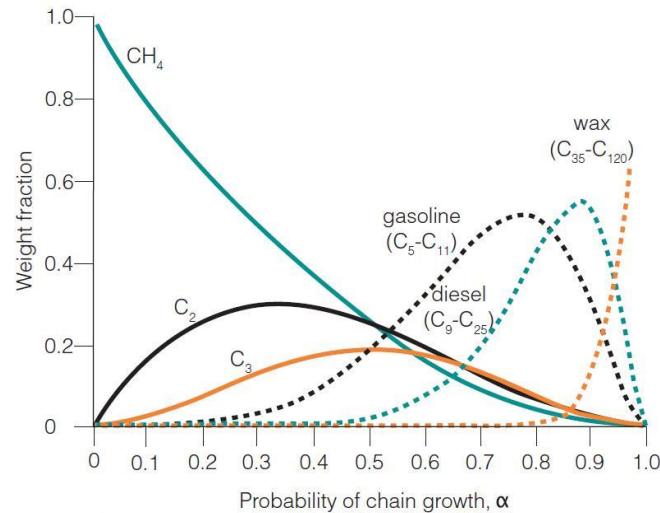


Fig. 5.4: % in peso dei differenti prodotti in funzione di α secondo la distribuzione ASF

Le condizioni operative sono tra 10 e 30 bar e tra 250°C-350°C, temperature superiori portano ad un'eccessiva formazione di metano a discapito dei prodotti più pesanti.

Non è quindi possibile ottenere la selettività per una singola classe di prodotti ma la frazione liquida prodotta (olio grezzo) è una miscela di più componenti che necessitano quindi un successivo stadio sia di raffinazione che di separazione.

Tipologia di catalizzatore	Rapporto di costo
Ferro	1
Cobalto	230
Nickel	250
Ruthenium	31,000
Rhodium	570,000

Tab. 5.1: Prezzo relative dei metalli (Marzo 1989) adattato da Rao e al.[8]

I più comuni catalizzatori per il processo Fischer-Tropsch sono i metalli del VII gruppo (Co, Ru, and Fe) con la seguente scala di attività: Ru > Co > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt (Pusty, 2008).



I catalizzatori a base di ferro sono quelli più comunemente utilizzati per il loro basso costo rispetto agli altri metalli. I primi catalizzatori utilizzati nel processo venivano preparati con tecniche di precipitazione, attualmente i nuovi catalizzatori vengono realizzati per sinterizzazione e fusione degli ossidi metallici con i promotori desiderati.

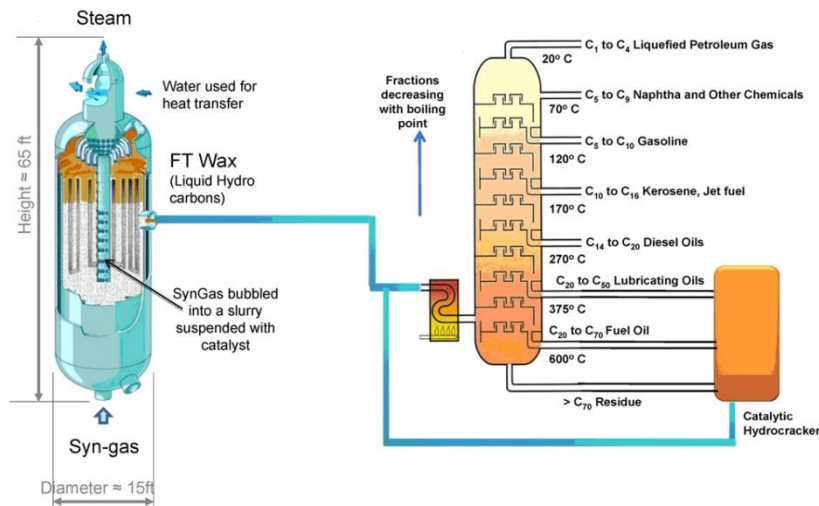


Fig 5.5: Reattore slurry e prodotti ottenuti dal processo FT in funzione della tensione di vapore

I promotori alcalini per i catalizzatori a base di ferro sono utilizzati industrialmente da molti anni [9]. Questi catalizzatori presentano un'attività catalitica anche per la reazione di water gas shift e conducono ad una maggiore produzione di olefine. Vengono inoltre utilizzati quando si produce un syngas con un alto rapporto di H_2/CO [8]

I catalizzatori a base di cobalto presentano una maggiore resa ed una maggiore vita e sono selettivi maggiormente verso la produzione di alcani lineari [10] (prodotti paraffinici $C_{10}-C_{18}$ e $C_{>20}$ anche definiti come wax). L'utilizzo di catalizzatori a base di cobalto risulta più costosa (quattro volte più caro).

Relativamente alle condizioni operative con i catalizzatori a base di cobalto il rapporto H_2/CO richiesto è circa 2.15 mentre l'utilizzo di catalizzatori a base di ferro permette di operare con rapporti di H_2/CO più bassi, pari a circa 1.7 [33]. Con l'utilizzo di quest'ultimi catalizzatori tuttavia si perviene ad una maggiore produzione di CO_2 .

Come detto, la scelta del ferro come catalizzatore favorisce la reazione di shift nel reattore, reazione concorrenziale alle reazioni Fischer Tropsch.

5.2.2 Tecnologia e reattori

Vi sono più blocchi impiantistici nei quali si può suddividere un impianto Fischer-Tropsch (Figura 5.6):

- la generazione del syngas attraverso il processo di gassificazione, indirizzata a produrre una miscela gassosa costituita principalmente da CO e H₂,
- la depurazione del syngas al fine di rimuovere i composti indesiderati per la successiva sezione di conversione del gas in combustibili liquidi,
- la sezione di sintesi Fischer-Tropsch
- la raffinazione e separazione dei prodotti (upgrading).

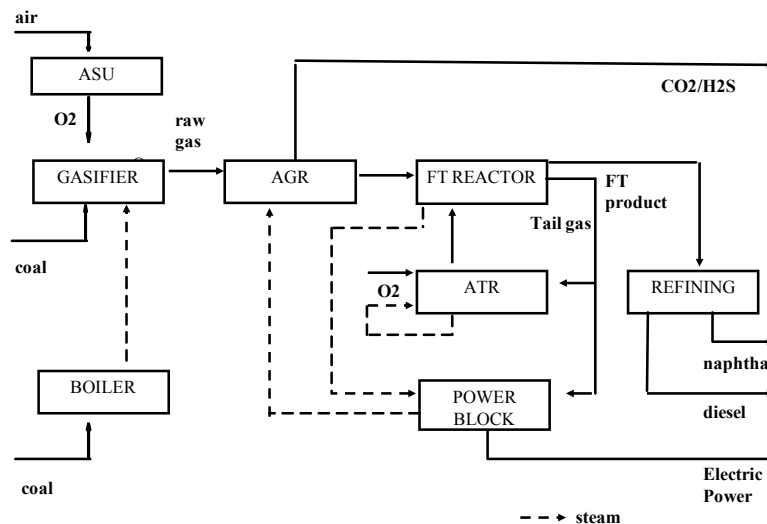
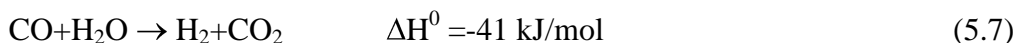


Fig 5.6: Schema a blocchi di un impianto CTL con produzione indiretta di combustibili liquidi

Va inoltre aggiunta la sezione di potenza che potrebbe essere presente a seconda della tipologia di configurazione impiantistica.

Per ottenere il giusto rapporto H₂/CO, necessario al processo FT, la composizione del syngas viene modificata utilizzando la reazione del Water Gas Shift la CO e l'H₂O reagiscono per formare H₂ e CO₂ secondo la reazione seguente.



La CO₂ che si forma viene successivamente rimossa a valle dei reattori di shift nella sezione di depurazione del syngas.



Il processo FT si suddivide generalmente in due principali tipologie di schemi, differenziati per le condizioni operative del reattore di conversione, ossia:

- processo a bassa temperature: Low temperature Fischer- Tropsch (LTFT)
- processo ad alta temperature: High temperature Fischer- Tropsch (HTFT);

La Low temperature Fischer- Tropsch si riferisce ad intervalli di temperatura tra 200-250 °C, si realizza in reattori del tipo slurry o a letto fisso e conduce alla produzione di prodotti più pesanti (Wax che per idrocracking producono Diesel); il processo ad alta temperatura (250-350°C) si realizza in reattori a letto fluido e conduce ad una maggiore produzione di olefine [7].

Il processo ad alta temperature produce una miscela di prodotti più complessa dell'altro. Generalmente il catalizzatore a base di cobalto è per lo più utilizzato nel LTFT; in quanto il suo utilizzo a temperature alte porta a una maggiore produzione di metano a discapito dei prodotti liquidi.

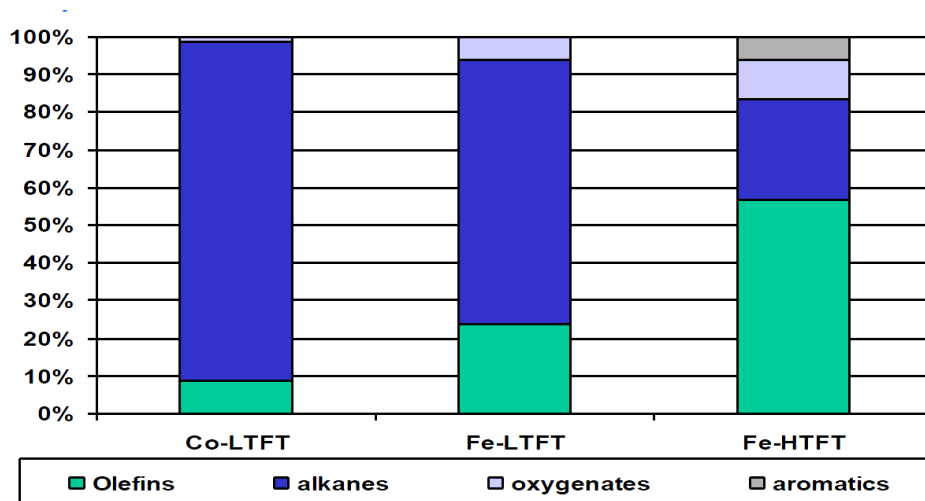


Fig. 5.7: distribuzione dei principali prodotti a seconda delle condizioni operative

La temperatura è un parametro chiave (Schulz 1999) e generalmente il suo valore viene operativamente controllato in funzione del catalizzatore utilizzato. Un incremento di temperatura durante il processo FT favorisce:

- un incremento di produzione del metano a discapito dei prodotti liquidi;
- depositi di nero fumo sulla superficie attiva del catalizzatore e una sua più rapida disattivazione;
- la produzione di catene di idrocarburi (olefine e paraffine) con lunghezza media minore e conseguente diminuzione della frazione destinata alla produzione di diesel.



Ne segue che per la produzione su scala commerciale del processo FT tra i principali parametri progettuali vi è la rimozione del calore, data la forte esotermicità delle reazioni, e conseguentemente il controllo della temperatura.

Le principali tipologie di reattori, che si sono sviluppate fin dagli anni '50, sono le seguenti (alla descrizione in italiano si è accompagnata il nome commerciale in inglese per una più facile comprensione):

- reattore multi tubolare a letto fisso con raffreddamento interno (Tubular fixed bed ARGE)
- reattore a letto fluidizzato del tipo ricircolante (CFB synthol per processo HTFT)
- fluidized bed reactors con raffreddamento interno SAS reactor per processo HTFT
- reattore a letto fluidizzato del tipo slurry per LTFT.

Principalmente le tipologie di reattore più utilizzate sono lo slurry ed il letto fisso.

Il reattore a letto fisso o ARGE è la tecnologia con maggiore maturità dato che il suo utilizzo risale ai primi anni cinquanta. I reattori a letto fisso operano tipicamente nelle seguenti condizioni operative:

- range di temperatura compreso tra 200°C-250°C;
- 2.4-4.5 MPa di pressione;
- rapporto nel syngas di alimentazione di H₂/CO pari a 1.5-2;
- una velocità spaziale di 500-1000/h (flusso in volume del gas/volume del reattore);
- una conversione del CO di 40-60 % a passaggio.

Nei reattori slurry il catalizzatore è in sospensione nel letto di reazione questo conduce ad una maggiore superficie di contatto e ad una maggiore resa in prodotti. Il catalizzatore inoltre può essere ricaricato facilmente dato che in parte si perde nel prelievo dei Wax dal basso del reattore. Tuttavia nei reattori slurry risulta difficoltosa la separazione dai prodotti gassosi del catalizzatore trascinato.

A secondo delle condizioni operative individuate e dei prodotti desiderati, il reattore utilizzato sarà uno dei quattro precedentemente elencati; a riguardo di seguito si illustrerà per i due schemi di processo LTFT e HTFT i reattori maggiormente utilizzati.

Ad esempio la Sasol, la società sudafricana che possiede il maggiore impianto CTL in esercizio, usa tre differenti FT tecnologie:

- LTFT con catalizzatore a base di cobalto;
- LTFT con catalizzatore a base di ferro;
- HTFT con catalizzatore a base di ferro.

A seconda delle condizioni operative e della tipologia di catalizzatore che si usa si ottiene una differente distribuzione dei prodotti tra olefine, alcani, ossigenati e aromatici (figura 5.7).



LTFT reattori

I processi LTFT possono usare sia reattori a letto fisso, contenenti tubi impaccati con un catalizzatore a base di ferro, che reattori slurry, nei quali il catalizzatore sempre a base di ferro è in sospensione nel reattore.

Il reattore multi tubulare a letto fisso opera a pressioni di 20-30 bar e alla temperatura di 220-260°C, presenta quindi la possibilità di scale up, è una tecnologia ampiamente testata e commercializzata, ma presenta costi maggiori rispetto al reattore del tipo slurry. Nonché una vita minore per un consumo maggiore del catalizzatore. Anche il catalizzatore a base di Cobalto può essere usato nei processi a bassa temperatura.

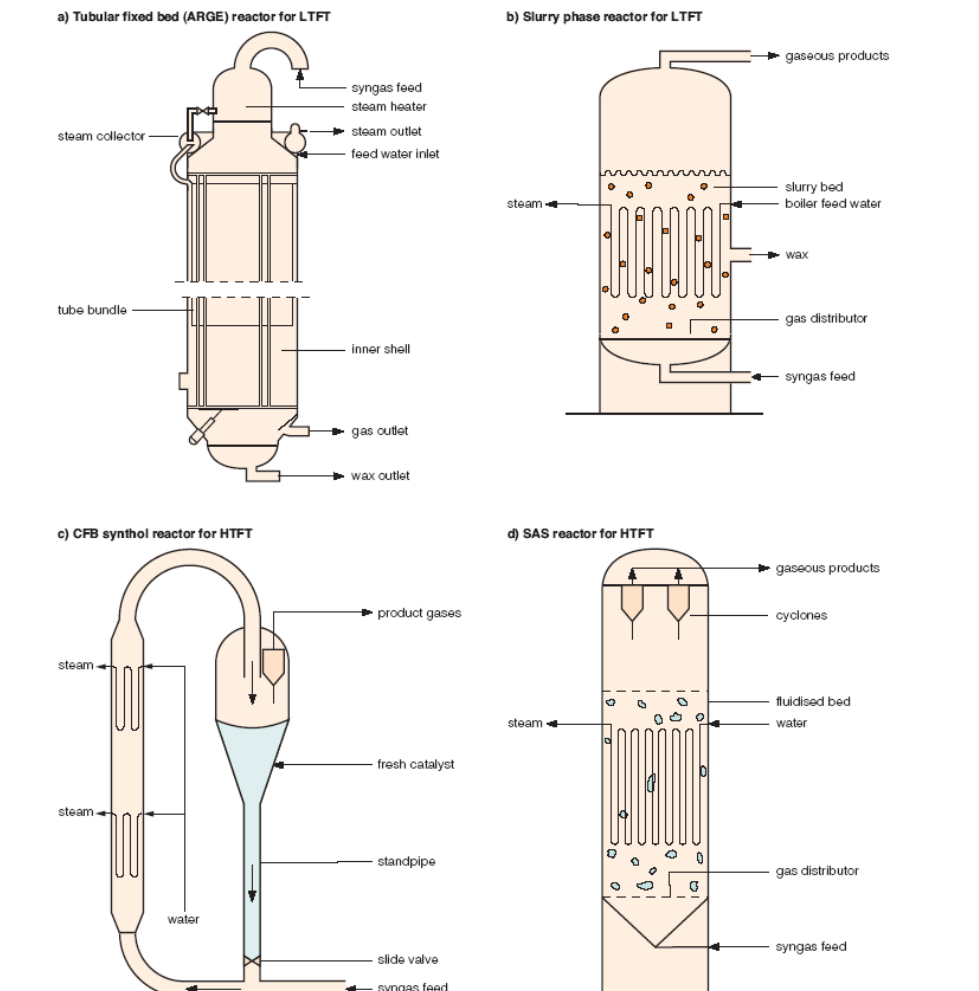


Fig. 5.8: Principali tipologie di reattori FT usati dalla Sasol (da Collot, 2004)



Nei reattori multi tubolare a letto fisso (ARGE) il syngas passa nei tubi che sono impaccati con il catalizzatore, mentre il fluido di raffreddamento passa nel mantello. Il fluido di raffreddamento rimuove il calore di reazione e ciascun tubo può essere considerato come un singolo reattore; questo permette la modularità e lo scale up del sistema. Sia la Shell in Malesia che la Sasol in Sud Africa, negli impianti di Secunda, usano questo tipo di reattore.

HTFT reattori

La Sasol nel suo impianto con processo ad alta temperatura (HTFT) utilizza un reattore a letto fluidizzato del tipo ricircolante (reattore Synthol CFB). Più recentemente il reattore Synthol è stato modificato nel reattore SAS (Sasol Advanced Synthol) dove si è posta attenzione progettuale al letto fluidizzato. In questo reattore dei cicloni, posizionati nella parte alta del reattore, captano il catalizzatore trascinato dal fluido in uscita e lo ricircolano nel reattore. Il calore di reazione viene prelevato internamente, attraverso uno scambio termico con un fluido di raffreddamento, che nella maggiore parte dei casi, essendo acqua, produce vapore di processo.

5.3 Trattamento del syngas negli impianti CTL

Prima che il syngas possa essere usato per la sintesi di FT o per la produzione di metanolo o dimetiletere è necessario rimuovere molte delle impurità presenti nella corrente gassosa, al fine di prevenire l'avvelenamento dei catalizzatori utilizzati nelle sezioni a valle.

I principali composti da rimuovere oltre ai classici contaminanti (polveri, tar, NH_3 , HCl , HCN ecc) sono: CO_2 , H_2S e COS .

Il syngas in uscita dal gassificatore contiene una notevole quantità di CO_2 ; dopo la sezione di shift tale quantità aumenta.

La CO_2 non reagisce nella sintesi di FT (assumendo che non avvenga la reazione di shift) ma la sua presenza influenza negativamente la selettività del processo verso la formazione dei composti C_{5+} (composti idrocarburici con più di cinque atomi di carbonio), di conseguenza nella sezione di trattamento del syngas si effettua anche la cattura della CO_2 , che può essere in seguito avviata alla fase di sequestro.

La corrente gassosa in ingresso al reattore Fischer Tropsch necessita quindi, di un preventivo abbattimento delle sostanze, che danneggiando i catalizzatori, condizionano la resa del processo.



Molti dei catalizzatori utilizzati nelle tecnologie CTL sono suscettibili di avvelenamento e ad esempio minime tracce di composti solforati possono ridurre l'attività del catalizzatore avvelenando la superficie attiva. Poiché i catalizzatori risultano costosi e una loro disattivazione potrebbe richiedere nel tempo un arresto dell'esercizio dell'impianto al fine di sostituirli, il corretto funzionamento della sezione di trattamento del syngas risulta di fondamentale importanza.

Contaminante	Limiti di tolleranza catalizzatore	Fonte
Composti solforati	0,2 ppm	Dry, 1981 da esperienza proveniente dall'impianto della Sasol
	1 ppmv	Boerrigter, et al, 2002
	60 ppb	Turk, et al,2001
Alogenuri	10 ppb	Boerrigter, et al,2002
Composti azotati	10 ppmv NH ₃	Turk, et al,2001
	0,2 ppmv NO _x	
	10 ppb HCN	

Tab. 5.2: limiti di tolleranza dei catalizzatori [11]

Ne segue che la progettazione della sezione (sezione AGR) di abbattimento e depurazione dei composti dannosi per i catalizzatori è basata su considerazione di natura economica, difatti viene definita come compromesso tra il costo della medesima: maggiore è la depurazione più costoso è l'esercizio, e la disattivazione del catalizzatore nel tempo e la sua conseguente sostituzione.

Le tecnologie individuate devono realizzare abbattimenti ultrafini data la necessità di scendere a valori di ppm o bpm dei composti. In particolare i composti solforati si dovranno rimuovere fino a concentrazioni di ppm. Il catalizzatore a base di cobalto risulta molto più sensibile ai composti solforati che quello a base di ferro.

Generalmente nei reattori a letto fisso l'effetto dell'avvelenamento risulta molto più marcato nella parte di ingresso del gas nel letto, per decrescere lungo la direzione del flusso. Nei reattori a letto fluido l'avvelenamento risulta invece distribuito uniformemente per tutto il reattore.

Anche l'acqua è un veleno per i catalizzatori sia per quelli a base di cobalto che per quelli a base di ferro. Il vapore d'acqua promuove inoltre la reazione di water gas shift, reazione concorrenziale alla sintesi di FT. I limiti dei principali composti presi in letteratura sono riportati nella tabella 5.2.

Commercialmente sono disponibili più processi che permettono di raggiungere limiti dei contaminanti così stringenti, i più utilizzati sono il Rectisol ed il Selexol.

Nel processo Rectisol il metanolo viene utilizzato per assorbire i composti contaminanti (principalmente H₂S e CO₂) a basse temperature. L'utilizzo del



metanolo è un processo complesso ed energeticamente dispendioso. La corrente gassosa entra in contatto in controcorrente in una colonna di assorbimento con il metanolo raffreddato attraverso un sistema di refrigerazione ad ammoniaca. I composti vengono così adsorbiti per ottenere in uscita un tenore dei composti solforati di circa 20 ppm.

In alternativa è possibile utilizzare il processo Selexol che impiega una miscela di dimetiletere e polietilenglicole ad una temperatura che è prossima a quella ambiente.

Infine, il COS può essere convertito attraverso la reazione catalizzata di idrolisi (5.8) in H₂S che in seguito viene catturato nella sezione AGR (Acid Gas Removal).



Eventualmente nel caso si volesse ottenere zolfo solido come sottoprodotto, si potrebbe inserire la sezione relativa al processo Claus che a partire dall'H₂S attraverso una serie di step di reazioni produce zolfo elementare.



5.4 Schemi di processo

Come già descritto nei paragrafi precedenti, il processo Fischer Tropsch si può suddividere nel suo insieme in più blocchi impiantistici:

- sezione di pretrattamento del combustibile, di gassificazione, di clean up (AGR) e di shift
- la sezione di sintesi Fischer Tropsch
- la sezione di raffinazione del prodotto grezzo e di recupero degli idrocarburi più leggeri (tail gas) (upgrading mediante processi di Hydrocracking, isomerizzazione, idrogenazione ecc.)
- la sezione di potenza

Le configurazioni dell'intero processo si suddividono a seconda del tipo di prodotto finale che si vuole ottenere, prevedendo, nel caso si voglia massimizzare la resa in prodotti liquidi un ricircolo nella sezione di sintesi di Fischer Tropsch dei gas non reagiti o, nel caso si voglia ottenere sia energia elettrica che prodotti liquidi, il loro utilizzo in un ciclo di potenza.

Nel primo caso, i gas non reagiti vengono ricircolati al reattore dopo essere stati riconvertiti mediante un ATR (Auto Thermal Reformer) in CO e H₂. Nella configurazione senza ricircolo l'impianto viene anche definito Once-Through FT.

La produzione media di un impianto è stimata pari a 3 bbl di prodotti liquidi a partire da una tonnellata al giorno di carbone su base secca, ossia si consumano circa ~8-9 GJ di carbone per barile di petrolio (bbl) prodotto.

Integrazione con tecnologie CCS

Un altro aspetto delle tecnologie CTL è la loro implementazione nelle tecnologie CCS data la parallela produzione di prodotti energetici insieme alla cattura della CO₂.

Questo aspetto risulta di particolare interesse dato che i combustibili liquidi prodotti con la tecnologia Fischer-Tropsch presentano emissioni di CO₂ maggiori rispetto ai medesimi combustibili provenienti dalla raffinazione del petrolio. Associando le tecnologie CCS alla tecnologia CTL i valori emissivi di CO₂ risultano comparabili. I costi aggiuntivi legati all'inserimento di una sezione impiantistica di cattura della CO₂ rispetto all'impianto convenzionale CTL sono modesti, dato che in alcune configurazioni impiantistiche la cattura della CO₂ viene inserita a monte del reattore FT con un conseguente beneficio della resa del processo, migliorando le prestazioni in termini di prodotti ottenuti dell'impianto.

I costi di cattura sono infatti solo 1/3 rispetto a quelli di un impianto di produzione di energia elettrica equipaggiato con tecnologie CCS.

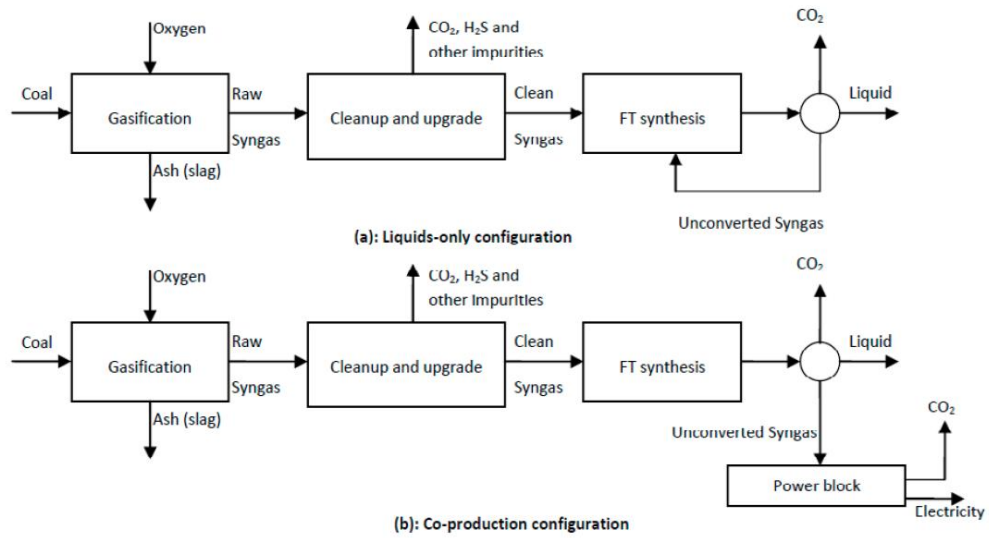


Fig.5.9: Schema a blocchi del processo Fischer Tropsch

5.5 Stato della tecnologia e Company

Vi sono più impianti basati sulla tecnologia CTL diffusi nel mondo, molti di questi sono nella stadio di fattibilità tecnica economica o di progettazione. Solo pochi sono in costruzione o nella fase autorizzativa e cantierabile.

La distribuzione degli interessi su questa tecnologia, ossia dove verranno costruiti nuovi impianti, è illustrata in figura 5.10, da cui risulta evidente una concentrazione di impianti CTL in Cina e negli USA.

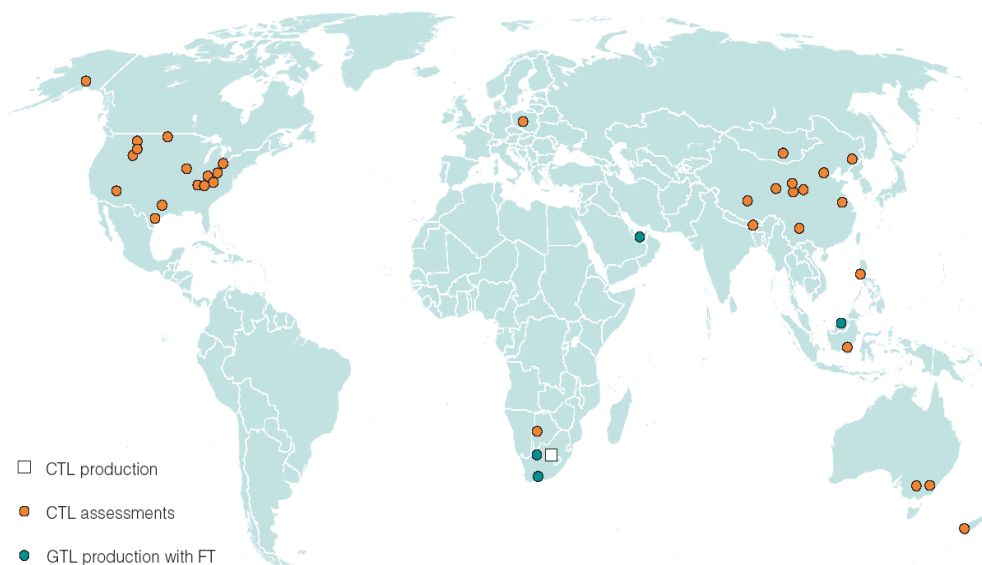


Fig. 5.10: Localizzazione degli impianti con tecnologia CTL nel mondo

Le principali compagnie con maggiore esperienza nel settore CTL sono la Sasol (compagnia sudafricana) attiva fin dagli anni '50 con impianti in esercizio in Sud Africa basati sulla tecnologia ICL e con un produzione di 160.000 bbl/d e più recentemente la Shell, la Rentech e infine la Società cinese China Shenhua Energy Company.

La maggiore produzione mondiale di prodotti provenienti dai processi CTL è localizzata negli impianti della Sasol in Sud Africa ed è basata essenzialmente sul processo indiretto e sulla disponibilità di carbone a basso costo.

Nella tabella seguente si riportano le principali aziende attive nel settore e i principali impianti in costruzione e in esercizio al 2006.



Nazione	Società	Capacità di produzione (bbl/d)	Stato
Sud Africa	Sasol	150.000	Esercizio
Cina	Shenhua	20.000 (iniziali)	Costruzione
Cina	Lu'an Group	~3000- 4000	Costruzione
Cina	Yankuang	40.000 (iniziali) 180.000 pianificati	Costruzione
Cina	Sasol JV	80.000 (per ogni impianto)	Progettazione
Cina	Shell/Shenhua	70.000 – 80.000	Progettazione
Cina	Headwaters/UK Race Investment	2 impianti dimostrativi da 700	Progettazione
Indonesia	Pertamina/Accelon	~76.000	Costruzione
Australia	Anglo American/Shell	60.000	Progettazione
Filippine	Headwaters	50.000	Progettazione
USA	Hopi Tribe, Headwaters	10.000–50.000	Progettazione
USA	State of Montana	10.000–150.000	Progettazione
USA	GRE, NACC, Falkirk, Headwaters	10.000–50.000	Progettazione
USA	Rentech, Beard Energy	2 impianti, 35.000 ciascuno	Progettazione
USA	DKRW Energy	33.000	Progettazione
USA	Rentech	10.000–50.000	Progettazione
USA	Rentech	2.000	Ingegnerizzazione
USA	American Clean Coal Fuels	25.000	Progettazione
USA	WMPI	5.000	Progettazione
USA	Mingo County	10.000	Progettazione
USA	Rentech	10.000	Progettazione
Nuova Zelanda	L&M Group	50.000	Progettazione

Tab. 5.3: Impianti CTL pianificati, in costruzione e in esercizio al 2006 [12]



5.5.1 Impianti CTL in Cina

La Cina ha recentemente incentrato parte del suo interesse in politica energetica sulle tecnologie CTL, data la notevole disponibilità di carbone e la sua crescita economica esponenziale dell'ultimo periodo e la conseguente necessità di combustibili liquidi a basso costo. L'interesse del governo cinese verso questa tecnologia risulta evidente dai molteplici impianti in costruzione e in progettazione, circa 52 al 2006. Di seguito se ne descriveranno solo due ad esempio.

Shenhua

La China Shenhua Energy Company detiene buona parte della produzione di carbone in Cina, ha una capacità al 2008 di 220 Mt/anno di carbone e possiede impianti di potenza alimentati a carbone per una produzione totale di 13 GWe.

La società sta sviluppando, con impianti dimostrativi, tre processi CTL di produzione di combustibili liquidi: per via diretta, per via indiretta e la sintesi del metanolo per produrre olefine.

L'impianto DCL del tipo dimostrativo, localizzato in Mongolia, è nella fase della costruzione e produrrà 1 Mt/anno di prodotti liquidi (circa 20,000 bbl/giorno) suddivisi in: 70 % di diesel, 20 % di naphtha e 10 % di tail gas e altri prodotti minori. L'impianto è composto da 54 unità tra cui: preparazione del carbone, unità di liquefazione, unità di preparazione del catalizzatore, unità di abbattimento dell' H_2S e così via.

Limitrofo all'impianto DCL la China Shenhua Energy Company sta realizzando un altro impianto dimostrativo basato sulla tecnologia di produzione dei combustibili liquidi per via indiretta (ICL). L'impianto con una capacità di produzione di 180 kt/anno è composto da: un'unità di pretrattamento del catalizzatore, un'unità di sintesi di Fischer-Tropsch, un'unità di cattura della CO_2 , un'unità di separazione dei prodotti di sintesi.

5.5.2 Impianti CTL in Sud Africa

Il Sud Africa presenta un'esperienza di oltre cinquanta anni sulle tecnologie CTL poiché dispone di notevoli risorse di carbone, che ha utilizzato durante il periodo dell'apartheid per produrre combustibili liquidi e chemicals. La principale società attiva nel settore è la Sasol che produce circa il 40 % dei combustibili liquidi in Sud Africa.

La Sasol gestisce a Secunda il più grande impianto di produzione di combustibile liquidi attualmente in esercizio. Nell'impianto di Secunda 30 Mt/anno di carbone



di basso rango viene gassificato in gassificatori del tipo Sasol-Lurgi, per produrre 150,000 bbl/anno di prodotti liquidi.

Il flowsheet dell'impianto è illustrato nella figura sottostante da cui risulta evidente la complessità dell'impianto ed i molteplici prodotti che si ottengono.

Il syngas purificato viene convertito in prodotti liquidi attraverso la sintesi di FT in reattori del tipo Sasol Advanced Synthol (SAS) o Sasol Slurry. Le reazioni sono fortemente esotermiche e richiedono, come già sottolineato nel presente rapporto un'attenta progettazione del reattore e notevoli quantitativi di acqua di raffreddamento. I prodotti ottenuti a valle dei reattori vengono condensati, separati e poi trattati per ottenere i prodotti finiti.

La CO₂ viene catturata con il processo Benfield. Nel gassificatore si raggiungono temperature con valori prossimi ai 1000°C ed il syngas esce alla temperatura di 500 °C, viene quindi raffreddato a 60 °C per l'unità di decarbonizzazione basata sul processo Rectisol e quindi riscaldato nuovamente a 200-3000 °C per essere avviato all'unità di sintesi FT.

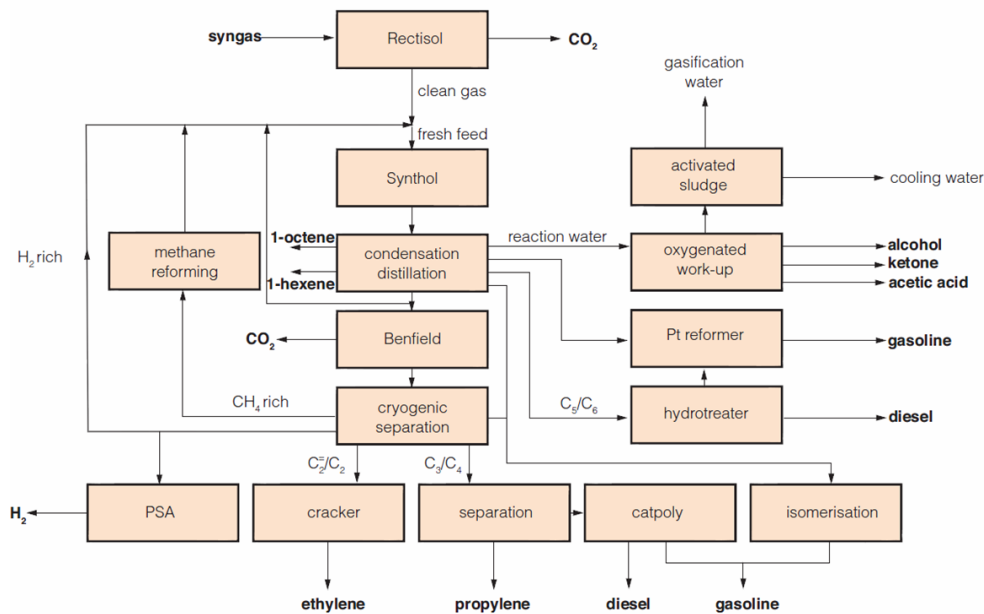


Fig. 5.11: Flowsheet dell'impianto di Secunda in Sud Africa della Sasol



5.5.3 Impianti CTL negli Stati Uniti

Gli Stati Uniti nonostante la disponibilità interna di petrolio, hanno come la Cina investito notevole interesse nella ricerca (il DOE è attivo con più programmi di sviluppo) ed economico nelle tecnologie CTL, dato che possiedono circa 1/4 delle riserve di carbone mondiali.

5.6 Valutazioni economiche

La produzione di combustibili liquidi destinati al settore dei trasporti (principalmente in forma di diesel e benzine) è il settore verso cui si indirizzano maggiormente gli interessi economici dei principali paesi industrializzati quali Cina e Stati Uniti. L'obiettivo principale è quello produrre combustibili liquidi che possano sostituirsi ai derivati della raffinazione del petrolio senza la necessità di modificare il parco macchine o la rete di distribuzione dei carburanti. Tali combustibili inoltre devono ovviamente rispettare le legislazioni ambientali in tema di emissioni in ogni parte del mondo via via più stringenti.

Viene così spiegato il rinnovato interesse delle compagnie industriali e dei governi verso le tecnologie CTL ed in particolare verso la sintesi di Fischer Tropsch. L'obiettivo dichiarato è quello di definire ed ottimizzare tecnologie di produzione di combustibili liquidi a costi concorrenziali rispetto ai prodotti derivati dal petrolio. Il cuore di un impianto di liquefazione del carbone per via indiretta è la sezione di sintesi dei combustibili liquidi ovvero il reattore FT e le sue condizioni operative.

Molti autori segnalano che essendo la tecnologia di trasformazione del carbone in combustibili liquidi fortemente "capital intensive", considerando le economie di scala, orientativamente la taglia più conveniente di un impianto CTL parte da circa 30,000 barili di prodotti liquidi al giorno, che richiedono riserve di carbone di circa 1-2 miliardi di tonnellate [9]. Le riserve di carbone e l'approvvigionamento dell'impianto devono essere tali da trovarsi nei pressi dell'impianto al fine di diminuire i costi di trasporto della materia prima.

I costi di investimento per la realizzazione di un impianto CTL vanno dai 50.000 ai 70.000 \$ (2004) [9] per barile di prodotto al giorno, la quota parte relativa alla sezione di produzione (gassificazione) e depurazione del syngas è pari a circa il 50% dell'intero costo capitale.

Lo sviluppo a lungo termine delle tecnologie e dei processi CTL dipende dal peso delle singole voci di costo e da altri parametri quali:



- Costo della materia prima utilizzata, in particolare il carbone e i catalizzatori; p.es. il prezzo del cobalto è salito nel 2007 da 55 \$/kg a 88 \$/kg [7]
- Costo dell'energia utilizzata;
- Costo dell'acqua utilizzata nel processo;
- Prezzo dei prodotti “competitors” rispetto a quelli che si ottengono dall'impianto;
- Prezzo di vendita dell'energia elettrica nel caso si effettui poligenerazione
- Impatto delle regolamentazioni locali in merito alle autorizzazioni ambientali e di esercizio dell'impianto.

E' per questo che gli obiettivi principali nel rendere competitive le tecnologie CTL vanno ricercati nella diminuzione dei costi capitali legati alla sezione di produzione del syngas (ossia alla sezione di gassificazione), nel migliorare l'efficienza energetica del processo attraverso l'integrazione tra la produzione di calore e gli utilizzi termici interni all'impianto e infine nella possibilità data dalla poligenerazione attuata associando la produzione di energia elettrica alla produzione di combustibili liquidi.

Va indicato che queste indicazioni sono valutazioni di massima in quanto un'analisi dettagliata della redditività dipende da molteplici fattori quali ad esempio dalla tipologia del sito minerario e dalle tecniche di estrazione del carbone, nonché dall'ubicazione dell'impianto CTL se posizionato ad esempio a bocca di miniera.

Molteplici valutazioni economiche sono state fatte sulla competitività della tecnologie CTL rispetto ai derivati del petrolio.

Carbone, tonnellate al giorno (t/d)	Produzione di prodotto liquido FT, bbl/d	Costi in conto capitale milioni US\$	Costi in conto capitale per bbl/dprodotto \$/bbl/d
300	500	\$200	\$400.000
1.200	2.000	\$400	\$200.000
3.000	5000	\$800	\$160.000
6.000	10.000	\$1.300	\$130.000
20.000	30.000	\$3.000	\$100.000
30.000	50.000	\$4.000	\$80.000

Tab.3: costi in conto capitale di un impianto CTL per differenti taglie e produzioni di bpl

Fonte : SAIC “Coal Gasification and Liquid Fuel – An Opportunity for Indiana” (2008) basati su dati del NETL. I costi in conto capitale si riferiscono al 2006 ed includono la cattura della CO₂ ma non il trasporto e lo stoccaggio



Da fonte IEA si può stimare la competitività dei prodotti CTL in un range di 35-50 \$/bbl del prezzo del petrolio grezzo, ma non risulta possibile definire con precisione delle stime certe, dati i molteplici fattori che determinano il costo di competitività, quali i pochi dati economici su impianti CTL e l'oscillazione del prezzo del petrolio.

Probabilmente quando si avranno i dati dell'esercizio economico dei primi impianti dimostrativi e questo sarà possibile dal 2015, si potranno fare stime più certe.

5.7 Attività di ricerca nei processi CTL

Lo sviluppo futuro del processo ed i punti su cui si focalizzano attualmente le attività di ricerca risiedono nel migliorare la selettività e vita dei catalizzatori, nell'individuare la configurazione più economica sia relativamente alla produzione e depurazione del syngas che relativamente alla sezione legata al processo Fischer Tropsch.

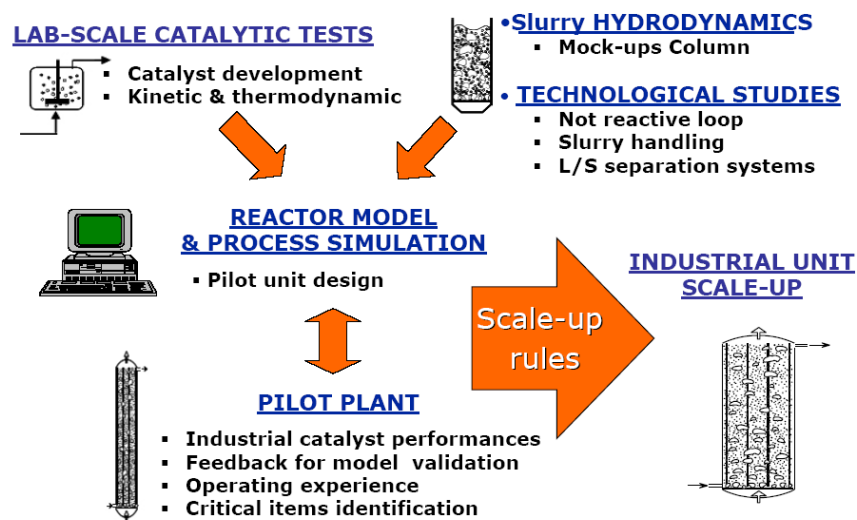


Fig. 5.12: Strategia di scaling-up del processo Fischer Tropsch

Parte delle attività di ricerca prevedono inoltre l'individuazione progettuali del reattore e del catalizzatore per produrre un maggior quantitativo di prodotti liquidi e nella selettività verso una determinata classe di prodotti paraffine (base per il diesel) piuttosto che olefine (base delle benzine). Relativamente alla modellizzazione della cinetica la principale difficoltà risiede nelle capacità dei modelli di predire il processo, dato che, questo ultimo, risulta caratterizzato da complessi meccanismi cinetici con molteplici specie coinvolte. Un possibile schema di scale up del processo basato su attività di ricerca è riportato in figura



Capitolo 6

La simulazione di un impianto CTL

Il presente studio analizza una configurazione di un impianto di produzione dei combustibili liquidi attraverso il processo Fischer Tropsch integrato con tecnologie di cattura della CO₂. Al fine di effettuare una prima valutazione delle potenzialità di un impianto CTL di produzione di combustibili liquidi, si è effettuato uno screening delle tecnologie più idonee a tale utilizzo, sulla base di quanto attualmente disponibile sul mercato, scegliendo le tecnologie con la maggiore maturità commerciale. Si è quindi effettuata un'analisi della configurazione impiantistica individuata attraverso l'utilizzo del software Aspen Plus®.

Il fine ultimo è stato quello di valutare le potenzialità dell'impianto individuato in modo da ottimizzare dal punto di vista energetico il processo.

Parallelamente l'obiettivo del lavoro di ricerca è stato l'integrazione, all'interno delle configurazioni individuate, delle diverse sezioni impiantistiche attraverso l'adozione di soluzioni che assicurino più elevati valori di efficienza energetica e quindi costi minori.

La taglia impiantistica analizzata è stata individuata in circa 9000 bbl/day di combustibili liquidi prodotti che equivalgono ad un consumo di circa 4500 t/day di carbone alimentato al gassificatore; volumi maggiori di produzione potrebbero presentare dei benefici economici dato che le tecnologie CTL sono "capital intensive, ma potrebbero presentare difficoltà a seconda del sito minerario.

L'individuazione della taglia impiantistica si è basata sulle seguenti valutazioni:

- la più piccola taglia disponibile commercialmente e di facile scalabilità.
- i costi in conto capitale sono dell'ordine di \$1 miliardo.
- domanda locale di combustibili liquidi.
- minimizzazione della CO₂ emessa e possibilità di definire un impianto CCS con la cattura e lo stoccaggio definitivo nel medesimo sito.
- possibilità di connettersi alla rete per la cessione di energia elettrica
- disponibilità locale di carbone e produttività annua che dipende dalle tecniche estrattive e tipologia di riserve, che nel caso della miniera gestita dalla Carbosulcis si stima intorno a 1 Mt/anno.
- possibilità di approvvigionamento di carbone di importazione.

L'obiettivo ultimo della presente elaborazione è di fornire le basi progettuali per realizzare una piattaforma impiantistica integrata a bocca di miniera nell'area del Sulcis in grado di provare e dimostrare la fattibilità di:

- impianto integrato CTL di poligenerazione con due “linee produttive” per:
 - produzione di combustibili liquidi
 - produzione di elettricità
- tecniche di confinamento geologico della CO₂

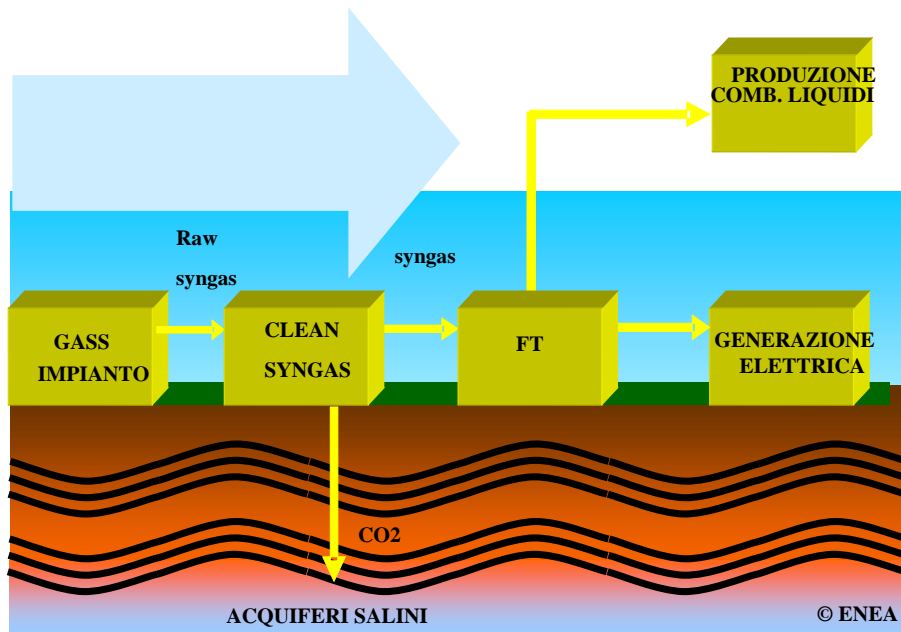


Fig.6.1 schema della piattaforma impiantistica

6.1 Il codice AspenPlus

Il software Aspen Plus è ampiamente utilizzato come codice di simulazione impiantistica nel settore dell'ingegneria di processo; il software inizialmente è stato sviluppato per applicazioni nel settore della petrolchimica e della raffinazione del petrolio.

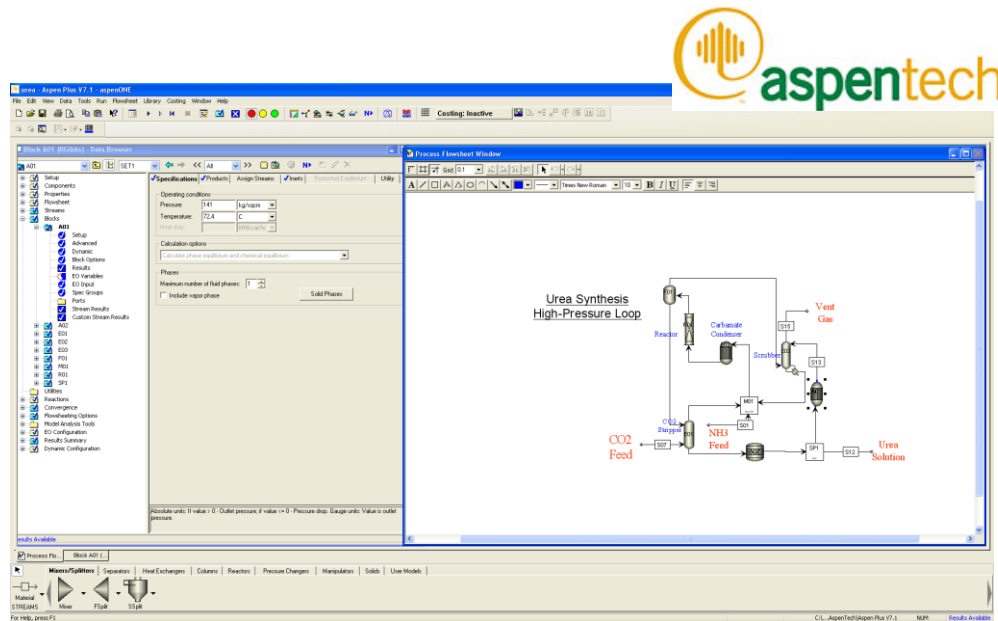


Fig. 6.2: esempio di maschera di input nel codice Aspen

Per le sua capacità di simulare le condizioni operative in impianti del settore della petrolchimica e in generale della chimica risulta idoneo a simulare processi di gassificazione, di trattamento del syngas prodotto e di raffinazione e produzione di combustibili liquidi. Aspen Plus fu originariamente sviluppato dal MIT all'interno di un progetto finanziato dal DOE per simulare i processi di conversione del carbone in energia.

Attualmente viene ampiamente utilizzato nell'industria chimica come strumento di analisi e progettazione impiantistica per la sua capacità di simulare una varietà di operazioni unitarie inserite in configurazioni impiantistiche complesse.

Le caratteristiche che rendono Aspen Plus idoneo sono:

- un database di pacchetti di proprietà molto vasto
- modelli di simulazione delle singole operazioni unitarie
- modalità Cape Open



6.2 Le configurazioni impiantistiche analizzate

In questa elaborazione si sono analizzate più configurazioni impiantistiche prevedendo l'integrazione dell'impianto CTL con la cattura della CO₂; quindi attraverso l'ausilio del codice di simulazione Aspen Plus® V7.0 si è ottimizzato il processo e si sono valutate le prestazioni con bilanci in massa ed energia.

I successivi schemi a blocchi riportano le due configurazioni analizzate definite di seguito come:

- caso base
- caso CCS

L'impianto studiato risulta nelle sue principali sezioni costituito da un'unità di gassificazione comprensiva della sezione ASU, da un'unità di rimozione dei gas acidi dotata della sezione di rimozione della CO₂ e della sezione di conversione dell'H₂S separato attraverso il processo Claus. Il syngas così depurato viene quindi inviato alla sezione di conversione in combustibili liquidi costituita dal reattore FT e dall'unità di ricircolo dei tail gas attraverso il processo ATR. I prodotti liquidi vengono raffinati mentre il tail gas è elaborato nella sezione di potenza per produrre energia elettrica e vapore.

In questa elaborazione si è considerato di inserire la sezione di cattura della CO₂ a valle del gassificatore andando a trattare una corrente gassosa in pressione e con alte pressioni parziali di anidride carbonica. In queste condizioni l'impianto di separazione della CO₂ risulta più compatto e meno costoso. Non si è quindi separata la CO₂ contenuta nei fumi emessi dalla caldaia ausiliaria al gassificatore e dal ciclo di potenza. In quanto in tali correnti la CO₂ si presenta in concentrazioni più diluite e richiederebbe l'applicazioni di tecnologie operanti con assorbimento di tipo chimico con un dispendio energetico maggiore.

Nel paragrafo successivo verranno descritte le singole sezioni del processo analizzato, riassunte nei seguenti blocchi impiantistici:

- sezione di gassificazione (area 100);
- sezione di depurazione del syngas sezione AGR (area 200);
- sezione di compressione della CO₂ (area 200);
- sezione di conversione in combustibili liquidi sezione FT (area 300);
- sezione di potenza (area 400).

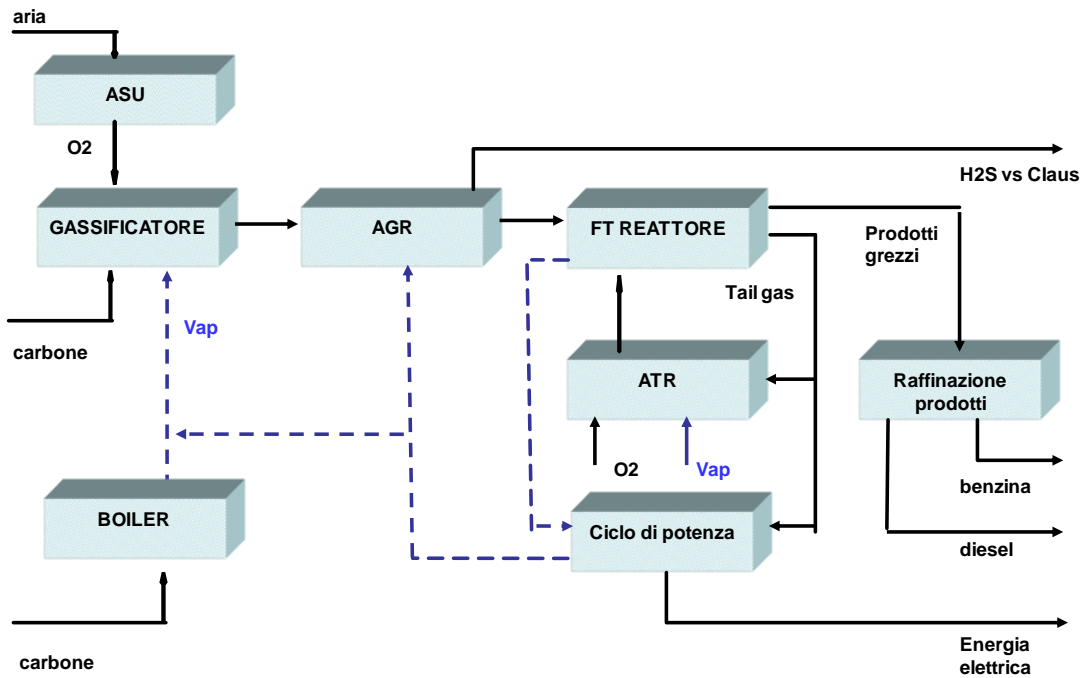


Fig. 6.3: schema a blocchi dell'impianto CTL analizzato: configurazione caso base

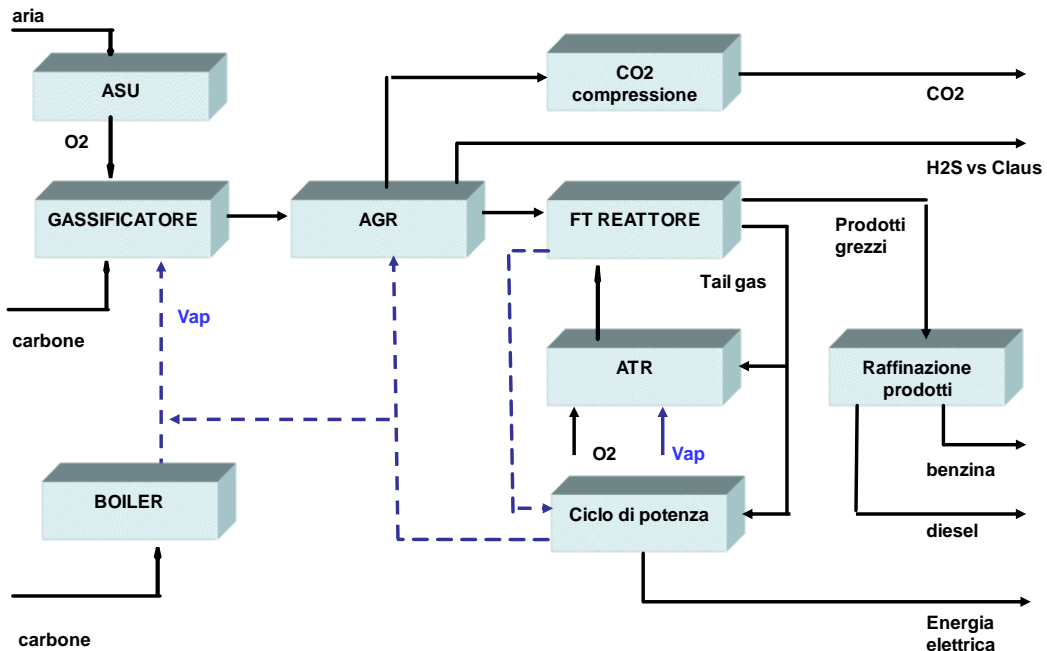


Fig. 6.4: schema a blocchi dell'impianto CTL analizzato: configurazione caso CCS

6.2.1 Sezione di gassificazione

La tipologia di gassificatore individuata è del tipo updraft (Figura 8), ossia a letto fisso con il flusso in controcorrente (FDBD Fixed Bed Dry Bottom). Nel particolare si è scelta la tecnologia Sasol-Lurgi Dry Ash in quanto utilizzata presso gli impianti CTL della Sasol a Secunda (Sudafrica).

Presso gli impianti di Secunda e di Sasolburg sono attualmente operativi 97 gassificatori del tipo Sasol-Lurgi Dry Ash che producono $3.6 \cdot 10^6$ m³/h di syngas, il quale viene in seguito convertito in chemicals e combustibili liquidi (diesel) attraverso il processo Fischer Tropsch per una produzione complessiva di circa 160.000 bbl/day [1]. Di questi 97 gassificatori 80 sono del tipo Mk IV e sono in esercizio dal 1979.

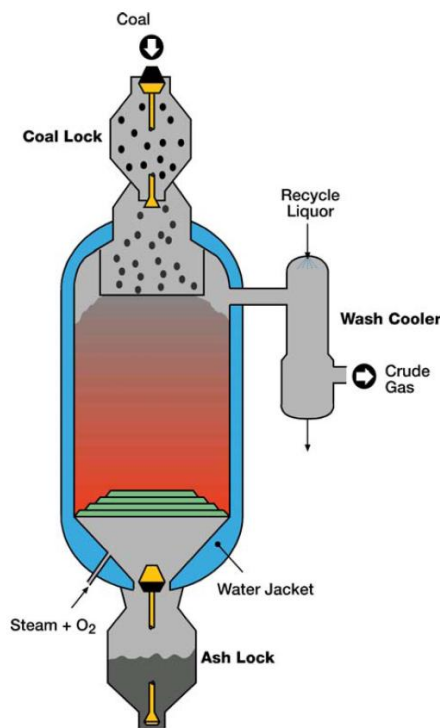


Fig. 6.5: il gassificatore a letto fisso Updraft della Sasol-Lurgi Dry Ash [13]

I vantaggi di questo tipo di gassificatori è che risultano essere particolarmente adatti per gassificare carboni bitumosi aventi un elevato contenuto di composti volatili. Tuttavia tali reattori sono in grado di accettare praticamente tutti i carboni, fatta eccezione per quelli eccessivamente agglomerati. I gassificatori a letto fisso o mobile necessitano di basse quantità di ossidate a causa dell' elevata efficienza energetica del reattore, ma è necessaria una notevole quantità di vapore per moderare la temperatura.



Parte del vapore viene generato dalla Water Jacket, una camicia anulare disposta concentrica al reattore contenente acqua in ebollizione. Normalmente tale sistema di raffreddamento permette la produzione di circa un 10 % del vapore necessario al processo.

Il grosso limite dei reattori in questione è dato dalla bassissima potenzialità dovuta all'elevato tempo di permanenza (fra una e tre ore) del combustibile nel reattore. Per quello che concerne la pressione operativa, per i gassificatori a letto fisso o mobile, varia tra i 20 e 30 bar che è la pressione operativa del reattore di Fischer-Tropsch. Tali gassificatori presentano una buona stabilità e continuità di funzionamento (Pechtl et al., 1992).

Composizione dell'alimentazione per 1000 m ³ (CO+H ₂)	
Carbone kg	750
Vapore kg	1930
Ossigeno, Nm ³	280
Gas	Composizione molare % su base secca
H ₂	42,2
CO	15,2
CO ₂	30,9
CH ₄	8,6
H ₂ S+COS	1,3
CnHm	0,8
NH ₃	0,36

Tab. 6.1: composizione del syngas di un gassificatore Sasol-Lurgi [1]

Tale tipologia di gassificatori produce un syngas di composizione tale da avere il rapporto molare H₂/CO più idoneo per la sintesi di combustibili liquidi.

Nella presente valutazione si è ipotizzato di alimentare la successiva sezione di depurazione del syngas dalle componenti acide con un syngas generato da un gassificatore del tipo Sasol-Lurgi Dry Ash, con la composizione riportata in tabella 6.1.

Tra gli ausiliari di cui è dotato il gassificatore è presente una caldaia del tipo a polverino di carbone, che provvede a fornire circa il 50 % del vapore necessario, oltre che a servire l'impianto nelle fasi di start up.

Il syngas si riferisce ad un'alimentazione del gassificatore con un mix di carbone di tipo bituminoso e di provenienza del Sulcis; con una composizione media espressa come analisi immediata ed elementare nella tabella 6.2.



Frazione	% peso
Umidità	6,80
Materia volatile	31,02
Carbonio fisso	50,32
Ceneri	12,22
Componente	% peso su base secca e priva di ceneri (daf)
C	79,2
H	5,2
S	5,2
N	1,9
O	8,4

Tab.6.2: Analisi elementare su base daf del carbone alimentato

L'unità criogenica

La sezione di gassificazione è dotata di una unità criogenica di produzione di ossigeno (ASU) che fornisce una corrente di ossigeno puro al 95 %. Quest'unità è una delle parti chiavi e più costose del processo sia perché molto energivora (175 kWh/tO₂ [14] prodotto con una purezza del 94,3%) sia perché costituisce circa il 10-15 % del costo in conto capitale di un impianto IGCC.

6.2.2 Sezione di depurazione del syngas

Prima che il syngas possa essere usato per la sintesi di FT o per la produzione di metanolo o dimetiletere è necessario rimuovere molte delle impurità presenti nella corrente gassosa, al fine di prevenire l'avvelenamento dei catalizzatori utilizzati nelle sezioni a valle. I principali composti da rimuovere oltre ai classici contaminanti (polveri, tar NH₃ HCl, HCN ecc) sono: CO₂, H₂S e COS.

Molti dei catalizzatori utilizzati nelle tecnologie CTL sono suscettibili di avvelenamento e ad esempio minime tracce di composti solforati possono ridurre l'attività del catalizzatore avvelenando la superficie attiva. Poiché il processo si sviluppa ad alte pressioni le tecnologie più idonee per la cattura dei gas nocivi sono quelle che si basano sul principio dell'assorbimento fisico quali il Rectisol o il SELEXOL[®].

Di conseguenza il syngas generato dal gassificatore deve essere trattato al fine di rimuovere tali composti nocivi. Nella presente elaborazione si è pertanto previsto di inserire a valle del gassificatore una serie di trattamenti al fine di effettuare il clean up del syngas di seguito descritti.



Il particolato trascinato costituito da ceneri, incombusti e tar condensato viene separato attraverso l'utilizzo di un ciclone uno scrubber o altri sistemi di abbattimento quali filtri ceramici operanti ad alte temperature o filtri a maniche.

Lo scrubber opera un lavaggio rimuovendo principalmente il contenuto di tar e parte dei composti acidi quali HCl, il gas così raffreddato, a circa 30°C, viene avviato alla sezione di rimozione dei composti acidi (AGR) le cui specifiche di esercizio si sono ottimizzate per la rimozione selettiva della CO₂ da un lato e dall'H₂S dall'altro. Inoltre non è stato necessario inserire una sezione di CO-shift poiché data la scelta della tecnologia di gassificazione con un reattore del tipo FDBD Fixed Bed Dry Bottom, il rapporto H₂/CO nel syngas risulta ottimale per il processo Fischer-Tropsch.

Tra le tecnologie di rimozione della CO₂ e dell'H₂S si è individuato il SELEXOL[®] come la tecnologia più idonea con una buona maturità ed affidabilità commerciale con più di trenta anni di esperienza e con 55 impianti in esercizio installati a livello mondiale.

Il processo SELEXOL[®] è attualmente detenuto e commercializzato dalla società UOP Union Carbide Corporation del gruppo Dow Chemical Company. I vantaggi dell'utilizzo di tale solvente sono:

- solvente chimicamente (non corrosivo e non tossico) e termicamente stabile (basse perdite di solvente);
- trattare correnti gassose con un'alta pressione parziale della CO₂;
- presenta un'alta selettività nei confronti dell'H₂S e della CO₂ e ne permette la rimozione selettiva;
- opera la rimozione del COS determinando una protezione delle apparecchiature a valle;
- non genera nel processo di assorbimento calore di reazione reazione da smaltire rispetto all'utilizzo dei solventi chimici quali ad esempio la MDEA;

Per entrambi i casi analizzati si è considerato di inserire l'unità AGR con le medesime specifiche e configurazioni di processo.

Differenti layout dell'unità SELEXOL[®] possono essere definite, in questa analisi si è individuata ed inserita la configurazione che opera una rimozione selettiva dell'H₂S e della CO₂ così da ottenere due correnti pure nei due composti; la prima idonea ad essere trattata nel processo Claus al fine di produrre zolfo, la seconda idonea per essere avviata previa compressione allo stoccaggio definitivo.

In particolare l'analisi della sezione di rimozione dei gas acidi si è sviluppata individuando le migliori condizioni operative (pressioni, temperature e scambi energetici) per ottenere da una parte una corrente di CO₂ idonea al suo confinamento (quindi con valori di H₂S dell'ordine dei ppm) e dall'altra una corrente di H₂/CO depurata nel suo contenuto in H₂S, idonea quindi al suo utilizzo nella successiva sezione di conversione in combustibili liquidi.



Il flowsheet e le condizioni operative dei singoli componenti tecnologici della sezione sono state quindi individuate al fine di ottenere le seguenti specifiche:

- Rimozione selettiva della CO₂ e dell'H₂S
- Abbattimento della CO₂ del 90 %
- Contenuto in H₂S nella corrente concentrata di CO₂ in relazione alle specifiche da rispettare nelle pipeline di trasporto della CO₂ [15] (<200 ppmv)
- Contenuto di H₂S al di sotto di 1 ppm_v nella corrente di syngas depurata
- Ottimizzazione degli scambi energetici

Nella figura 6.6 è riportato a titolo di esempio uno schema di impianto del processo di rimozione di gas acidi con il SELEXOL® (Fonte: UOP)

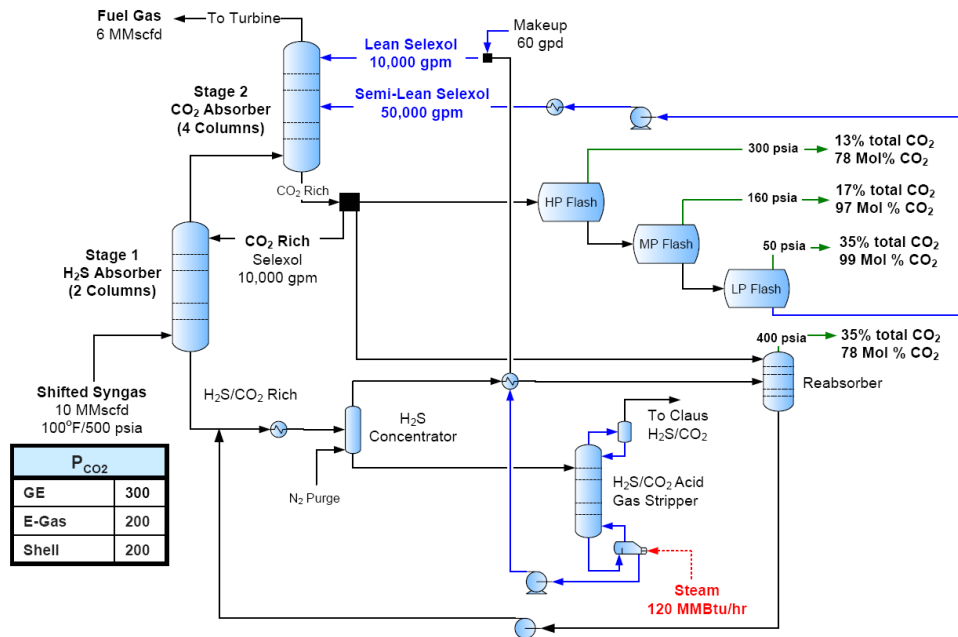


Fig.6.6: Esempio di flowsheet della sezione AGR attraverso il processo SELEXOL®

Il ciclo individuato è costituito da tre colonne: la prima assorbe selettivamente l'H₂S entrando in contatto con una soluzione di solvente ricca in CO₂, la seconda opera la rimozione della CO₂, seguita dal successivo recupero del solvente, mediante decompressione del gas catturato, e la terza realizza la rigenerazione del solvente utilizzato per l'assorbimento selettivo dell'H₂S.



Il processo è quindi stato ottimizzato negli scambi termici tra le correnti e nelle condizioni operative dei flash della soluzione ricca al fine di recuperare il solvente e separare il gas assorbito.

Compressione della CO₂

Nel caso CCS la corrente di CO₂, che esce dalla sezione di rimozione dei gas acidi, viene compressa in condizioni supercritiche, per poter essere trasportata in modo efficiente ed in seguito inviata alle varie tipologie di sequestro. In letteratura i valori più ricorrenti sono 98 o 110 bar, anche se recentemente la GE Oil&Gas sta testando la possibilità di comprimere fino a 600 bar (60 Mpa). Generalmente le condizioni necessarie al trasporto e stoccaggio della CO₂ si raggiungono attraverso più stadi di compressione intervallati da refrigerazione e separazione del condensato. Di norma è necessario rimuovere il contenuto di acqua al di sotto dei 500 ppm al fine di evitare la corrosione delle pipeline di trasporto della CO₂ nonché la formazioni di idrati che le occludono. Per raggiungere tale limite sul contenuto in H₂O è possibile utilizzare settacci molecolari o mezzi assorbenti quali il TEG.

Le impurità così come il contenuto in acqua vengono mantenute nei limiti definiti dalle specifiche delle pipeline di trasporto della CO₂ e dalle specifiche dello stoccaggio.

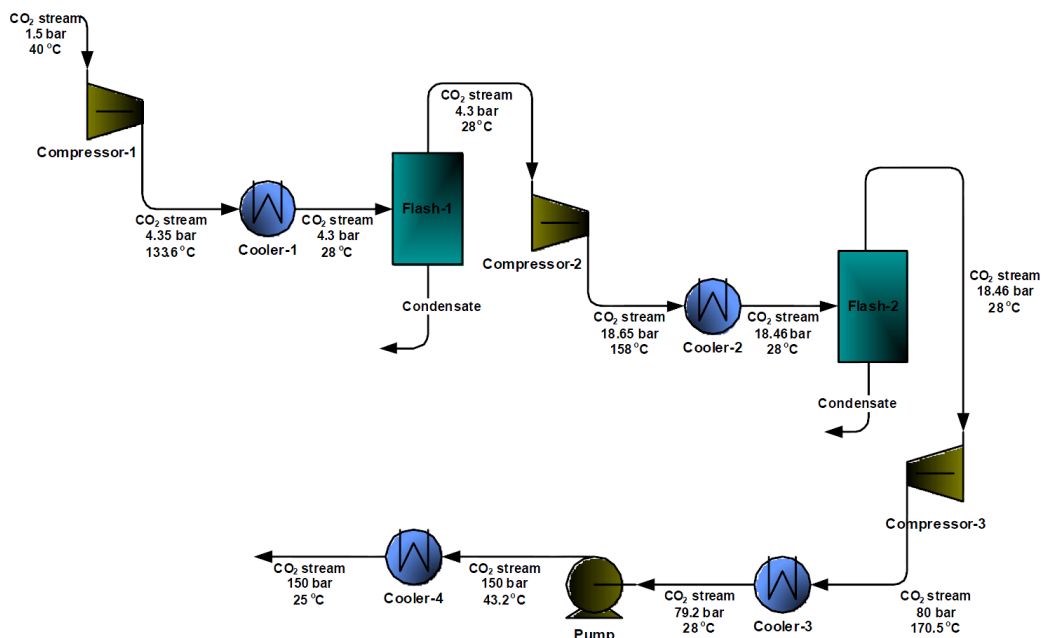


Fig. 6.7: Diagramma della compressione della CO₂



Tra le differenti opzioni relative alle modalità di compressione della CO₂, si è individuata quella tratta da un lavoro redatto nell'ambito del programma "FP7-ENERGY.2007.5.1.1 D 4.9 European best practice guidelines for assessment of CO₂ capture technologies" le cui impostazioni e i risultati risultano comparabili con quelle sviluppate da studi dell'IEAGHG

La CO₂ si è compressa dalle condizioni di uscita della sezione AGR alla pressione di 82 bar attraverso tre stadi di compressione e inter-refrigerazione quindi in condizioni liquide viene pompata da 82 bar a 150 bar e raffreddata a 25°C, come illustrato nella figura 6.7. La concentrazione dell'H₂S viene mantenuta al di sotto dei 200 ppm sia per questioni di corrosione delle pipeline che per questioni di sicurezza nel caso di rottura e perdita improvvisa del contenuto trasportato.



6.2.3 Sezione di conversione in combustibili liquidi

Il syngas depurato nelle sue componenti nocive, costituite essenzialmente da H_2S , viene processato nella sezione di conversione in combustibili liquidi attraverso il processo Fischer Tropsch. A monte del reattore parte della corrente viene splittata al fine di recuperare l'idrogeno necessario per i processi di raffinazione dei prodotti grezzi ottenuti a valle del reattore. Il PFD semplificato dell'unità impiantistica viene riportato in figura 6.9.

La sezione di conversione è il cuore dell'impianto in quanto è necessario un suo corretto dimensionamento e funzionamento al fine di massimizzare la resa in prodotti liquidi rispetto al contenuto in volatili al fine di rendere competitivo l'impianto. Sarà quindi necessario prevenire fenomeni di avvelenamento e sinterizzazione del catalizzatore così da migliorare la resa ed allungare la vita dell'impianto. La corrente in ingresso al reattore dovrà quindi avere un contenuto di H_2S dell'ordine dei ppm.

Il processo Fischer Tropsch è fortemente esotermico il controllo della temperatura nel reattore risulta un parametro chiave sia in fase di progettazione che di esercizio.

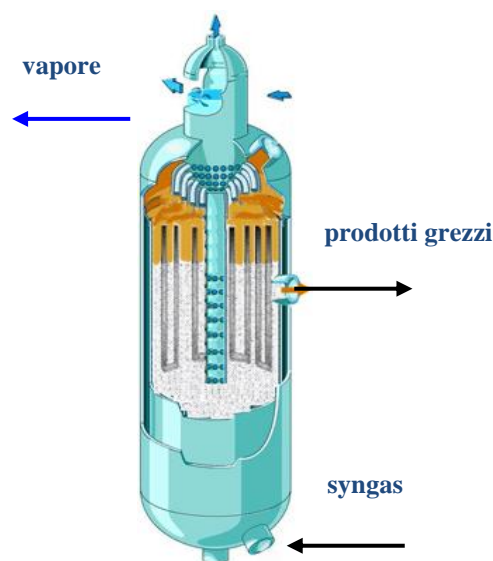


Fig. 6.8: reattore del tipo slurry per il processo Fischer Tropsch

In questa elaborazione la corrente gassosa proveniente dalla sezione di clean-up risulta idonea per essere avviata al reattore di conversione con il rapporto H_2/CO compreso tra 1-2,5 necessario alla sintesi Fischer Tropsch. Il syngas viene riscaldato alle condizioni operative del reattore di sintesi recuperando parte del calore sensibile contenuto nei prodotti (EX-301). A monte del reattore si è inserito



un scambiatore (EX-302) al fine di assicurare il corretto livello termico in ingresso al processo.

Il reattore utilizzato nella presente elaborazione è un reattore del tipo slurry con catalizzatore a base di cobalto, illustrato schematicamente in figura 6.8. Questa tipologia di catalizzatore rispetto all'utilizzo del catalizzatore a base di ferro non favorisce la reazione di shift di conseguenza non vi è produzione di CO₂.

L'utilizzo del catalizzatore a base di cobalto conduce ad una maggiore produzione di paraffine piuttosto che di olefine, ha una selettività verso gli alcani lineari a catena lunga, produce pochi ossigenati rispetto al catalizzatore a base di ferro e infine risulta più resistente alla disattivazione con una vita utile maggiore; tuttavia è quattro volte più costoso rispetto al catalizzatore a base di ferro.

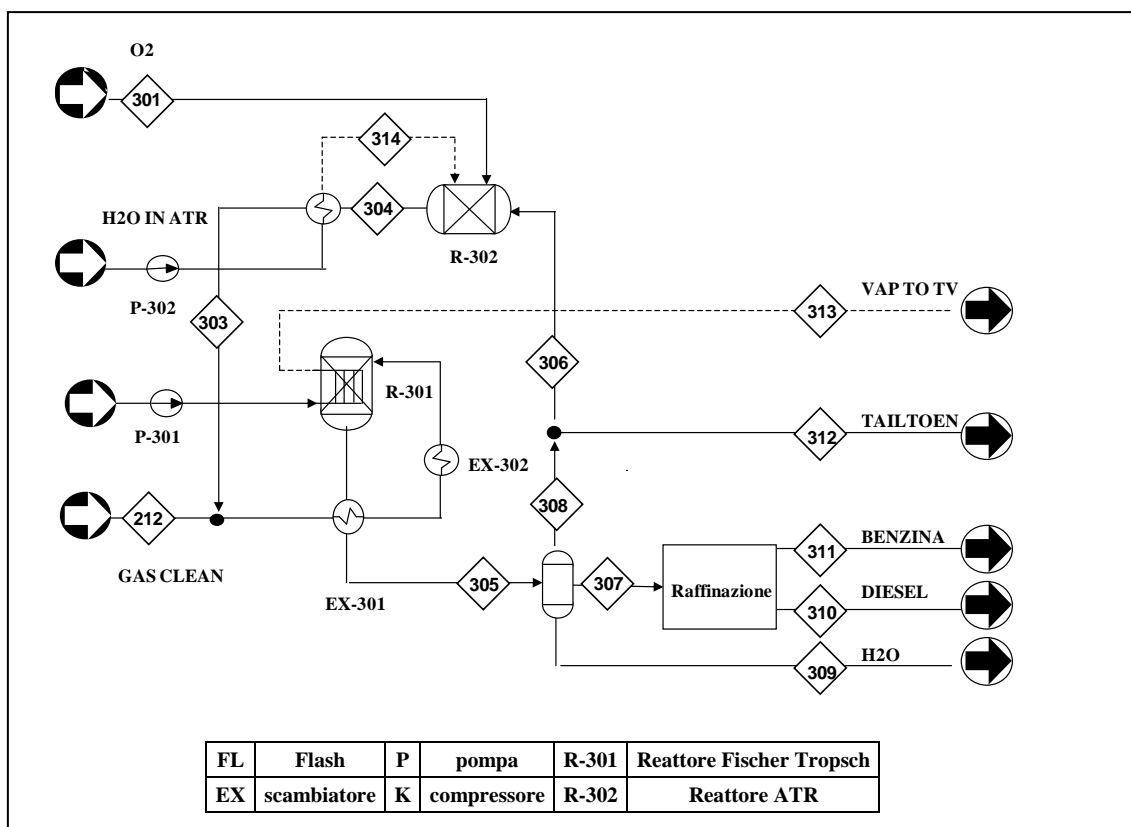


Fig. 6.9: flowsheet della sezione Fischer- Tropsch

Il reattore Slurry Phase Reactor (SPR) è stato introdotto dalla Sasol nei suoi impianti nel 1993 con una capacità iniziale di 4200 bbl/d utilizzando un catalizzatore a base di ferro; attualmente i reattori di questo tipo commercializzati dalla Sasol arrivano fino a capacità dell'ordine di 15000 bbl/d. I vantaggi di questa tipologia di reattori sono: un controllo della temperatura più efficace,



omogeneizzazione del processo, possibilità di effettuare il make-up del catalizzatore, basse perdite di carico e notevoli capacità di produzione di ogni singola unità reattoristica.

Per conto i reattori del tipo slurry presentano lo svantaggio di non essere modulari e una maggiore difficoltà nel separare la fase liquida da quella solida con una conseguente maggiore perdita di catalizzatore. (ENI) Questa tipologia di reattore viene utilizzata commercialmente nei processi che prevedono condizioni di esercizio del processo a bassa temperatura ovvero i LHTF (Low temperature Fischer- Tropsch).

A valle del processo, il prodotto grezzo ottenuto vien avviato alla separazione del contenuto in acqua (309), della componente volatile (tail gas) (308) e della frazione liquida contenente i C₅₊ (307). Il prodotto liquido C₅₊ così ottenuto viene avviato alla sezione di raffinazione e quindi convertito essenzialmente in diesel e in parte in benzina. Il tail gas ossia i C₄ e i prodotti più leggeri insieme al CO e all'H₂ non reagito viene in parte rinviato al reattore, previa conversione degli idrocarburi in CO e H₂ attraverso il processo ATR (Auto Thermal Reforming) ed in parte inviato alla sezione di potenza.

Il processo di reforming auto termico

Il processo del reforming autotermico converte gli idrocarburi leggeri in H₂ e viene diffusamente utilizzato nelle raffinerie. La conversione si sviluppa attraverso le successive reazioni:

Ossidazione parziale



Steam reforming



Water gas shift



Il vantaggio connesso a questo processo è che il calore necessario al sostentamento della reazione di steam reforming viene prodotto in situ per mezzo dell'ossidazione di una parte del combustibile alimentato. Tipicamente un reattore autotermico opera a circa 900-1100°C nella zona catalitica con un rapporto di alimentazione O₂/C che varia tra 0,55 e 0,6. I parametri fondamentali per questa



reazione sono i rapporti di alimentazione O_2/C e H_2O/C , che determinano la distribuzione dei prodotti all'uscita del reattore.

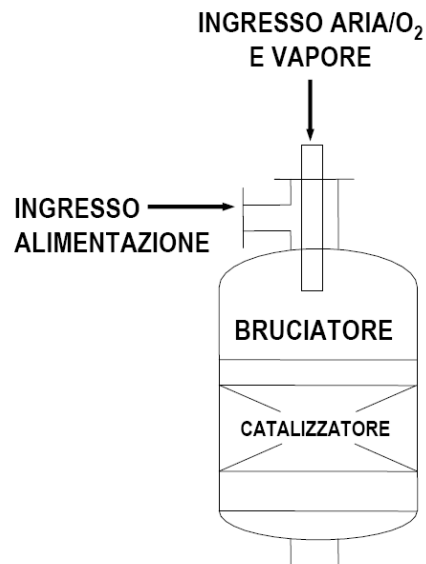


Fig. 6.10: schema di un reattore di reforming auto termico (Brocco 2003)

Nel processo la corrente di idrocarburi e di vapore sono miscelati con ossigeno in testa al reattore dove avviene la reazione esotermica di ossidazione parziale, la quale fornisce il calore per la reazione endotermica di steam reforming. Nella parte del reattore dove avviene la reazione di ossidazione parziale la temperatura è di circa 1200 °C. Le pressioni operative variano nel range da 20 a 60 bar. I catalizzatori sono a base di Nickel o di ZnO.

6.3 Assunzioni

L'elaborazione e l'analisi della configurazione impiantistica individuata si è sviluppata usando il software Aspen Plus® V7.0. Le assunzioni del lavoro svolto con il codice vengono di seguito riportate.

Le sezioni impiantistiche analizzate attraverso l'ausilio del codice sono indicate nello schema a blocchi successivo.

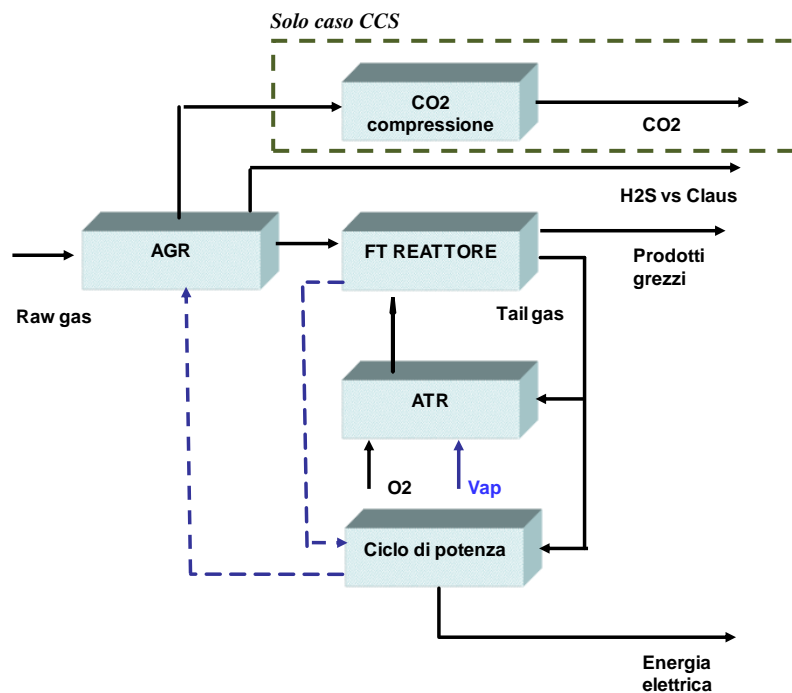


Fig. 6.11: schema a blocchi delle sezioni impiantistiche analizzate con il codice AspenPlus

6.3.1 Assunzioni sezione AGR

Relativamente alla sezione di rimozione dei composti acidi si è individuata come tecnologia il SELEXOL® applicando una configurazione basata su tre colonne al fine di operare l'assorbimento selettivo dell'H₂S e della CO₂ separatamente.

Di seguito viene descritta ogni singola colonna con le relative condizioni operative individuate; il pacchetto di proprietà utilizzato è stato PC SAFT [16] per le due colonne in assorbimento e Peng Robinson per lo stripper dell'H₂S, ciascuna colonna è stata calcolata all'equilibrio.

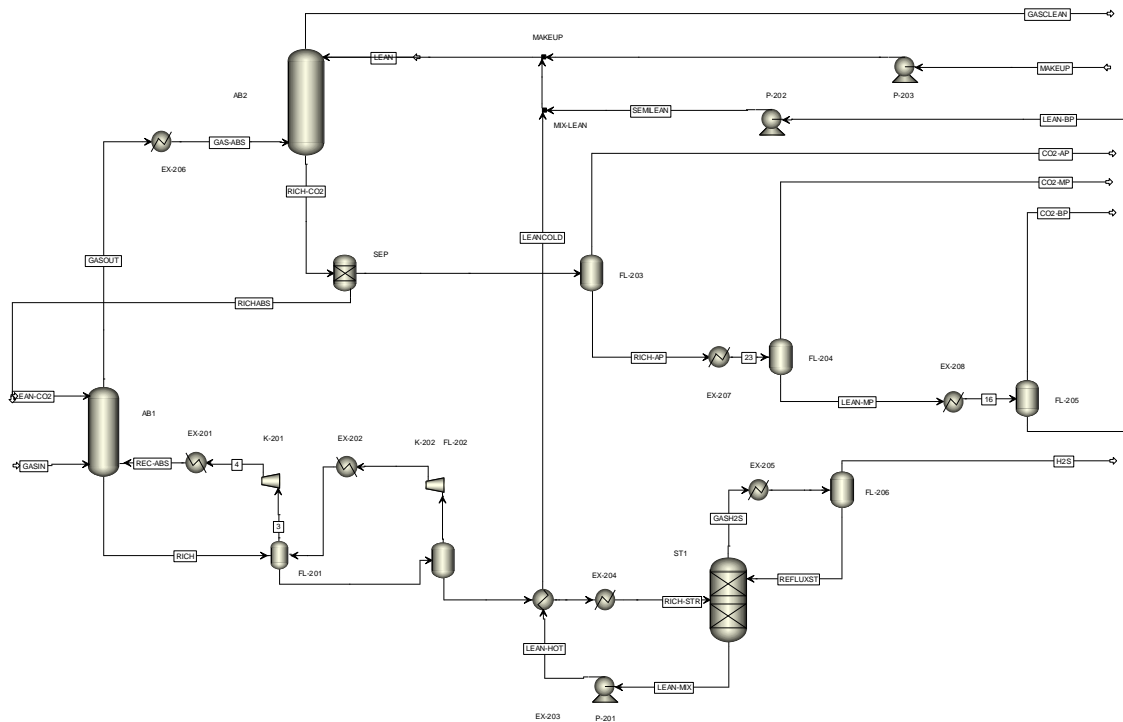


Fig. 6.12: flowsheet in Aspen della sezione di rimozione della CO₂ e dell'H₂S

Il solvente scelto è stato una miscela al 40 % molare di DEPG, dimetiletere di polietilenglicol ($\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{HO})_n\text{CH}_3$) e 40 % molare di acqua, il restante risulta CO₂ e tracce di H₂S. Il solvente DEPG è il riferimento in letteratura utilizzato per descrivere il comportamento del solvente commerciale SELEXOL[®] [17]. Il flowsheet della sezione AGR è riportato in figura 6.12.

La sezione dell'assorbimento selettivo dell'H₂S è composta da una colonna del tipo RADFRAC a 10 stadi (AB1) dove il syngas grezzo entra in contatto in controcorrente con una soluzione di solvente ricca al 20 % mol. in CO₂, operante alla pressione di 30 bar e alla temperatura di 30 °C.

Nella colonna avviene l'assorbimento selettivo dell'H₂S che uscendo dal fondo insieme al solvente viene avviato alla colonna di rigenerazione previa una serie di flash e ricircoli all'assorbitore del gas rilasciato, nei quali la pressione viene diminuita dal valore di 30 bar al valore di esercizio dello stripper 1,2 bar. La portata di solvente e quindi il rapporto L/G operativo è stata individuata in base al compromesso tra la specifica di purezza in H₂S del gas trattato e la spesa energetica per rigenerare il solvente.

Le specifiche di purezza sul contenuto in H₂S e CO₂ sono riportate di seguito, il contenuto in H₂S dell'ordine dei ppm è la specifica richiesta per evitare l'avvelenamento dei catalizzatori a base di Cobalto nella successiva sezione



Fischer Tropsch. Relativamente alla CO₂ si è progettata la sezione al fine di ottenere una separazione del 90 % in massa della CO₂ in ingresso e un contenuto in CO₂ del 1,5 % volume nel gas depurato in uscita. La rimozione della CO₂ nel caso base viene realizzata poiché influenza negativamente la produzione dei prodotti liquidi favorendo la produzione di metano.

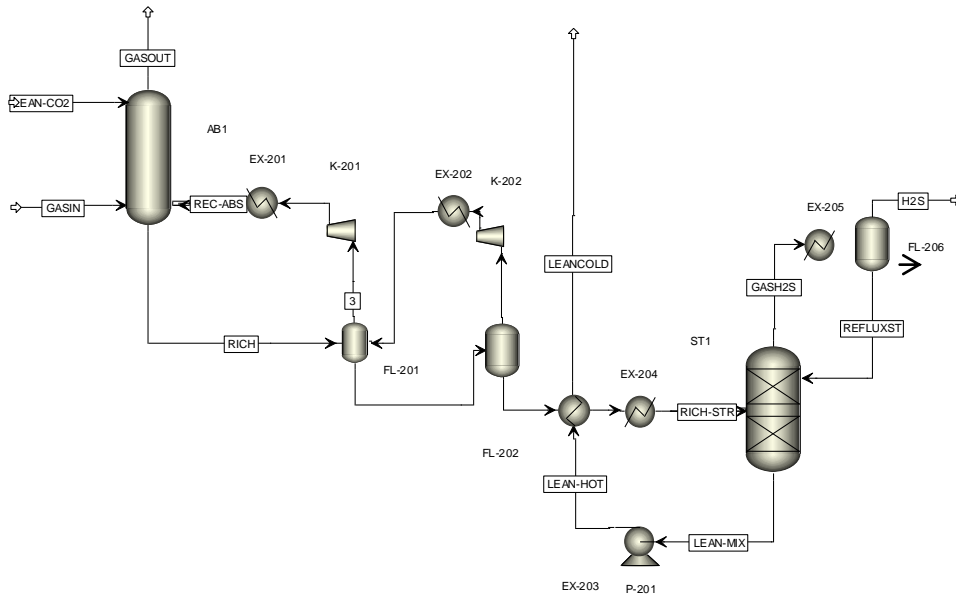


Fig. 6.13: flowsheet della sezione di rimozione dell'H₂S

Clean Syngas	Specifica
H ₂ S	1 ppm
CO ₂	Cattura 90 %-1,5 % volume

Tab. 6.3: Specifiche di purezza del syngas

Parametro/impostazione	valore
Tipo di calcolo	RadFract all'Equilibrio
Numero di stadi	10
Metodo per le proprietà	PC SAFT
Pressione operativa	30 bar
Temperature operativa	30°C
H ₂ S in (% vol)	1,3
H ₂ S out (% vol)	70 ppm _v

Tab.6.4: Condizioni di esercizio ed assunzioni dell'assorbitore dell'H₂S



Il solvente saturo in H₂S uscente dalla colonna di assorbimento, dopo aver scambiato calore con il solvente rigenerato (EX-203), più caldo, entra nella sezione superiore della colonna di rigenerazione (stripper). Il prodotto di testa proveniente dallo stripper viene condensato (EX-205) per recuperare parte del contenuto in acqua da rinviare come riflusso in colonna.

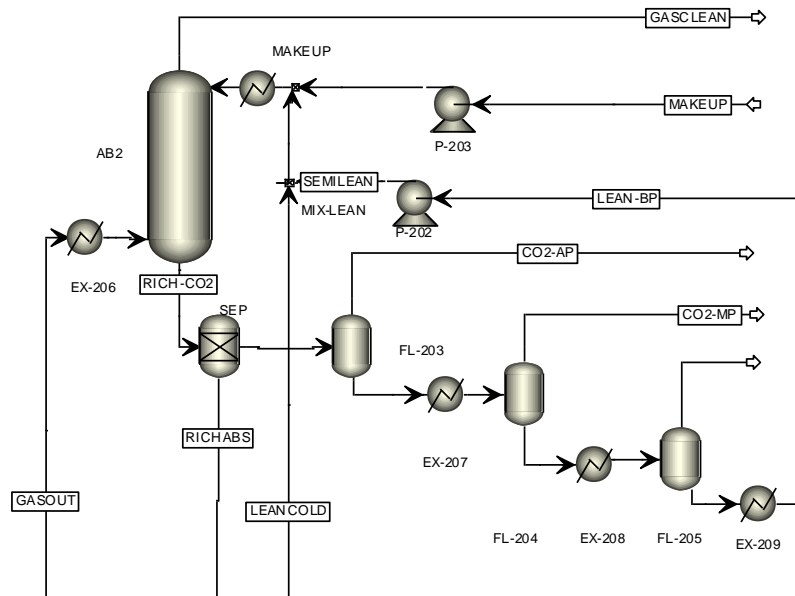


Fig. 6.14: flowsheet della sezione di rimozione della CO₂

Parametro/impostazione	valore
Tipo di calcolo	RadFract all'Equilibrio
Numero di stadi	15
Metodo per le proprietà	PC SAFT
Pressione operativa	30 bar
Temperature operativa	10°C
CO ₂ in (% vol)	35
CO ₂ out (% vol)	1,5

Tab. 6.5: Condizioni di esercizio ed assunzioni dell'assorbitore della CO₂

Il calore di rigenerazione nello stripper si è definito impostando la specifica sul contenuto di H₂S nel solvente rigenerato pari a un 1 ppm, valore che permette di ottenere le specifiche di purezza precedentemente definite nel gas in uscita. Il contenuto termico del solvente rigenerato viene recuperato riscaldando il solvente ricco da inviare allo stripper

Il gas desolfurato viene inviato alla seconda colonna di assorbimento (AB2) dove entrando in contatto con il solvente povero in CO₂ viene depurato nel suo



contenuto in anidride carbonica. Le condizioni di progetto della colonna di assorbimento sono state individuate in funzione della specifica di purezza del gas in uscita riportate in tabella 6.5.

La soluzione ricca in CO₂ prelevata dal fondo colonna viene avviata alla sezione di recupero della CO₂ attraverso tre stadi di decompressione e recupero del solvente mediante flash. In questo modo si ottengono tre correnti gassose di CO₂ a tre livelli differenti di pressione (18 bar, 6 bar e 1,2 bar) da inviare alla linea di disidratazione e compressione per il successivo storage o da inviare al camino qualora si considera il caso base.

Il solvente viene recuperato e rinviato previo pompaggio (P-202) alla colonna di assorbimento della CO₂. Il solvente rigenerato in uscita dallo stripper viene inviato anche esso alla colonna di assorbimento della CO₂. Parte della soluzione ricca in CO₂ viene splittata e inviata alla colonna di assorbimento selettivo dell'H₂S.

Compressione CO₂

La compressione della CO₂ si è realizzata con tre stadi di compressione intervallati da scambiatori per l'inter-refrigerazione, che portano la corrente di CO₂ dalla pressione di uscita dalla sezione AGR fino alla pressione di 80 bar. Per ciascun stadio di compressione le specifiche in termini di efficienze sono quelle riportate in tabella 6.6. La specifica di purezza della CO₂ è stata fissata al 97%.

apparecchiatura	P finale	Efficienza politropica	Efficienza meccanica
K-203	4,3 bar	0,8	0,95
K-204	18,65 bar	0,8	0,95
K-205	80 bar	0,75	0,95
P-204	150 bar	0,75	0,95

Tab. 6.6: specifiche delle apparecchiature nella sezione di compressione della CO₂

Ciascuna fase di compressione è seguita da una fase di inter-refrigerazione dalla temperatura di uscita del compressore alla temperatura di 28°C e successiva separazione della parte condensata mediante flash. La parte liquida costituita perlopiù da acqua ed in purezze in essa disciolte viene separata ed avviata al trattamento

All'uscita dell'ultimo stadio di compressione la corrente liquida di CO₂ viene pompata da 80 bar a 150 bar e successivamente raffreddata a 25°C, previa separazione delle impurità. Nel particolare i composti che devono rispondere a specifiche nel caso di trasporto della CO₂ in pipeline sono: H₂O, H₂S, CH₄, H₂ e l'O₂.



Tali specifiche sono essenzialmente legate alle condizioni di sicurezza dell'esercizio delle pipeline e a problematiche di corrosione delle stesse. Lo schema realizzato in Aspen è riportato in figura 6.15.

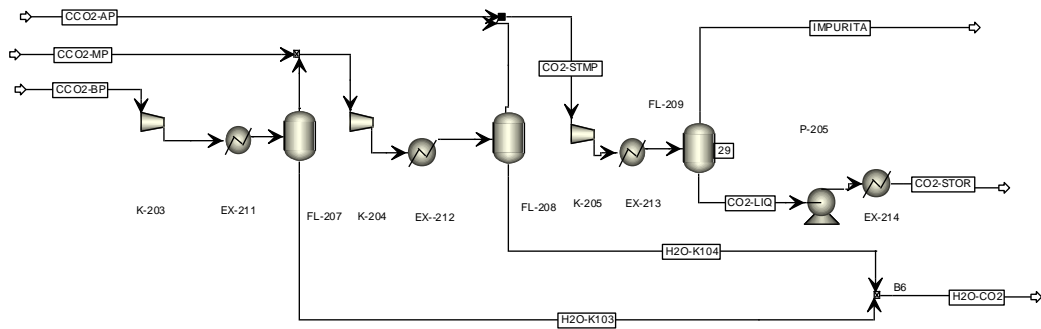


Fig. 6.15: flowsheet della sezione di compressione della CO2

6.3.2 Assunzioni sezione Fischer Tropsch

La sezione di conversione del syngas in combustibili liquidi è stata analizzata nella presente elaborazione definendo delle assunzioni di base. Il processo Fischer Tropsch è un processo chimico assai complesso nel quale una serie di reazioni di polimerizzazioni portano alla formazione di catene di idrocarburi, la selettività e la distribuzione dei prodotti dipende dalle condizioni operative del reattore e dalla composizione del syngas. Il meccanismo di combinazione e crescita dei monomeri $-CH_2-$ è controllato dalla cinetica e la distribuzione dei prodotti non può essere predetta da valutazioni termodinamiche.

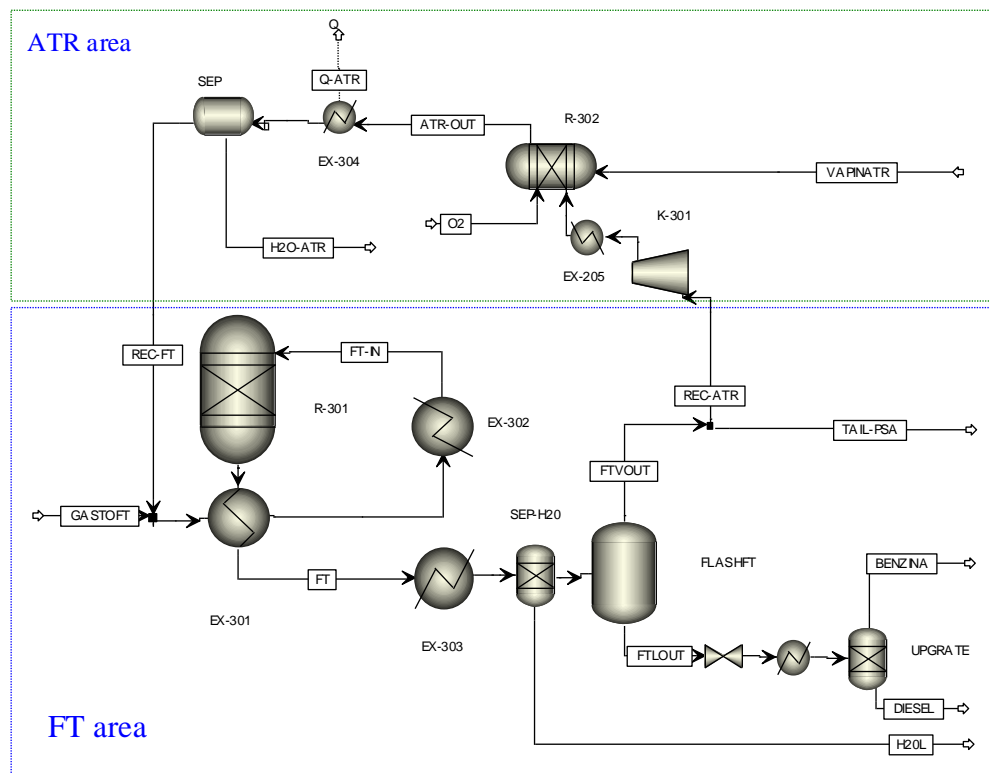


Fig. 6.16: Flowsheet in Aspen della sezione Fischer Tropsch

Volendo quindi modellare il processo è necessario descriverlo con modelli cinetici o reattori stechiometrici in cui si definiscono una serie di reazioni rappresentative dei prodotti con il relativo grado di avanzamento.

Il processo di conversione è stato modellato in Aspen Plus utilizzando il modulo RYELD, (blocco R-301) assumendo le seguenti condizioni:



- reattore del tipo slurry;
- il calore generato dalla reazione di sintesi è sottratto rapidamente così da considerare il reattore isoterma;
- non si sono assunte perdite di carico;
- il catalizzatore è uniformemente distribuito nel reattore;
- la percentuale in massa dei prodotti ovvero l'avanzamento delle reazioni si è basato sul parametro alfa da cui si è calcolato lo yield, ovvero la distribuzione come percentuale in massa dei prodotti;
- si è ignorata la produzione di ossigenati;
- si sono considerate solo le reazioni di produzione degli alcani e degli alcheni.

Si è assunta una conversione del CO pari a 0,85. Le condizioni operative scelte nella presente elaborazione, sono quelle tipiche dei processi industriali ovvero pressione di esercizio di 25 bar e temperatura di 250 °C. La temperatura, la pressione operativa e la composizione del syngas in ingresso al reattore determinano la distribuzione dei prodotti che si ottengono. Come descritto nei paragrafi precedenti la distribuzione dei prodotti e la resa in prodotti liquidi ovvero la selettività del processo verso i C5+ è legata al parametro alfa che indica la probabilità di crescita delle catene di idrocarburi, con più di 5 atomi di carbonio, durante il processo di polimerizzazione.

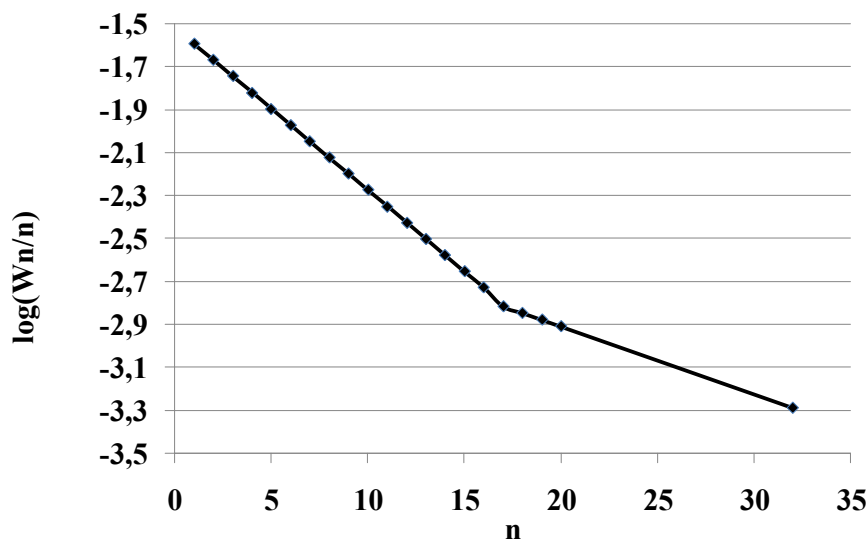


Fig. 6.17: Andamento della distribuzione ASF

Pertanto dato il controllo cinetico del processo si è assunta una distribuzione dei prodotti sulla base della distribuzione ASF che attraverso il parametro alfa fornisce una distribuzione come % massa o % molare dei prodotti contenenti n atomi di carbonio.



$$\frac{W_n}{n} = \left(-\alpha \right) \alpha^{n-1} \quad (6.4)$$

Dove W_n indica la frazione in peso del componente con n atomi di carbonio e α indica la probabilità di crescita delle catene di idrocarburi. Il valore di α è legato attraverso correlazioni sperimentali alle condizioni di esercizio dei reattori.

Normalmente l'equazione precedente è riportata nella sua forma linearizzata dove si assume che α è indipendente dalla lunghezza delle catene di idrocarburi.

$$\log\left(\frac{W_n}{n}\right) = n \log \alpha + \text{cost} \quad (6.5)$$

In questa forma la pendenza della retta indica il valore di α e sulla base di quanto riportato in letteratura correlando i dati sperimentali alla distribuzione ASF si può osservare che normalmente sia su catalizzatori a base di ferro che su catalizzatori a base di cobalto vi sono due distinti valori di α [18]. Nel presente lavoro si sono utilizzati i seguenti valori

- $\alpha_1 = 0,84$ per C1-C16
- $\alpha_2 = 0,93$ per C17-C32+

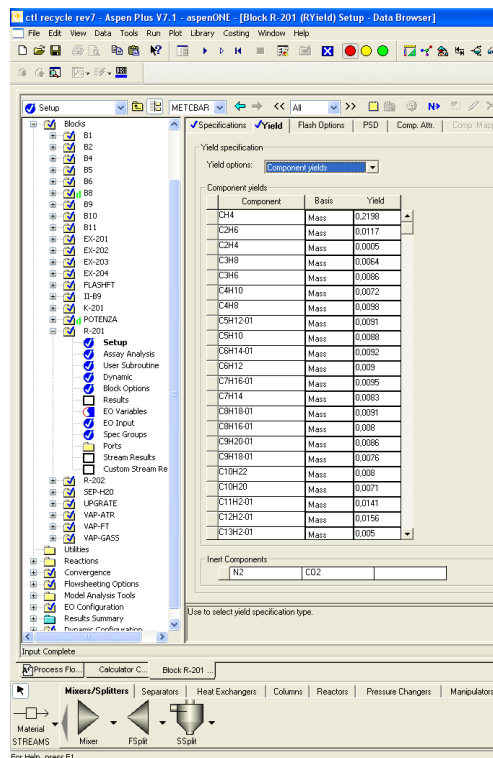


Fig. 6.18: maschera del codice Aspen per il calcolo del reattore RYELD



Nella 6.17 si è illustrata la distribuzione dei prodotti nella sua forma linearizzata con le assunzioni definite nell'analisi. La doppia pendenza indica il doppio valore di alfa utilizzato, nel secondo tratto la pendenza minore indica una maggiore produzione di prodotti pesanti.

Componente	Rapporto 1alcheni/n alcani
C2	0,05
C3	1,4
C4	1,4
C5	1
C6	1
C10	0,9
C15	0,4

Tab. 6.7: rapporto alcheni/alcani utilizzato [33]

Relativamente alla frazione dei prodotti più pesanti ossia i C20+ si sono ridistribuiti suddividendo la frazione in peso dei C20+ tra il composto C20 e il composto C32 come media pesata dai corrispondenti pesi molecolari.

Si sono inoltre effettuate delle correzioni sulla distribuzione dei prodotti in modo da descrivere la deviazioni che presenta l'ASF dai valori sperimentali.

Quindi al fine di definire il quantitativo di alcheni prodotti per ogni classe di C si è utilizzato il rapporto alcani/alcheni provenienti da dati sperimentali in reattori del tipo slurry con catalizzatore a base di cobalto (tabella 9).

Tale correzione si è calcolata fino al C10 in quanto su catalizzatori a base di cobalto i prodotti si presentano essenzialmente in forma di paraffine ed il relativo contenuto in olefine diminuisce al crescere del valore di n.

Nella figura 6.18 è illustrata la maschera di inserimento dei valori di yield nel blocco di calcolo RYELD.

In questo modo si è modellizzato il processo FT, costituito da molteplici reazioni che conducono alla formazioni di paraffine ed olefine, ipotizzando un avanzamento delle singole reazioni sulla base di quanto definito dalla distribuzione alfa, precedentemente descritta.

Una volta definito l'avanzamento della singola reazione per ogni valore di n si è stimata l'acqua totale prodotta ed il consumo di H₂ e di CO sulla base della stechiometria.

Data la forte esotermicità del processo si è proceduto al calcolo del calore sviluppato realizzando un calculator che partendo dalla quantità di moli di CO reagite fornisce in output il calore sviluppato dalla reazione assegnandolo ad un avariabile Q-REAC attraverso la seguente relazione:

$$Q\text{-REAC} = -165 * (\text{mol/s CO ingresso} - \text{mol/s CO uscita}) \text{ calore di reazione (kJ/s)}$$



Il calore sviluppato dalla reazione viene quindi utilizzato per produrre vapore a 20 bar (corrente VAP-FT) da utilizzare nel ciclo di potenza.

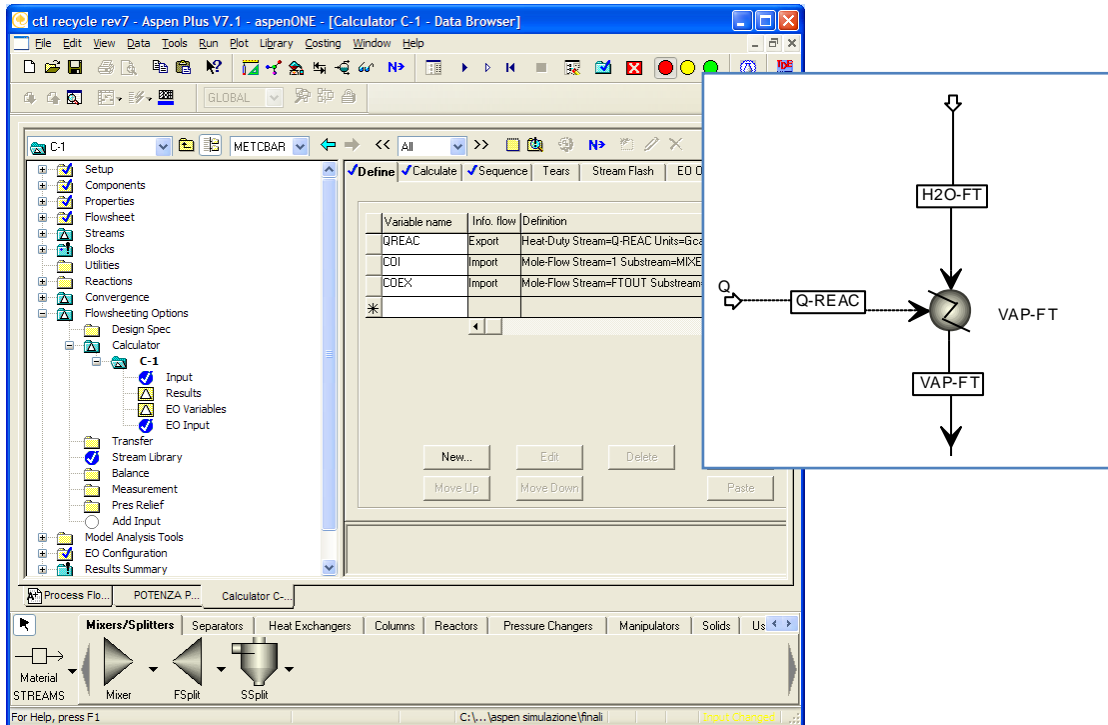


Fig. 6.19: maschera del codice Aspen per il calcolo del blocco Calculator

L'autothermal reformer

La componente più leggera (C1-C4) della corrente in uscita dal reattore, costituita dal prodotto grezzo, a valle della separazione della componente liquida, viene in parte inviata alla sezione di potenza ed in parte ricircolata al reattore FT.

La corrente di ricircolo (REC-ATR) viene avviata al processo di conversione degli idrocarburi leggeri in CO e H₂ attraverso il reforming autotermico, previa compressione a 25 bar e riscaldamento nello scambiatore EX-304 alla temperatura di 400°C . Nella presente elaborazione si è simulato il processo attraverso l'utilizzo di un reattore di Gibbs (blocco R-302) con le seguenti assunzioni:

- Reattore di Gibbs (R-302) con il calcolo all'equilibrio chimico in condizioni adiabatiche alla pressione di 25 bar.
- Il vapore in ingresso (VAP) si è calcolato dal rapporto

$$\frac{kmolH2O}{kmolCH4} \cong 1,6$$

in condizioni sovrasature alla pressione di 25 bar e T=550°C



- L'ossigeno in ingresso (O_2) puro al 95 % alla pressione di 25 bar e $T=300^\circ C$ con un portata tale da avere una temperatura nel reattore compresa tra $900^\circ C-1000^\circ C$.

La corrente di prodotti in uscita dal reattore viene raffreddata a $40^\circ C$ cedendo calore (Q-ATR) alla produzione di vapore da utilizzare nel processo stesso (EX-304).



6.3.3 Assunzioni della sezione di potenza

Parte del tailgas uscente dalla sezione di Fischer Tropsch a 19 bar viene inviato ad un ciclo combinato al fine di utilizzare il suo contenuto energetico per produrre energia elettrica necessaria agli ausiliari dell'impianto ed infine immettere in rete il surplus di energia ottenuto. Il ciclo di potenza inserito nella presente elaborazione è costituito da un classico ciclo combinato: turbina a gas e ciclo a vapore.

Turbina a gas

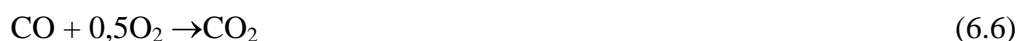
Al fine di simulare una turbina a gas alimentata con un combustibile con caratteristiche differenti dal gas naturale, si sono presi come riferimento i parametri di esercizio di una turbina di classe F della GE (GE7FB) [19] utilizzata dal DOE nei suoi studi di fattibilità di impianti a ciclo combinato e impianti di produzione di combustibili liquidi. [20]

Grandezza	Dati GE	Dati Aspen
	Gas naturale	Tail gas
Portata di gas naturale (kg/s)	9,985	0
Portata di tail gas (kg/s)	0	7,9
Portata di aria (kg/s)	438,07	320
Rapporto di compressione	18,5	19
Potenza elettrica prodotta (MWe)	184,4	107
Temperatura dei gas esausti, °C	623	594
Portata dei gas esausti (kg/s)	448,06	328
Temperatura di ingresso in turbina, TIT (°C)	1370	1282
GT compressore efficienza politropica (%)	N/A	87
GT compressore efficienza meccanica (%)	N/A	99
GT Turbina efficienza isoentropica (%)	N/A	87
GT Turbine efficienza meccanica (%)	N/A	99
Pressione dei gas esausti (bar)	N/A	1,1

Tab. 6.8: assunzioni utilizzate per simulare la turbina a gas

Le prestazioni della turbina e le assunzioni sono riportate in tabella 6.8

Il combustore, blocco COMB-TG, è stato simulato con un reattore RSTOIC, in condizioni adiabatiche in cui si sono inserite le seguenti reazioni di combustione.





L'aria alimentata al combustore è stata calcolata in modo che la temperatura di ingresso in turbina non superasse i 1370 °C. Relativamente alla produzione degli NOx non si è assunto alcun tipo di meccanismo di formazione, di conseguenza non è stato possibile stimarne il contenuto nei fumi di combustione.

Ciclo a vapore

Il calore uscente dalla turbina a gas con i fumi viene utilizzato per aumentare la potenza elettrica dell'impianto in un ciclo a vapore che permette parallelamente la produzione del vapore di processo a più livelli di pressione necessario nelle vari sezioni dell'impianto. E' stato utilizzato un generatore di vapore ad un livello di pressione. La vaporizzazione si è modellizzata con tre scambiatori in serie che simulano l'economizzatore (ECO), il vaporizzatore (VAP) ed il surriscaldatore (SH).

Il circuito dell'acqua per l'impianto si presenta come nella figura seguente. Il vapore necessario ad alimentare il gassificatore viene prelevato dopo l'espansione in turbina da 90 a 30 bar. Il vapore proveniente dal reattore Fischer Tropsch viene inserito nel ciclo vapore in modo da alimentare a valle dell'espansione da 20 a 6 bar il ribollitore dell'AGR. La tabella successiva riporta un riassunto delle assunzioni di base utilizzate per simulare l'impianto con l'utilizzo del codice AspenPlus



Unità impiantistica	Assunzioni
ASU	O ₂ prodotto puro al 95 % alla p=30 bar spesa energetica 175 kWh/tO ₂ (p=1 atm)
Gassificatore	Tipo updraft (FDBD Fixed Bed Dry Bottom) Alimentato da un carbone sub-bituminoso p=30 bar Carbone alimentato: 4000 t/d Vapore alimentato: 2,3 kg/kg di carbone base daf Ossigeno alimentato: 0,3 Nm ³ / kg di carbone base daf Syngas: composizione da fonte IEA Boiler ausiliario per produrre vapore carbone ≈500 t/d
AGR	Rimozione selettiva H ₂ S/CO ₂ con tecnologia SELEXOL® Tre colonne (doppio stadio): Colonna assorbimento H ₂ S, equilibrio proprietà PCSAFT- 30 bar Colonna assorbimento CO ₂ equilibrio proprietà PCSAFT-30 bar Stripping H ₂ S equilibrio 1,2 bar Q re boiler tale che H ₂ S=1ppm nella lean Specifiche: CO ₂ assorbito al 90%, H ₂ S gas clean 1 ppm Compressori: $\eta_{\text{politropica}}=0,85$; $\eta_{\text{meccanica}}=0,95$ Pompe: $\eta_{\text{politropica}}=0,85$; $\eta_{\text{meccanica}}=0,95$ scambiatori $\Delta T_{\text{min}} = 15^{\circ}\text{C}$ (gas-liq), 30°C (gas-gas);
Compressione CO ₂	tre stadi di compressione: 4,3 bar-18,6 bar, 80 bar con inter-refrigerazione a T=28 °C Compressori: $\eta_{\text{politropica}}=0,75-0,85$; $\eta_{\text{meccanica}}=0,95$ Pompa p=150 bar T _{finale} =25°C $\eta_{\text{politropica}}=0,75$; $\eta_{\text{meccanica}}=0,95$ Purezza CO ₂ = 97 % peso. Impurità secondo specifiche
Reattore FT	Resa in prodotti basata sulla distribuzione ASF con due valori di α Reattore RYELD isoterma a T=250°C e p=25 bar CO conversione=0,85 Q reazione foglio di calcolo
Reattore ATR	Ricircolo del 55 % del tailgas all'ATR Reattore di GIBBS calcolato all'equilibrio p=25 bar adiabatico Vapore alimentato con un rapporto molare vap/moli di C=1,6 Ossigeno p=25 bar, T=300°C in portata tale che T uscita reattore 900°C-1000°C
Turbina a gas	Combustore RSTOIC, adiabatico; aria regolata Tmax= 1200°C Compressore: $\eta_{\text{politropica}}=0,87$; $\eta_{\text{meccanica}}=0,99$ Turbina: $\eta_{\text{politropica}}=0,87$; $\eta_{\text{meccanica}}=0,99$
Turbina a vapore e ciclo vapore	Pressione massima 90 bar, T=303 °C, surriscaldamento di 125°C, T _{fumi} 140°C T _{acqua ingresso} =15°C Turbina $\eta_{\text{politropica}}=0,87$; $\eta_{\text{meccanica}}=0,99$ Spillamenti a p=30bar-p=6 bar Pressione minima (condens.) =0,04 bar con una frazione di vapore=0,87

Tab. 6.9: assunzioni utilizzate nell'elaborazione in Aspen



6.4 Risultati della simulazione

L'analisi delle prestazioni dell'impianto CTL si è sviluppata con l'ausilio di un codice di simulazione commerciale, attraverso il suo utilizzo è stato possibile definire il rendimento in termini di energia dell'impianto, nonché di definire le migliori configurazioni impiantistica sia come flussi di materia, ossia nel caso della sezione di assorbimento come portata di solvente, che come scambi termici.

L'obiettivo è stato inoltre quello di realizzare uno strumento utile all'analisi parametrica di un impianto CTL che fornisse la possibilità di valutare la resa in termini di prodotti liquidi ed energetici variando ad esempio la tipologia di carbone in ingresso o la distribuzione dei prodotti nel reattore Fischer Tropsch, a tal fine si sono delineati ed ottimizzati gli schemi di processo delle unità principali di cui è composto l'impianto.

Si è quindi individuata una taglia impiantistica di riferimento per la presente elaborazione che conducesse alla produzione di circa 9000 bbl/d di combustibili liquidi che equivalgono ad un consumo di circa 4500 t/d di carbone.

6.4.1 Risultati AGR

L'analisi della sezione di rimozione dei gas acidi è stata condotta fissando le specifiche di purezza in termini di H_2S del gas di sintesi e la specifica di rimozione della CO_2 , si sono quindi valutate in determinate condizioni di esercizio, definite al paragrafo precedente, la portata di solvente e la potenza termica richiesta dal reboiler nella colonna di stripping dell'idrogeno solforato, nonché le spese energetiche in termini di potenza elettrica della sezione.

Le tabelle 6.9, 6.10 e 6.11 riportano le condizioni in ingresso ed in uscita relative all'assorbitore dell' H_2S , allo stripper e all'assorbitore della CO_2 . Il rapporto L/G espresso in kg di gas/kg solvente operativo della colonna di assorbimento dell' H_2S nelle condizioni operative individuate è stato di $L/G=2$ e di $L/G=20$ per la colonna di assorbimento della CO_2 . Nella pratica si realizzeranno più colonne che lavoreranno in parallelo sia per l'assorbimento della CO_2 che per l'assorbimento dell' H_2S .

Nelle figura seguente si è riportato l'andamento della frazione molare dell' H_2S nel lato vapore nella colonna di assorbimento dell' H_2S in funzione del numero di stadi.



Nome		syngas	Soluzione povera- CO ₂	Ricircolo assorbitore	Uscita assorbitore H ₂ S	Soluzione ricca
numero		201	202	203	209	208
portata	kmol/s	4,79	2,19	0,18	5,06	2,09
portata	kg/s	100	280	12,5	112	280
T	°C	30	20	20	17	22
Pressione	bar	30	30	30	30	30
percentuale in volume						
DEPG		0,00	40,00	0,00	0,00	41,70
CO		15,50	0,00	1,90	14,70	0,17
CO ₂		31,40	20,00	90,00	36,20	12,90
H ₂		43,00	0,00	2,53	40,70	0,22
H ₂ O		0,00	40,00	0,22	0,09	41,50
N ₂		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₄		8,80	0,00	2,50	8,32	0,22
H ₂ S		1,30	6 ppm	2,84	0,012	3,19

Tab. 6.10: Composizione e portate in ingresso e in uscita dell'Assorbitore dell'H₂S

Nome		Soluzione ricca con H ₂ S	riflusso	Soluzione rigenerata da stripper	H ₂ S
numero		204	205	206	207
portata	kmol/s	1,91	0,22	1,63	0,28
portata	kg/s	267	4	258	9
T	°C	100	80	112,78	80
Pressione	bar	1,2	1,2	1,2	1,2
percentuale in volume					
DEPG		45,70	0,16	53,60	0,00
CO		0,00	0,00	0,00	0,00
CO ₂		5,56	0,01	0,00	38,10
H ₂		0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ O		45,40	99,80	46,40	39,80
N ₂		0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₄		0,00	0,00	0,00	0,01
H ₂ S		3,37	0,033	1 ppm	22,70

Tab. 6.11: Composizione e portate in ingresso e in uscita dello stripper dell'H₂S

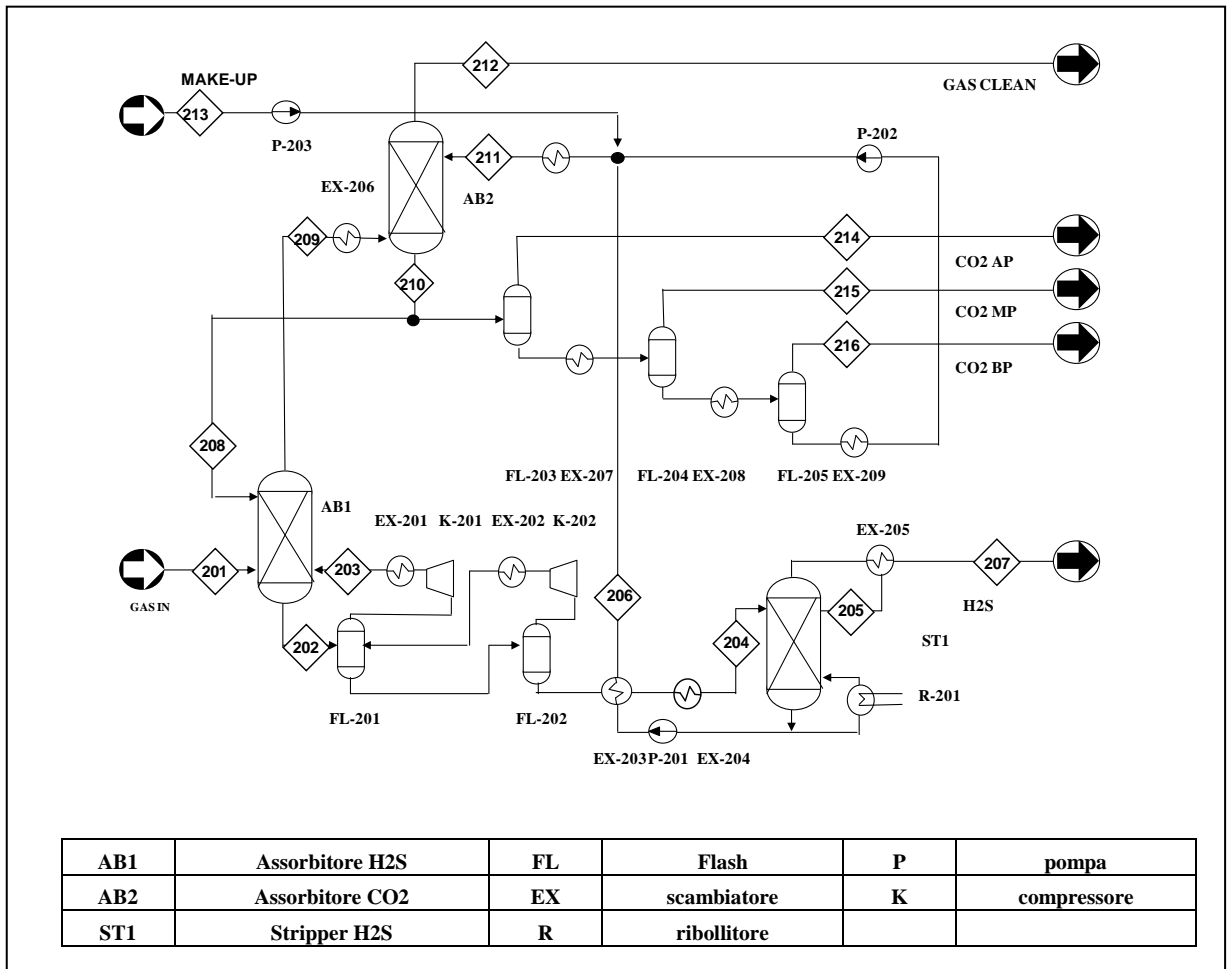


Fig. 6.21: PFD dell'unità di rimozione dei gas acidi

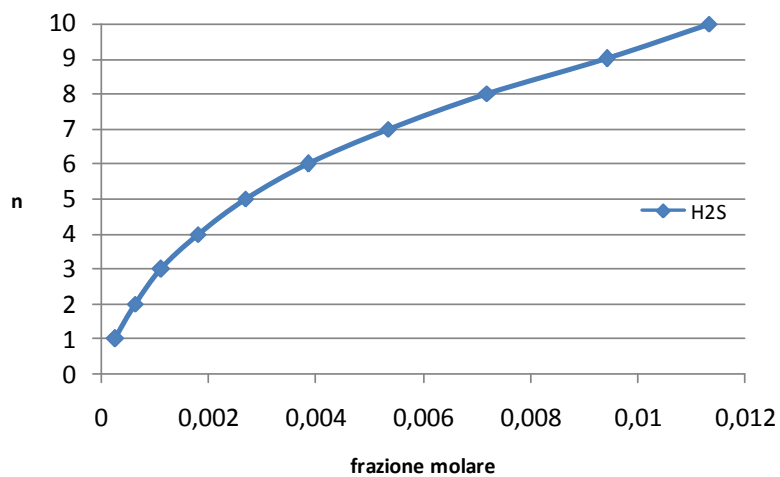


Fig.6.22: frazione molare dell'H2S nella fase vapore nell'assorbitore dell'H2S in funzione di n



Nome		Soluzione povera	Uscita assorbitore H ₂ S	Syngas pulito	Soluzione ricca CO ₂
Numero		211	209	212	210
portata	kmol/s	12,76	5,06	3,18	14,63
portata	kg/s	1894	112	33	1974
T	°C	10	10	14,02	23,57
Pressione	bar	30	30	30	30
percentuale in volume					
DEPG		49,70	0,00	0,00	43,30
CO		0,00	14,70	22,50	0,17
CO ₂		0,88	36,20	1,59	12,90
H ₂		0,00	40,70	63,60	0,22
H ₂ O		49,40	0,09	0,07	43,10
N ₂		0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₄		0,00	8,35	12,20	0,22
H ₂ S		6 ppm	0,019	1,34 ppm	6,63E-03

Tab. 6.11: Composizione e portate in ingresso e in uscita dell'Assorbitore della CO₂

La corrente in uscita dallo stripper risponde nel suo contenuto in H₂S alle specifiche in ingresso alla sezione Claus che deve elaborare una corrente con un contenuto di H₂S superiore al 20 % in volume [21].

Dei 66 kg/s di CO₂ che entrano nella sezione di rimozione il 62 % circa viene recuperato nel flash di media pressione, il 20 % esce dal flash a bassa pressione e il 7 % da quello di alta. La restante CO₂ si trova nella corrente in uscita dallo stripper e nel gas pulito.

Nome	syngas	Makeup	Syngas pulito	H ₂ S	CO ₂ alta p	CO ₂ media p	CO ₂ bassa p
Numero	201	213	212	207	214	216	215
Portata (kg/s)	99,9	2,1	32,7	8,8	5,7	41,5	13,4
T (°C)	30	10	14	50	40	70	50
p (bar)	30	30	30	1,2	18	6	1.2

Tab. 6.12: bilancio in massa delle correnti in ingresso e uscita della sezione AGR

Nella tabella 6.12 è riportato il bilancio in massa per i singoli componenti delle correnti in ingresso e uscita dalla sezione AGR.



Sezione compressione CO₂

Nella configurazione che prevede la cattura e il sequestro della CO₂ si è inserita un'unità di compressione e liquefazione dell'anidride carbonica separata. La CO₂ recuperata a tre livelli di pressione viene compressa e depurata nel suo contenuto in acqua e impurità e quindi liquefatta per essere pompata a 150 bar.

La tabella successiva riporta il contenuto in CO₂ espresso come portata in massa nelle principali correnti della sezione di compressione della CO₂

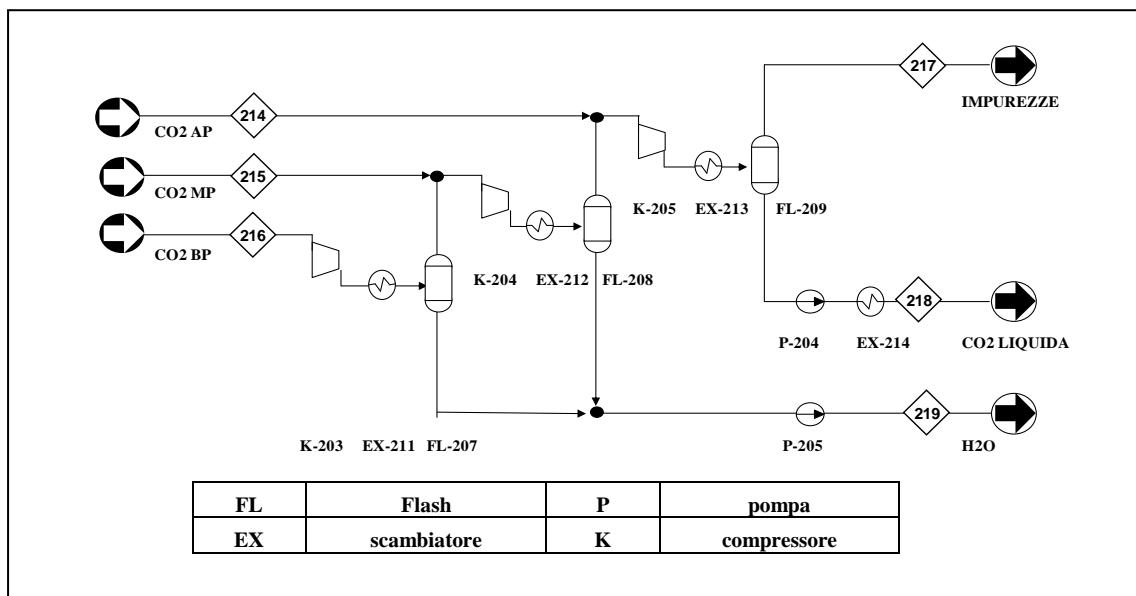


Fig. 6.23: PFD della sezione di compressione della CO₂

La corrente ricca in CO₂ in uscita rispetta le specifiche che generalmente è necessario rispettare sia per il trasporto in pipeline sia per il sequestro della CO₂ in acquiferi marini: Relativamente alle specifiche in pipeline si sono riportati i valori indicati dalla Kinder Morgan⁷, queste specifiche si riferiscono ad un progetto di estrazione di grezzo mediante la tecnologia EOR e possono essere considerate come un accordo commerciale di vendita della CO₂. Generalmente i valori considerati rappresentano una sintesi tra le esigenze di protezione dalla corrosione e/o occlusione della pipeline con quelle prettamente geologiche.

⁷ Note. La Kinder Morgan è la società leader in Nord America per il trasporto e la vendita di anidride carbonica. Fornisce circa 1,3 miliardi di piedi cubi al giorno di CO₂ attraverso circa 1.300 chilometri di gasdotti.



Nome	CO ₂ alta p	CO ₂ media p	CO ₂ bassa p	CO ₂ storage	impurezze	H ₂ O
Numero	214	215	216	218	217	219
Portata (kg/s)	5,7	41,5	13,3	60,3	0,1	0,10
T (°C)	40	70	50	25	20	27
p (bar)	18	6	1,2	150	82	6,31
% in peso						
DEPG	4,27E-04	1,30E-02	8,42E-03	4,06E-05	0,00	6,86
CO	9,06	0,40	0,01	1,12	3,92	0,00
CO ₂	84,70	98,80	99,60	97,90	93,60	0,22
H ₂	1,00	0,02	0,00	0,11	0,65	0,00
H ₂ O	0,01	0,23	0,31	250 ppm	0,01	92,90
N ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₄	5,22	0,52	0,03	0,85	1,82	0,00
H ₂ S	0,00	0,01	0,02	128 ppm	0,007900	0,000345

Tab. 6.13: bilancio in massa delle correnti in ingresso e uscita della sezione di compressione della CO₂

Componente/grandezza	Fonte Kinder Morgan pipeline [22]	Fonte NETL stoccaggio acquiferi salini [23]
CO ₂	Min. 95 vol %	
N ₂	Max 4 vol %	Non vi sono limiti
CH ₄	Max 5 vol %	<0,8 vol %
H ₂ O	257 ppm wt	0,015 vol %
O ₂	10 ppm wt	
SO _x	-	<3 vol %
NO	-	
H ₂ S	10-200 ppm	<1,5 vol %
H ₂	-	Incerto
Ar	-	
CO	-	
Glycol	Max 4*10 ⁻⁵ l/m ³	
Temperature	Max 50 °C	
Pressione finale di sequestro	15,16 MPa	

Tab. 6.14: limiti operativi raccomandati per il trasporto ed il sequestro della CO₂ in siti geologici



Analisi degli ausiliari della sezione AGR e compressione CO₂

L'utenza elettrica della sezione AGR è essenzialmente legata ai compressori di ricircolo del gas nell'assorbitore dell'H₂S e alle pompe del ricircolo del solvente povero e del make-up dal livello di pressione dello stripper all'assorbitore della CO₂.

Nei grafici successivi si è riportata la suddivisione dei carichi relativi alle utenze elettriche nella sezione AGR per entrambi i casi caso base e caso CCS. Analizzando tale suddivisione come percentuale sul consumo totale si può evidenziare che le pompe di ricircolo del solvente risultano più energivore dei compressori.

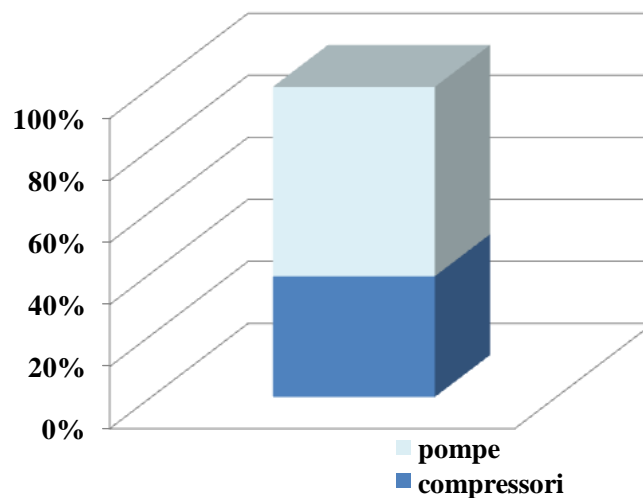


Fig.6.24: Distribuzione in % dei consumi elettrici degli ausiliari nella sezione AGR

Nel caso senza CCS la spesa energetica complessiva risulta leggermente minore non essendo presente il secondo stadio di assorbimento della CO₂.

La potenza termica da fornire al reboiler dello stripper per la rigenerazione del solvente, nella configurazione con cattura della CO₂, è pari a 7,7 MW; tale quantità di calore permette l'evaporazione alla temperatura di 113 °C, del 10 % su base molare del solvente liquido.

Volendo specificare la spesa energetica per kg di H₂S rimosso nella presente elaborazione si è ottenuto un valore di 3,7 MJ/kgH₂S e di 1,2 MJ/ kgH₂S+CO₂.

Il vapore in ingresso al ribolliture pari a circa 2,9 kg/s, necessario a fornire il calore per lo stripping, viene prelevato dalla linea vapore a bassa pressione, 6 bar e 200°C proveniente dalla sezione di potenza.



La sezione di compressione della CO₂ presenta una spesa energetica notevolmente maggiore rispetto alla sezione di rimozione di gas acidi come illustrato dal grafico precedente.

L'energia globalmente spesa per purificare dal suo contenuto in zolfo e in CO₂ un kg di carbone nella presente elaborazione è stata di 435 kJ/kg carbone.

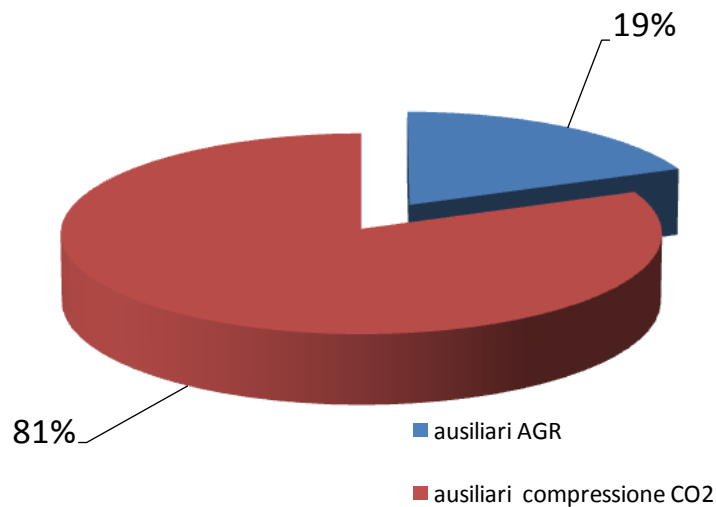


Fig. 6.25: Suddivisione in % dei consumi elettrici degli ausiliari nella sezione AGR e comp. CO₂

Sezione impianto	Apparecchiatura	Caso base	Caso CCS
	Nome	kWe	kWe
compressori AGR	K-201	495	495
	K-202	1061	1061
pompe AGR	P-201	333	333
	P-202	2086	2086
	P-203	20	20
compressori / pompa compressione CO ₂	K-203		1555
	K-204		5581
	K-205		8367
	P-204		674
Totale	kWe	3995	20172

Tab.6.15: consumi elettrici per apparecchiatura della sezione AGR e compressione CO₂



La tabella successiva riporta la distribuzione dei prodotti relativa alla sola componente idrocarburica come % in peso delle principali frazioni

	Frazione	% peso
Tail gas	C1-4	18%
benzine	C5-C11	41%
diesel	C12-C20	23%
wax (cere)	C20+	17%

Tab. 6.16: distribuzione in % in peso delle frazioni ottenute

La selettività rispetto alla resa di prodotti liquidi del processo è $S_{C5+} = 0,82$. Tali valori risultano in linea con quanto si ottiene sperimentalmente su catalizzatori a base di cobalto [24] che rispetto ai catalizzatori a base di ferro presentano una selettività verso i prodotti liquidi maggiore. La figura successiva riporta la distribuzione dei prodotti come percentuale in peso (W%) nella frazione liquida.

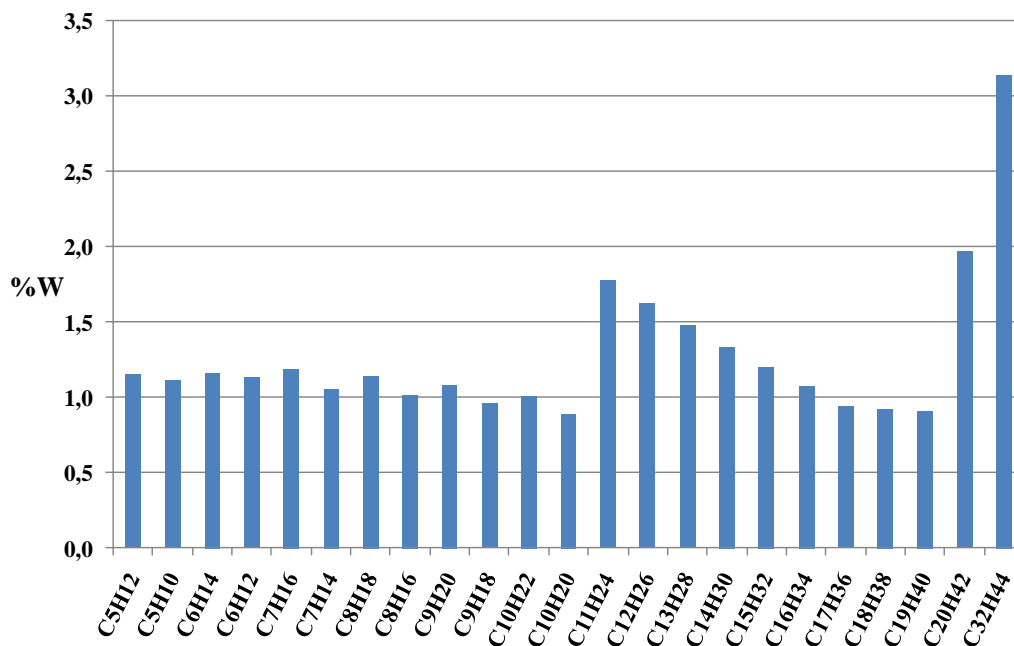


Fig.6.27: distribuzione espresso in % in peso della frazione liquida C5+



Descrizione	FT-IN	FT-OUT
Portata massica (kg/s)	45,3	45,3
Numero	303+212	305
Temperatura °C	250	250
Pressione (bar)	25	25
Componente	% in peso	
CO	82,89	9,99
H ₂	16,80	5,94
H ₂ O	0,31	47,04
CO ₂	0,00	0,00
CH ₄	0,00	0,51
C ₂ H ₆	0,00	0,91
C ₂ H ₄	0,00	0,03
C ₃ H ₈	0,00	0,51
C ₃ H ₆	0,00	0,68
C ₄ H ₁₀	0,00	0,62
C ₄ H ₈	0,00	0,82
C ₅ H ₁₂	0,00	0,79
C ₅ H ₁₀	0,00	0,79
C ₆ H ₁₄	0,00	0,85
C ₆ H ₁₂	0,00	0,82
C ₇ H ₁₆	0,00	0,93
C ₇ H ₁₄	0,00	0,82
C ₈ H ₁₈	0,00	0,93
C ₈ H ₁₆	0,00	0,82
C ₉ H ₂₀	0,00	0,91
C ₉ H ₁₈	0,00	0,82
C ₁₀ H ₂₂	0,00	0,88
C ₁₀ H ₂₀	0,00	0,79
C ₁₁ H ₂₄	0,00	1,64
C ₁₂ H ₂₆	0,00	1,70
C ₁₃ H ₂₈	0,00	1,13
C ₁₄ H ₃₀	0,00	1,13
C ₁₅ H ₃₂	0,00	1,10
C ₁₆ H ₃₄	0,00	1,10
C ₁₇ H ₃₆	0,00	1,07
C ₁₈ H ₃₈	0,00	1,05
C ₁₉ H ₄₀	0,00	1,02
C ₂₀ H ₄₂	0,00	4,58
C ₃₂ H ₄₄	0,00	7,30

Tab. 6.17: portate e composizione ingresso uscita dal reattore FT



A valle del reattore FT al prodotto grezzo viene sottratta l'acqua e quindi separato mediante flash a 19 bar, nelle sue componenti leggere, i tali gas C1-C4 e i pesanti ovvero i C₅₊. Parte della componente leggera (corrente REC-ATR 305) viene inviato al reattore ATR (R-302) e la restante (TAILTOEN 312) alla sezione di potenza.

Al fine di disporre di H₂ per i processi di raffinazione quali l'idrocracking, il gas prima di essere inviato alla sezione di potenza passa attraverso le Pressure Swing Adsorber e cede parte dell'H₂. Il contenuto in H₂ necessario è normalmente pari all'1% in peso del prodotto grezzo da trattare [25]. Tale unità di processo non è stata inserita nello schema.

Descrizione	O ₂ per ATR	Vapore per ATR	Gas di ricircolo	Uscita ATR
Portata molare (kmol/s)	0,18	0,29	0,87	1,68
Numero	301	302	306	304
Portata massica (kg/s)	5,7	5,3	8,65	19,65
Temperatura (°C)	300	550	79	915
Pressione (bar)	25	25	25	25
	% volume			
CO	0	0	7,2	19,1
H ₂	0	0	59,8	53,1
H ₂ O	0	100	0	24,7
CO ₂	0	0	4,3	1,8
CH ₄	0	0	25,4	0
C ₂ H ₆	0	0	0,6	0
C ₂ H ₄	0	0	0	0
C ₃ H ₈	0	0	0,2	0
C ₃ H ₆	0	0	0,3	0
C ₄ H ₁₀	0	0	0,2	0
C ₄ H ₈	0	0	0,3	0
O ₂	95	0	0	0
N ₂	5	0	1,5	1,3

Tab.6.18: bilanci in massa e composizione delle correnti nel reattore ATR

Relativamente alla sezione ATR la tabella 6.18 riporta i bilanci in massa ed indica il consumo di vapore e di ossigeno. In questa sezione i composti dal C1 al C4 vengono riformati in CO e H₂. Il vapore alimentato al reattore viene prelevato dal ciclo vapore estraendolo dalla turbina al livello di 25 bar e surriscandandolo a T=550°C. Relativamente all'O₂ viene alimentato dall'ASU.

La corrente gassosa in uscita dal reattore viene raffreddata cedendo il proprio contenuto termico, circa 65 MW, per produrre vapore a 25 bar (corrente 302). In seguito viene purificata nel suo contenuto in acqua (portata di acqua condensata 7,2 kg/s) e miscelata con la corrente proveniente dalla sezione AGR per essere inviata al reattore FT.



La tabella 6.19 riporta la composizione come frazione in peso dei prodotti liquidi ottenuti e del tail gas a valle del flash. I composti idrocarburici non gassosi, ovvero i C_{5+} , vengono splittati su due correnti: la corrente benzina nella quale si sono inseriti i composti tra C5-C10 e la corrente diesel dove sono confluiti i restanti componenti (C11-C32).

Il calore prodotto dal processo Fischer Tropsch è pari a 140 MWth che equivalgono alla generazione di circa 180 t/h di vapore sovrasaturo a 20 bar e $T=230^{\circ}C$ (corrente 313) da inviare ad espandere nella turbina del ciclo vapore di cui è dotato l'impianto.

La tabella successiva riporta il bilancio delle principali correnti in ingresso e uscita alla sezione di conversione in combustibili liquidi

Descrizione	Syngas pulito	Benzina	Diesel	Tail gas verso area potenza
Numero	212	311	310	312
kg/s	32,7	4,16	7,48	7,9
bb/d		3240	5290	

Tab.6.20: bilanci in massa delle principali correnti in uscita dalla sezione FT e bbl/d prodotti

Descrizione	Syngas pulito	O ₂ per ATR	Vapore per ATR	Vapore verso TV	Benzina	Diesel	Tail gas area potenza
Numero	212	301	302	313	311	310	312
Portata massica (kg/s)	32,7	5,7	5,3	50	4,2	7,5	7,9
Temperatura (°C)	14,02	400	300	230	15	15	78
Pressione (bar)	30	25	25	20	1,1	1,1	19

Tab. 6.21: bilanci in massa delle principali correnti in uscita dalla sezione FT caso base/caso CCS

In conclusione nella presente elaborazione si è ottenuta in uscita dall'impianto una corrente di circa 9000 bbl/d di prodotti liquidi grezzi costituiti da paraffine e in minima parte da olefine da inviare alla raffinazione. Si è quindi ottenuto circa 2 bbl/t per tonnellata di carbone alimentato all'impianto.



Descrizione	Benzina	Diesel	Tailgas
Numero	311	310	308
Portata massica (kg/s)	4,16	7,48	16,56
Temperatura (°C)	15	15	79
Pressione (bar)	1,1	1,1	19
	% in peso		
CO	0,000	0,000	0,204
H ₂	0,000	0,000	0,121
H ₂ O	0,000	0,000	0,000
CO ₂	0,000	0,000	0,191
CH ₄	0,000	0,000	0,411
C ₂ H ₆	0,000	0,000	0,018
C ₂ H ₄	0,000	0,000	0,001
C ₃ H ₈	0,000	0,000	0,011
C ₃ H ₆	0,000	0,000	0,014
C ₄ H ₁₀	0,000	0,000	0,012
C ₄ H ₈	0,000	0,000	0,017
C ₅ H ₁₂	0,068	0,000	0,000
C ₅ H ₁₀	0,066	0,000	0,000
C ₆ H ₁₄	0,072	0,000	0,000
C ₆ H ₁₂	0,071	0,000	0,000
C ₇ H ₁₆	0,078	0,000	0,000
C ₇ H ₁₄	0,069	0,000	0,000
C ₈ H ₁₈	0,078	0,000	0,000
C ₈ H ₁₆	0,070	0,000	0,000
C ₉ H ₂₀	0,077	0,000	0,000
C ₉ H ₁₈	0,069	0,000	0,000
C ₁₀ H ₂₂	0,076	0,000	0,000
C ₁₀ H ₂₀	0,067	0,000	0,000
C ₁₁ H ₂₄	0,139	0,000	0,000
C ₁₂ H ₂₆	0,000	0,081	0,000
C ₁₃ H ₂₈	0,000	0,054	0,000
C ₁₄ H ₃₀	0,000	0,053	0,000
C ₁₅ H ₃₂	0,000	0,052	0,000
C ₁₆ H ₃₄	0,000	0,052	0,000
C ₁₇ H ₃₆	0,000	0,051	0,000
C ₁₈ H ₃₈	0,000	0,049	0,000
C ₁₉ H ₄₀	0,000	0,048	0,000
C ₂₀ H ₄₂	0,000	0,216	0,000
C ₃₂ H ₄₄	0,000	0,345	0,000
N ₂	0,000	0,000	0,03

Tab.6.19: composizione come % in peso dei prodotti della sezione FT



6.4.2 Risultati sezione di potenza

La sezione di potenza elabora il contenuto energetico del tail gas al fine di fornire la potenza elettrica necessaria per gli ausiliari dell'impianto e il vapore di processo necessario alle varie unità impiantistiche. L'energia elettrica in eccesso viene ceduta alla rete e venduta.

Il tail gas alimentato ha la composizione riportata nella tabella seguente con un PCI di 19 MJ/Nm³

Numero	312
Portata (kg/s)	8
Temperatura (°C)	78
Pressione (bar)	19
Componente	% peso
CO	0,213
H ₂	0,127
H ₂ O	0,000
CO ₂	0,195
CH ₄	0,389
C ₂ H ₆	0,019
C ₂ H ₄	0,001
C ₃ H ₈	0,011
C ₃ H ₆	0,015
C ₄ H ₁₀	0,013
C ₄ H ₈	0,018

Tab. 6.21: composizione e caratteristiche del tail gas

Il combustore della turbina a gas viene alimentato con un flusso di aria pari a 320 kg/s compresso a 23 bar. I fumi di combustione uscendo dalla camera alla temperatura di T=1280°C vengono espansi in turbina fino a 2 bar generando 107 MWe al netto del lavoro dei compressori

Il calore uscente dalla turbina a gas contenuto nei fumi viene utilizzato in una serie di scambiatori per produrre il vapore necessario come utenza alle differenti sezioni dell'impianto costituite dal gassificatore e dal ribollitore dello stripper della sezione di rimozione dei gas acidi. Gli scambi termici sono stati ottimizzati al fine di sfruttare i livelli di temperatura necessari. La tabella successiva indica le condizioni delle tre linee vapore relative ai consumi interni all'impianto.



Utenza	P (bar)	T (°C)	Portata kg/s
Gassificatore	30	284	93
Reforming autotermico	25	550	5,3
Ribollitore stripper	6	200	3

Tab.6.22: consumi di vapore

Il vapore generato dalle sezione FT viene integrato nel ciclo vapore ed inviato ad espandere in turbina.

In tabella 6.23 sono indicate le potenze elettriche prodotte rispettivamente dalla turbina a gas e dalla turbina a vapore, i consumi degli ausiliari e la potenza elettrica netta

		caso base	caso CCS
Potenza elettrica prodotta TG	MWe	109	109
Potenza elettrica prodotta TV	MWe	20	20
Potenza elettrica prodotta	MWe	129	129
Consumi Ausiliari	MWe	38	54
Potenza elettrica netta	MWe	91	75

Tab.6.23: energia elettrica prodotta lorda e netta

6.4.3 Risultati complessivi e bilanci dell'impianto

Il presente studio ha sviluppato un'analisi di un impianto di produzione di combustibili liquidi a partire dal carbone definendo la migliore configurazione impiantistica, di cui si sono stimati i bilanci in massa e i flussi energetici per calcolarne il rendimento.

La taglia impiantistica analizzata è stata individuata in circa 9000 bbl/day di combustibili liquidi prodotti che equivalgono ad un consumo di circa 4500 t/day e alla produzione di 75 MWe di energia elettrica da cedere alla rete nell'ipotesi della configurazione con CCS e di 91 MWe nell'ipotesi di non inserire la cattura della CO₂.

Tra le possibili configurazioni si è individuata quella che prevede il ricircolo di parte del tail gas al reattore FT al fine di massimizzare la resa in prodotti liquidi.

Gli schemi successivi riportano sinteticamente i principali ingressi ed uscite dell'impianto nelle due configurazioni analizzate.

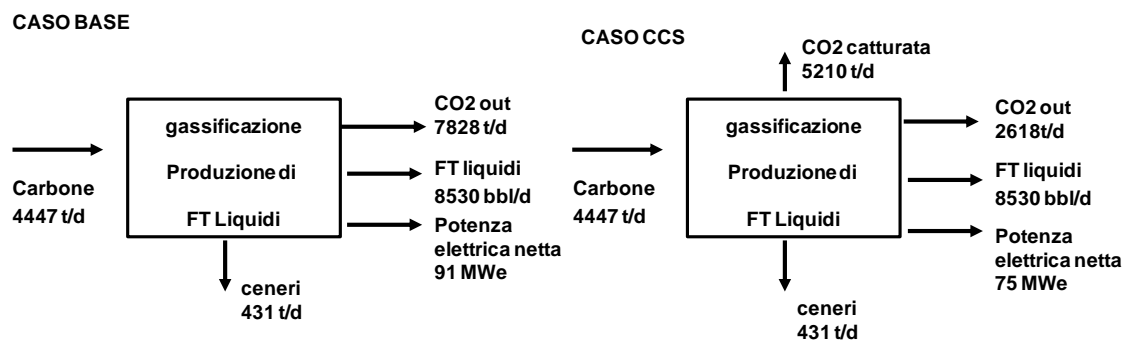
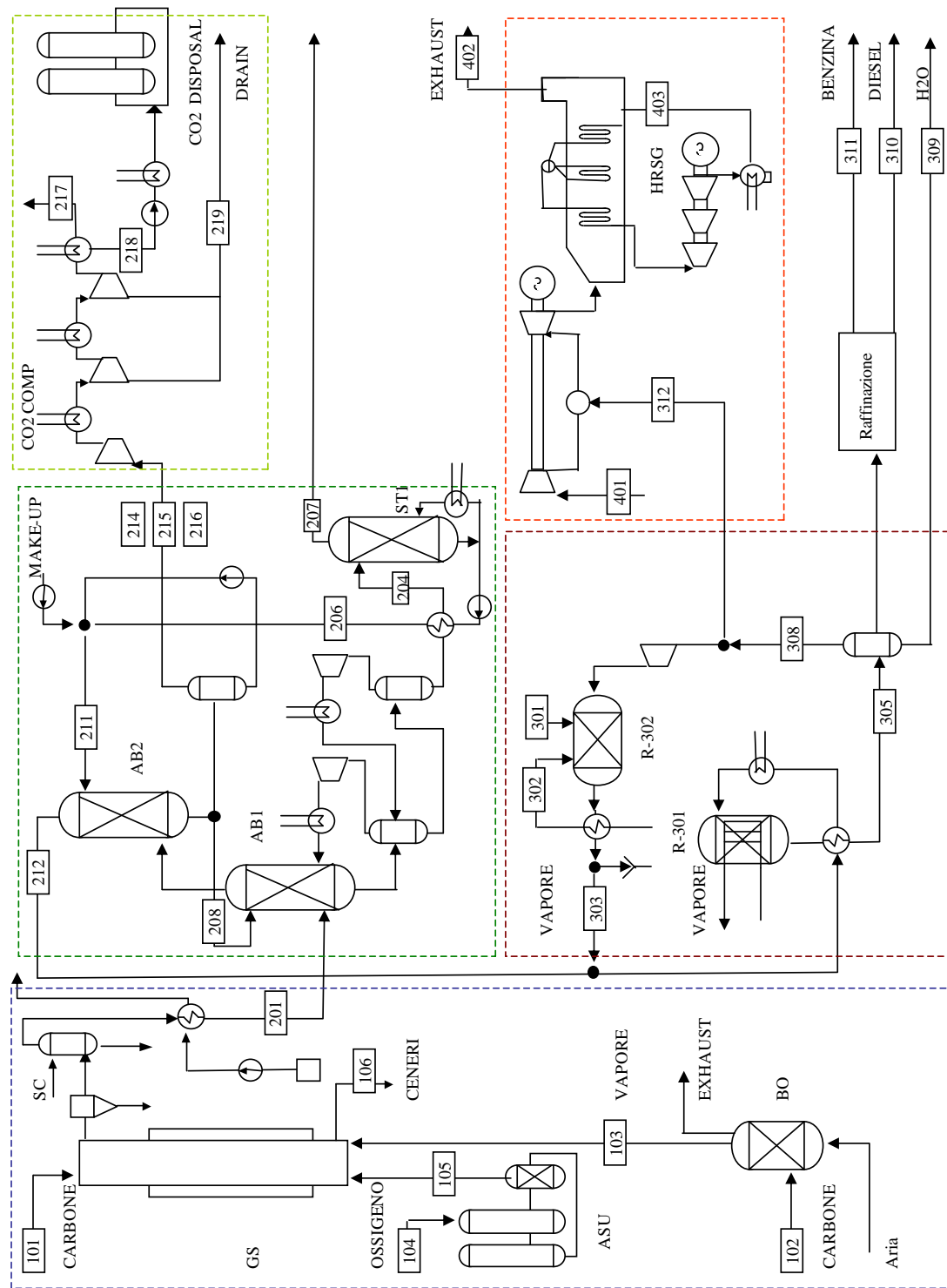


Fig. 6.28: Schema dei principali input ed output delle due configurazioni

La resa in prodotti liquidi è risultata pari a 1,9 bbl/t di carbone alimentato all'impianto e nel caso di inserimento delle tecnologie CCS si è applicata una cattura dell'66%.

Il PFD semplificato nella figura seguente descrive le principali apparecchiature delle singole sezioni impiantistiche per entrambe le configurazioni. Al fine di rendere più chiaro lo schema non si sono inserite le linee ausiliare di vapore. La tabella seguente riporta i bilanci in massa e le condizioni di temperatura e pressione delle principali correnti indicando la sezione impiantistica e la configurazione impiantistica alla quale si riferisce.



AB1	Assorbitore H ₂ S	FL	Flash	SC	Scrubber
AB2	Assorbitore CO ₂	R-301	Reattore FT	BO	Boiler
ST1	Stripper H ₂ S	R-302	Reattore ATR	ASU	ASU

Fig. 6.29: PFD dell'impianto



nome	Caso	Area	descrizione	portata	T	p
				kg/s	°C	bar
101	Base/CCS	gass	carbone gass	46,3	25	1
102	Base/CCS	gass	carbone boiler	5,2	25	1
103	Base/CCS	gass	vapore	92,9	300	30
104	Base/CCS	gass	aria	90,4	25	1
105	Base/CCS	gass	ossigeno	19,5	150	30
106	Base/CCS	gass	ceneri	5	25	1
201	Base/CCS	AGR	syngas	100	30	30
208	Base/CCS	AGR	soluzione povera con CO ₂	280	20	30
204	Base/CCS	AGR	soluzione ricca con H ₂ S	267	100	1,2
206	Base/CCS	AGR	soluzione rigenerata da stripper	258	112,78	1,2
211	Base/CCS	AGR	soluzione ass. CO ₂	1894	10	30
214-215-216	Base/CCS	AGR	CO ₂ da inviare alla compressione	60,5		
207	Base/CCS	AGR	H ₂ S	8,8	50	1,2
212	Base/CCS	AGR	Syngas pulito	32,7	14	30
213	Base/CCS	AGR	MAKE UP	2,2	25	30
217	CCS	AGR	impurezze	0,1	15	1
218	CCS	AGR	CO ₂ storage	60,3	25	150
219	CCS	AGR	Drenaggio	0,1	25	1
305	Base/CCS	FT	Uscita reattore FT	45,3	250	25
301	Base/CCS	FT	ossigeno per ATR	5,7	300	25
302	Base/CCS	FT	vapore per ATR	5,3	550	25
308	Base/CCS	FT	gas di ricircolo	16,6	80	19
311	Base/CCS	FT	benzina	4,2	15	1
310	Base/CCS	FT	diesel	7,5	15	1
309	Base/CCS	FT	acqua	16,9	25	19
312	Base/CCS	FT	tail gas vs area potenza	7,9	78	19
401	Base/CCS	Potenza	aria alimentazione TG	320	25	1,2
402	Base/CCS	Potenza	fumi	328	1214	23
403	Base/CCS	Potenza	acqua circuito vapore	53	25	30

Tab. 6.24: bilanci in massa e condizioni di temperatura e pressione delle principali correnti



Di seguito viene illustrata l'analisi energetica dell'impianto CTL. In particolare, dato che il processo è fortemente condizionato dalla pressione operativa e dal rapporto di ricircolo, le valutazioni di seguito riportate non saranno di fatto le ottimali ma quelle relative alle condizioni di esercizio, pressione e ricircolo, scelte.

La tabella 6.25 mostra i principali ingressi ed uscite dell'impianto in termini di flussi di massa e di energia. Con l'obiettivo di paragonare le due opzioni si è valutata l'efficienza dell'impianto sulla base del potere calorifico inferiore, secondo la seguente formula (rendimento di primo principio):

$$\eta = (\text{PCI}_{\text{FT}} * F_{\text{FT}} + \text{MWe}) / (\text{PCI}_{\text{carbone}} * F_{\text{carbone}}) \quad (6.6)$$

Dove:

F_{FT} rappresenta la portata in massa kg/s dei liquidi prodotti
 F_{carbone} rappresenta la portata in massa kg/s del carbone in ingresso

I risultati indicano che più del 47 % dell'input energetico viene convertito in energia elettrica e prodotti liquidi con una differenza di due punti percentuali tra i due casi.

		Caso base	Caso CCS
Carbone	t/d	4447	4447
PCI carbone	MJ/kg	25	25
Potenza termica in ingresso	MWth	1287	1287
Benzina C5-C11	bbl/d	3240	3240
Diesel C12-C32	bbl/d	5290	5290
PCI FT ^a	MJ/kg	44	44
Ouput	MWth	512	512
Produzione elettrica netta	MWe	90	74
Energia elettrica prodotta	MWhe/a	669.531	551.574
Rendimento totale	η	0,47	0,45
Rendimento in prodotti liquidi	η_{FT}	0,40	0,40
Percentuale di CO ₂ catturata	%	0	66,5
Portata di CO ₂ da inviare a stoccaggio	t/d	0	5210
Portata di CO ₂ emessa	t/d	7828	2618
Ceneri	t/d	431	431

^a Il valore assunto per il potere calorifico inferiore dei prodotti FT è stato tratto da letteratura ⁸

Tab. 6.25: sommario dei principali ingressi ed uscita dell'impianto nelle due configurazioni

⁸ Andre P. Steynberg, Herman G. Nel. Clean coal conversion options using Fischer-Tropsch technology Fuel 83 (2004) 765-770

Relativamente alla resa in prodotti liquidi questa è risultata del 40 % per entrambe le configurazioni. I valori ottenuti si allineano con quanto riportato in letteratura per impianti con configurazioni impiantistiche similari [26]. Al fine di valutare la penalizzazione determinata dall'inserimento della cattura della CO₂ sul efficienza dell'impianto si è definito il seguente indicatore

$$EP = \frac{\eta_{casobase} - \eta_{casoCCS}}{\eta_{casobase}} \quad (6.6)$$

Questa grandezza indica l'incremento di input energetico ossia di carbone alimentato all'impianto determinato dall'introduzione della cattura della CO₂. Nella presente elaborazione l'EP è risultato 2,7 %. Solo come riferimento va indicato che nel caso della tecnologia IGCC equipaggiata con o senza CCS tale indice assume un valore del 12 % [27] con livelli di cattura similari al caso CTL.

Il calcolo degli ausiliari è stato condotto con l'ausilio del codice AspenPlus per le sezioni di cui si è sviluppata l'analisi di simulazioni, per le restanti parti di impianto si sono utilizzati riferimenti di letteratura [25] I risultati vengono illustrati nel grafico in figura 6.30.

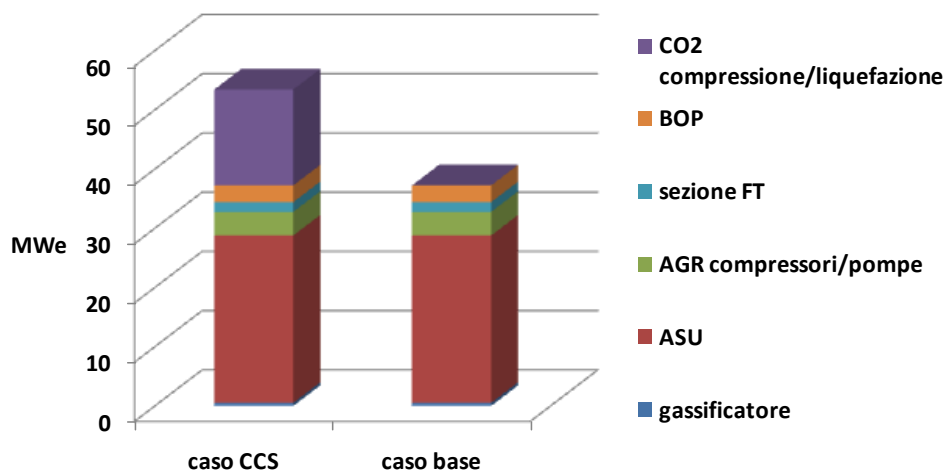


Fig.6.30: Suddivisione del carico degli ausiliari

Relativamente alla spesa energetica degli ausiliari per entrambi i casi la sezione ASU risulta la sezione più energivora dell'impianto coprendo il 74 % sul totale degli ausiliari nel caso base. Ovviamente qualora si consideri l'inserimento della tecnologia CCS gli ausiliari relativi a tale sezione risultano pesare per un 30 % sul totale. Va quindi concluso che l'introduzione delle CCS porta ad una penalizzazione energetica. Questo decremento dell'efficienza risulta minore rispetto a quanto avviene negli impianti di potenza, questo poiché in tali impianti

introdurre la CCS equivale nel caso di un IGCC ad introdurre sezioni di impianto quali lo shift e sezioni AGR più complesse. Nel caso di impianti CTL la rimozione della CO₂ è intrinsecamente inserita nel processo al fine di favorire la frazione dei prodotti liquidi piuttosto che dei gassosi.

Analisi delle emissioni di CO₂

Lo studio sviluppato fornisce le basi per stimare l'emissioni globali associate alla conversione del carbone in prodotti liquidi ed energia elettrica. I punti di emissione della CO₂ si possono individuare nelle seguenti sezioni:

- AGR
- Caldaia ausiliaria al gassificatore
- Sezione di potenza

Come descritto in precedenza la cattura della CO₂ si è applicata sulla corrente in uscita dal gassificatore. In questo modo si è operato su una corrente con elevate pressioni parziali della CO₂ con un conseguente minore dispendio energetico. Nel caso CCS circa 1,6 milioni di tonnellate anno di CO₂ vengono catturate ed inviate alla fase di sequestro mentre 0,8 milioni di tonnellate anno vengono emesse in atmosfera. I risultati del lavoro sviluppato indicano una percentuale di cattura del 66%. Performance migliori potrebbero essere ottenute nell'ottica di un approccio Zero Emission aggiungendo una sezione di cattura a valle della caldaia ausiliaria al gassificatore e della sezione di potenza. In tal caso si andrebbe ad operare la cattura su una corrente diluita in CO₂ con la concentrazione tipica dei fumi di combustione (13-15 %) applicando tecnologie che richiedono un notevole dispendio energetico e quindi un incremento nei costi di installazione ed esercizio.

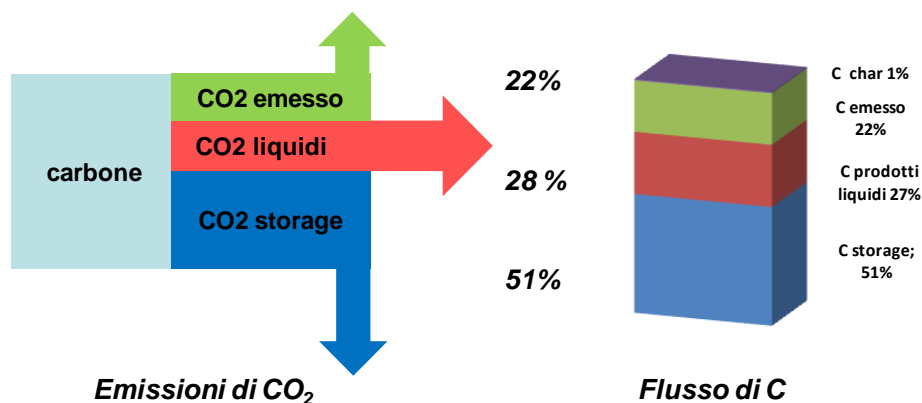


Fig. 6.31: Emissioni globali di CO₂ e flussi di C



La figura 6.31 indica i flussi di CO₂ globalmente emessi considerando la CO₂ emessa dai combustibili liquidi durante il loro utilizzo. Analizzando il flusso di carbonio contenuto nel carbone alimentato all'impianto, i 2712 t/d si distribuiscono come segue: circa 1% nel char come incombusti, il 51 % viene catturato e inviato allo storage, il 22 % viene emesso in atmosfera ed il restante 26 % è contenuto nei prodotti liquidi.



Capitolo 7

Analisi economica

L'obiettivo di questo capitolo sarà di determinare il costo dell'unità di energia prodotta come prodotto liquido e di valutare la convenienza dell'impianto rispetto al costo del petrolio. Va indicato che la produzione di combustibili liquidi a partire dal carbone permette dal punto di vista di strategia politica di diversificare le fonti di approvvigionamento staccandosi dalla sola dipendenza dal petrolio e quindi dalle oscillazioni di mercato che questo subisce.

La convenienza della tecnologia coal to liquid dipende quindi da condizioni strategiche legate sia al prezzo del petrolio considerato come il prodotto concorrenziale sia alla possibilità di approvvigionarsi di carbone a prezzi contenuti.

Un parametro per definire la redditività è il costo a bocca di impianto dell'unità di energia prodotta. Tale parametro indica il minimo prezzo al quale il prodotto liquido deve essere venduto sul mercato al fine di:

- coprire i costi operativi di impianto (inclusi i costi computati per l'emissione della CO₂),
- coprire il debito;
- fornire il ritorno agli investitori.

Si è quindi definito il prezzo del grezzo tale che l'iniziativa abbia un tasso interno di rendimento del 20%. Con l'obiettivo di valutare la sensibilità dell'iniziativa rispetto al mercato delle quote CO₂ si è stimato l'impatto dell'inserimento delle



tecnologia CCS sulla redditività dell'impianto. In tal caso si è valutato quale è il costo di mercato della CO₂ che permette una convenienza economica nell'introduzione della cattura della CO₂ rispetto alla sua emissione senza cattura.

L'analisi economica, finanziaria è stata condotta stimando l'attualizzazione dell'investimento ossia il valore attuale netto e quindi il TIR e il pay back. A tal fine si effettueranno una serie di assunzioni finalizzate a definire la struttura finanziaria del progetto di investimento. Questa metodologia che si basa sulla valutazione del TOC e sul VAN risulta utile per effettuare analisi di scenari al variare di determinati parametri chiave, assumendo quindi un utile valenza politica e di studio.

Si effettuerà infine un'analisi sensitività sui principali parametri di interesse quali il prezzo del petrolio, il prezzo delle quote CO₂ e il costo base di impianto. La metodologia seguita e le assunzioni vengono descritte nei paragrafi successivi

Si riassume quindi di seguito i bilanci dell'impianto con le principali grandezze in ingresso e in uscita.

		Caso base	Caso CCS
Carbone	t/d	4447	4447
Prodotti liquidi	bbl/d	8530	8530
CO ₂ storage	t/h	-	5210
CO ₂ off	t/h	7828	2618
ceneri	t/d	431	431
Energia elettrica	MWe	91	75

Tab. 7.1: grandezze di interesse in ingresso e uscita dall'impianto



7.1 Stima e metodologia dei costi totali di impianto

La valutazione dei costi di investimento è stata effettuata prendendo come riferimento quanto disponibile in letteratura ed applicando la metodologia del fattore di scala. La principale fonte per la stima dei costi sono stati i rapporti sviluppati dal DOE.

La metodologia del fattore di scala prevede di adeguare un costo reperito in letteratura alla scala considerata nello studio.

Nel particolare la formula che si applica è la seguente:

$$C=Co(S/So)^f \quad (7.1)$$

Dove si indica per:

- C il costo dell'apparecchiatura o del blocco impiantisco alla taglia analizzata (M€)
- Co il costo dell'apparecchiatura o del blocco impiantisco reperito in letteratura(M€)
- S grandezza di riferimento caratteristica per la taglia del componente o blocco impiantistico reperita in letteratura
- So grandezza di riferimento caratteristica per la taglia del componente o blocco impiantistico alla taglia analizzata
- f fattore di scala

Al fine di definire i costi di investimento di base dei singoli blocchi impiantistici si è seguita la struttura definita dal NETL [29] a cui fanno riferimento i rapporti inerenti studi di fattibilità di impianti alimentati a carbone e a gas sviluppati dal DOE e dal NETL .

I costi di investimento totali definiti in questa elaborazione con l'acronimo inglese TOC (Total Overnight Cost) risultano composti da più voci secondo la struttura successivamente riportata:

$$\text{TOC} = \text{Costo base di impianto (C)} + \text{costo di ingegneria} + \text{costi di impreviso} + \text{owner' cost} + \text{costi di startup}$$

Generalmente le prime tre voci si indicano con la sigla TPC (Total Plant Cost)

I costi totali di impianto (TPC) così definiti includono il costo base di impianto, ovvero l'apparecchiatura, il materiale, il lavoro sia diretto che indiretto, il costo di installazione, a cui si aggiunge il costo dell'ingegneria (EPC) e altri costi ovvero la stima degli imprevisi.



Costo di ingegneria (EPC)

Il costo di ingegneria include i costi sostenuti per l'ingegnerizzazione del progetto, viene indicato spesso con l'acronimo EPC (Engineering, Procurement and Construction) normalmente il costo di ingegneria si stima come il 10 % del costo di costruzione/installazione.

Costi imprevisti

La voce imprevisti, che include sia gli imprevisti di processo che di progetto, viene inserita nella stima dei costi totali per includere i costi non conosciuti al momento della progettazione ma che potrebbero essere sostenuti in futuro.

Gli imprevisti legati al processo sono dovuti alla maturità del processo stesso e il loro valore varia da 0 % del costo d'impianto per tecnologie diffuse commercialmente al 40 % del costo d'impianto per tecnologie non conosciute. Tale valutazione va quindi fatta per ciascuna sezione dell'impianto. Nella presente elaborazione si è applicato un fattore del 25 % sul costo base d'impianto alla sola sezione impiantistica Fischer Tropsch, considerata la tecnologia con minore maturità commerciale. Relativamente alla stima dei costi di imprevisto legati al progetto si sono applicati a tutte le sezioni dell'impianto con un valore pari al 20 % del costo base dell'impianto.

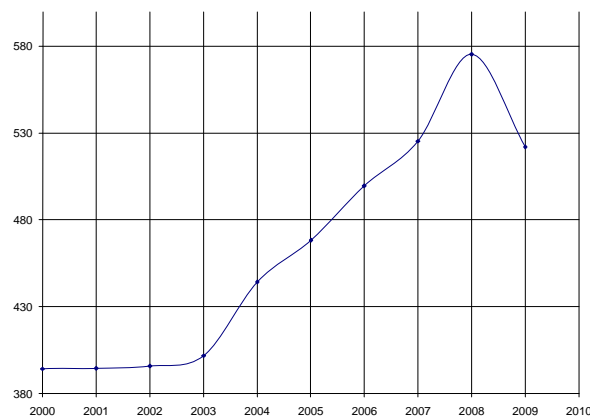


Fig.7.1: andamento del Chemical Engineering Plant Cost Index dal 2000-2010

Si è inoltre attualizzato il costo al 2010 attraverso il CEPCI⁹ (Chemical Engineering Plant Cost Index) il cui andamento negli ultimi dieci anni è riportato nella figura successiva.

⁹ Pubblicato sul Chemical Engineering Magazine



Gli owner'cost sono altri costi sostenuti dal proprietario durante il periodo della costruzione. Il costo "overnight" di costruzione di un impianto è da intendersi come il costo che sarebbe sostenuto per la costruzione dell'impianto se questa fosse "istantanea. Di conseguenza i costi TOC definiscono il costo sostenuto per costruire l'impianto alla data di riferimento escludono quindi la crescita del costo del lavoro e del costo delle apparecchiature durante la fase della costruzione e i costi sostenuti per coprire l'interesse sul debito nel medesimo periodo. Infine il costo overnight trascura il valore dell'inflazione durante il periodo di costruzione.

I costi totali di impianto sono utili per effettuare analisi di scenari al variare di determinati parametri chiave, assumono quindi un'utile valenza politica e di studio.

Area	Base scale	Costo base M\$	Fattore di scala	Taglia impianto	Costo scalato M\$	Costo base \$2010	
						Base case	CCS case
	So	Co	f	S	C	Base case	CCS case
ASU, compressione dell'O ₂ ^a	2,2 MtO ₂ /d	105	0,5	2,2 MtO ₂ /d	105	110	110
Caldaia a polverino ^b	4680 t coal/d	210	0,67	447t coal/d	45	48	48
Gass.&accessori ^c	2850 t coal/d	91	0,67	4000 t coal/d	114	162	162
Selexol CO ₂ AGR due stadi ^b	86 kg/s syngas	60	0,67	100 kg/s syngas	66	70	70
Compressione CO ₂ ^a	13 Mwe	9,5	0,67	16 Mwe	11	0	12
Reattore FT, upgrading, ATR ^d	78 kg/s syngas	78	0,67	44 kg/s syngas	53	59	59
Turbina a gas ^e	34 MWe	14	0,75	109 MWe	28	39	39
Turbine a vapore e ciclo vapore ^d	74 MWe	22	0,67	20 MWe	9	10	10
Movimentazione e gestione ceneri ^{d,e}	450 t ash/d	25	0,67	388 t ash/d	24	27	27
BOP ^d	4254 t coal/d	35	0,67	4447 t coal/d	36	40	40
Totale costo base						567	578

Tab.7.2 : Calcolo del costo base di impianto con e senza CCS



- ^a ASU, i dati relativi alla compressione dell'O₂ e compressione della CO₂ ai valori di pressione supercritici sono stati tratti da: Fischer-Tropsch Fuels from Coal and Biomass Thomas G. Kreutz, Eric D. Larson, Guangjian Liu, Robert H. Williams Princeton Environmental Institute Princeton University Prepared for 25th Annual International Pittsburgh Coal Conference 29 September – 2 October, 2008 Pittsburgh, Pennsylvania, USA
- ^b Selexol CO₂ AGR due stadi e Caldaia a polverino si sono basati su: Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants DOE/NETL-2007/1281
- ^c Gass.&accessori si sono basati su: British Gas / Lurgi Gasifier IGCC Base Cases PED-IGCC-98-004 September 1998 Latest Revision June 2000 NETL
- ^d Fonte: Technical and Economic Assessment of Small-Scale Fischer-Tropsch Liquids Facilities DOE/NETL-2007/1253
- ^e BOP Balance of Plant include: sistema acqua di raffreddamento, impianto elettrico ausiliario, strumentazione & controllo, adeguamento del sito, edifici e strutture civili.

La tabella 7.2 indica le singole voci che compongono il costo base di impianto indicando la fonte di riferimento, l'applicazione del fattore di scala e il costo risultante per ciascuna area dell'impianto calcolato al 2010.

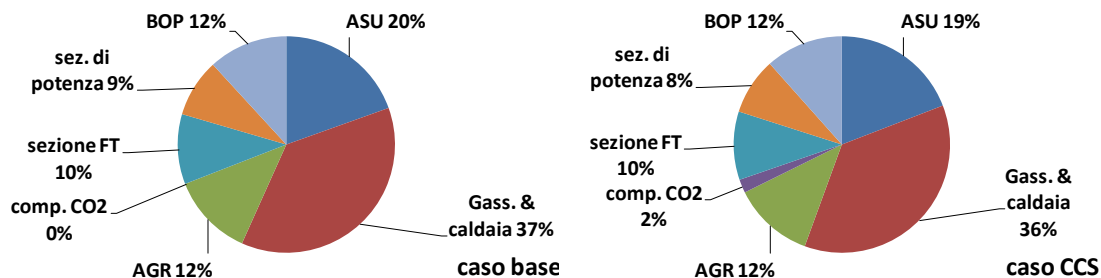


Fig. 7.2: ripartizione in % delle voci che compongono il costo base di impianto

Nei grafici in figura 7.2 si riporta la suddivisione in percentuale del costo delle singole sezioni dell'impianto rispetto al costo base dell'impianto.

Come si evince dal grafico le componenti che presentano un costo maggiore nel costo base dell'impianto sono la sezione di gassificazione (quasi il 40 %) e l'ASU.



	Caso base	Caso CCS		
Totale Costo base di impianto (C)	567	578	M\$	
Ingegneria (EPC)	45	46	M\$	10 % di C
Totale C+EPC	612	625	M\$	EPC+C
imprevisti di progetto	113	116	M\$	20 % di C
imprevisti di processo	15	15	M\$	25 % di C della sezione FT
Totale TPC	741	756	M\$	
start up	12	12	M\$	% su TPC
Owner's Costs	59	60	M\$	% su TPC
Totale costi di impianto	812	829	M\$	

Tab.7.3 : costo totale di impianto e costi di investimento totali e assunzioni



7.2 Assunzioni economiche e finanziarie

Nel caso si volesse verificare la fattibilità e la redditività dell'iniziativa è necessario aggiungere la struttura finanziaria della voce di costo in modo da definire i parametri finanziari utili per gli investitori; tale valutazione verrà sviluppata in questo paragrafo

L'analisi economica dell'impianto è stata realizzata mediante la valutazione del VAN (Valore Attuale Netto), definito dalla relazione

$$VAN = F_0 + \sum_{k=0}^n \left[\frac{FC_k}{(1+i)^k} \right] \quad (7.2)$$

Dove:

VAN = Valore Attuale Netto (€)

$FC_k = B_k - C_k$ = flusso di cassa nell'anno k-esimo (M€/a)

B_k = ricavi annuali derivanti dall'iniziativa (M€/a)

C_k = Costi annuali derivanti dall'iniziativa (M€/a)

i = tasso di sconto effettivo (%)

n = vita dell'investimento (anni)

F_0 = investimento iniziale (€) ovvero Costo totale di impianto (TOC)

Con il termine in parentesi quadra si attualizzano i flussi di cassa derivanti dalla realizzazione di una iniziativa, per cui la loro sommatoria costituisce il "vantaggio globale" che si ha durante la vita dell'iniziativa.

I valori finanziari che si vanno ad analizzare per stimare la redditività o meno dell'iniziativa sono il TIR il VAN ed il payback. Il VAN ovvero il Valore Attuale Netto è il valore che assume il flusso di cassa a fine vita dell'impianto, ovviamente l'iniziativa è redditiva se il $VAN > 0$.

Il TIR o tasso interno di rendimento è il valore del tasso di sconto tale che il $VAN = 0$, mentre il payback è il numero di anni necessari a recuperare il capitale iniziale. Generalmente il valore del TIR è il parametro di interesse per la finanziabilità o meno dell'iniziativa imprenditoriale.

Le principali assunzioni economiche finanziarie della presente elaborazione sono indicate nella tabella 7.4 e sono quelle tipicamente utilizzate per studi simili applicati alla valutazione della redditività di impianti di generazione di energia elettrica.



Nella tabella vengono riportate anche le assunzioni relative alle voci di costo e dei ricavi utilizzati nell'elaborazione economica

I costi di investimento (TOC), nel loro complesso, sono stati distribuiti nel corso del periodo di costruzione dell'impianto (2012-2015) nella seguente modalità:

- 10 % primo anno di costruzione
- 60 % secondo anno di costruzione
- 30 % terzo anno di costruzione

Un'ulteriore assunzione è il rapporto tra capitale di debito e capitale proprio a tale fine è necessario considerare la tipologia di investimento in questione.

Voce/assunzione	valore	unità
Periodo di costruzione	3	anni
Vita operativa dell'impianto	30	anni
Periodo di ammortamento finanziario	30	anni
Tasso di interesse	8	%
Tasso di inflazione	2	%
Coef di ammortamento	0,09	
Valore residuo dell'impianto	0	M€
Struttura finanziaria capitale debito: capitale proprio	45:55	%
Fattore di carico	0,85-7446 h	7446 h
Distribuzione del TOC durante costruzione	10 : 60: 30	%
Costo del carbone di importazione	100 \$/t	\$/t coal
Costo del carbone del Sulcis	65 €/t	€/t coal
Costi operativi e di manutenzione fissi	4	% di TPC
Costi operativi e di manutenzione variabili	1,2	% di TPC
Costo di confinamento della CO ₂	4 €/tCO ₂	€/t CO ₂
coefficiente di ammortamento	0,12	
IRES	27,5	
IRAP	3,9	
costo quota CO ₂	0-10-20-30	\$/t CO ₂ emesse
FT prezzo di vendita	\$108/bbl	+25% prezzo grezzo
Prezzo vendita energia elettrica	\$50/MWh	8 c€/kWh

Tab.7.4: assunzioni economico finanziarie

È, infatti, generalmente accettata l'idea che i diversi livelli di rischio di un'attività di investimento si riflettano in un diverso costo del capitale richiesto dai



finanziatori e per questo ne influenzino la composizione¹⁰. Progetti con un maggiore livello di rischio, da un lato limitano l'ammontare di capitale di debito ottenibile poiché scoraggiano i portatori di capitale di debito, dall'altra implicano un più alto costo del capitale, poiché i rendimenti richiesti dai portatori di equity saranno più elevati. Nello specifico si è supposto un ricorso all'indebitamento per il 55 %, tipica per investimenti a medio rischio

La vita utile dell'impianto è stata assunta di 30 anni. Si è ipotizzato di alimentare l'impianto con un mix di carbone composto per un 40 % di carbone di importazione ed il restante di provenienza locale. I costi e i ricavi sono stati fatti crescere con un tasso di inflazione pari al 2 %.

7.3 Stima dei costi e dei ricavi

Nella stima dei costi e dei ricavi si è assunto un fattore di carico di 0,85 per l'impianto per tener conto del livello di know how ed esperienza della tecnologia. Tale assunzione equivale ad un esercizio dell'impianto di 7446 h annuali.

7.3.1 Stima dei costi operativi

I costi operativi relativi all'impianto sono composti dalle seguenti voci principali:

- costo del carbone;
- altri costi operativi e di manutenzione dell'impianto;
- costi operativi per compressione, trasporto e confinamento della CO₂;
- costo di acquisto delle quote di emissione di CO₂;
- Costi di ammortamento

¹⁰ Fonte: "Analisi dei costi di produzione degli impianti termoelettrici alimentati a biomassa" O. Perego, L. Augello, C. Bossi, F. Paletta, C. Zagano-Politecnico di Milano – Giacomo Filetti



Costo del carbone

Il costo del carbone di importazione è stato valutato sulla base di un costo CIF¹¹ ARA di 100 \$/t (valore medio stimato da Bloomberg¹² nel periodo 2010-2012) al quale vanno aggiunti circa 6 \$/t come maggiorazione per i trasporti nel Mediterraneo e per tener conto dei costi doganali a destinazione e per le accise (circa 2,9 €/t valore calcolato sulla base di quanto indicato dall'Agenzia delle Dogane). Si è assunto un incremento annuale del costo del carbone del 2 %. Relativamente al costo del carbone di provenienza Sulcis si è assunto un valore di 65 €/t.

Costi operativi e di manutenzione

I costi operativi e di manutenzione (O&M, operating and maintenance) sono stati calcolati sulla base di dati di letteratura (DOE 2007/1253) [30]. Questi costi tengono conto del personale impiegato per la centrale amministrativo e tecnico (circa 48 dipendenti nel riferimento in letteratura escluso il personale addetto al material handling per un impianto da 9000 bbl/d), definiti come costi fissi annuali.

La stima dei costi fissi d'esercizio è composta dalla seguenti voci:

- Manutenzione ordinaria impianto di digestione;
- Gestione ordinaria impianto (personale dedicato)
- Spese generali

Normalmente il costo del personale è pari al 50 % dei costi fissi.

A questi costi è necessario aggiungere il costo dei consumabili e delle strutture a servizio dell'impianto, ossia i costi variabili ed il costo della gestione del sistema di material handling, ovvero di movimentazione dei materiali (combustibili, ceneri, consumabili e sottoprodotti) comprensivi del personale a questo adibito.

Tali costi sia i fissi che i variabili si possono quindi stimare come una percentuale del costo di investimento TCP:

- costi fissi 4 % del TPC
- costi variabili 1,2 % del TPC

¹¹ Per CIF (Cost, Insurance and Freight) s'intende la clausola contrattuale relativa al trasporto internazionale via nave. Nello specifico, il costo CIF comprende, oltre al trasporto effettivo, anche lo scarico del materiale, le spese doganali relative al paese d'origine, quelle per l'ottenimento di eventuali licenze di esportazione e i costi di assicurazione del carico. L'acronimo ARA (Amsterdam/Rotterdam/Antwerp) è generalmente impiegato per indicare i trasporti marittimi dei combustibili (e in particolare del petrolio greggio) fino ai porti dell'Europa Nord-Occidentale. (<http://www.bloomberg.com/apps/quote?ticker=API2YR1:IND#>)

¹² Agenzia di informazione finanziaria fondata nel 1981 a New York da Michael R. Bloomberg



L'assunzione risulta confermata dai valori riportati in altri studi di fattibilità formulati dal DOE/NETL per impianti IGCC (Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants Volume 1: Bituminous Coal and Natural Gas to Electricity DOE/NETL-2010/1397)

Costi operativi per compressione, trasporto e confinamento della CO₂

Nella stima del costo di trasporto, stoccaggio e monitoraggio della CO₂ si fa in modo che tutti i costi del ciclo di vita dell'anidride carbonica siano attribuiti all'impianto che la produce. La CO₂ separata viene disidratata, compressa (a circa 15 MPa) e inviata mediante pipeline al sito di confinamento..

L'entità di tali costi è proporzionale alla quantità di CO₂ inviata allo stoccaggio, alla lunghezza del tragitto (il costo del trasporto infatti è indicato in €/ton per 100km) e al tipo di confinamento (geologico, produttivo, minerale).

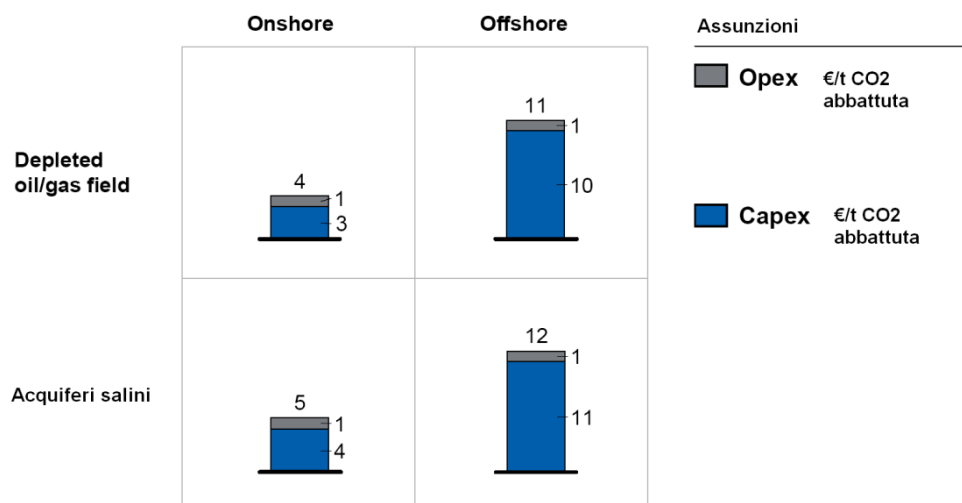


Fig. 7.3: Costo del confinamento della CO₂, blu : realizzazione opera; grigio : gestione

Lo studio sulle tecnologie CCS svolto da McKinsey&Company, afferma che mediamente la distanza tra un impianto e il deposito è di 300 km, che dà luogo a un costo complessivo di 4 €/ton nel caso di trasporto onshore e 6 €/ton per l'offshore. Inoltre, sempre secondo lo studio, attualmente l'unico modo di stoccare grandi quantità di CO₂ tecnologicamente possibile e conveniente è il deposito geologico, il cui costo è riportato nella figura 7.3.

Considerando valide queste assunzioni anche per il presente studio, e tenendo conto che l'impianto verrà costruito a bocca di miniera presso cui verrà realizzato lo storage, si può ipotizzare trasporto e deposito onshore in acquifero salino per un costo totale di \$3 per tonnellata di CO₂ sequestrata.



Costi delle quote di emissione di anidride carbonica

Secondo quanto delineato al capitolo 3 le valutazioni economiche sono state effettuate tenendo conto della direttiva europea 2009/29/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 23 aprile 2009 in cui si stabilisce che a partire dal 2013, sia sospesa l'assegnazione delle quote di emissione a titolo gratuito, ma che tutte le quote (corrispondenti all'anidride carbonica effettivamente emessa in atmosfera) siano acquistate a titolo oneroso.

Secondo quanto definito dalla SENDECO2¹³, ovvero la Borsa Europea di Diritti di Emissione di Diossido di Carbonio (EUAs) e Crediti di Carbonio (CERs), si prevede uno scenario futuro al 2013 di negoziazione di 25-30 €/ton CO₂. Nella presente elaborazione si è assunto un valore variabile da 0 a 30 \$/t.

Tasse

Per quanto riguarda il costo annuale relativo alle tasse si sono considerate l' IRES e IRAP sulla base del risultato operativo, come di seguito specificato

- l'IRES (imposta sul reddito delle società) è calcolata annualmente come il 27,5% del risultato operativo;
- l'IRAP (imposta regionale sulle attività produttive) è calcolata annualmente come il 3,9% della somma tra risultato operativo e costo del personale

Per il calcolo dell'IRAP si è considerato un totale di 48 unità lavorative con un costo medio annuo (riferito al 2010 e adeguato annualmente sulla base dell'inflazione) pari a 55'000 € a lavoratore.

Costi di ammortamento

Si è calcolata la rata annuale relativa alla componente del costo operativo di restituzione del capitale chiesto in prestito applicando il seguente coefficiente di ammortamento A ottenuto dalla seguente formula.

$$A = \frac{i}{1 - (1+i)^{-n}} \quad (7.3)$$

Dove i indica il tasso di interesse e n il periodo di restituzione del prestito .

¹³ Fonte: <http://www.sendeco2.com>



7.3.2 Stima dei ricavi

I ricavi dell'impianto provengono dalla vendita del combustibile liquido ottenuto e dalla vendita dell'energia elettrica alla rete.

Energia elettrica

L'energia prodotta dall'impianto viene ceduta al GSE al prezzo di cessione di 8 c€/kWe

Stima del prezzo di vendita del combustibile liquido

Per stimare il prezzo di vendita del combustibile liquido si è in prima approssimazione considerato il prezzo di vendita franco raffineria di un gasolio e di una benzina, maggiorandolo di un 25 % rispetto al costo di acquisto del greggio.



7.4 Risultati dell'analisi economico finanziaria

I risultati della presente analisi economica finanziaria vengono riportati attraverso la stima del TIR del VAN del payback. Si è stimato inoltre la composizione del costo annuale di produzione del combustibile liquido nelle varie voci ed il costo sostenuto per catturare una tonnellata di CO₂

Si è pertanto come base metodologica definito il prezzo di vendita del prodotto raffinato come il 25 % in più rispetto al prezzo del grezzo. Conseguentemente lo scenario base si è individuato stimando il minimo valore del grezzo che conduce ad un TIR del 20 % applicato al caso base. In queste condizioni i principali risultati sono riportati in tabella 7.5. La tabella indica valori di TOC per il caso base di 812 M\$ ovvero riportati ai bbl giornalieri prodotti di circa \$95.300/bbl/d. Aggiungendo la sezione di cattura il costo si incrementa leggermente al valore di \$97.200/bbl/d in quanto vengono inseriti rispetto al caso base i costi per la sezione di compressione e liquefazione della CO₂.

Va indicato che il costo di cattura della CO₂ è una voce presente anche per il caso base poiché come descritto nelle sezioni precedenti è necessario depurare la corrente in ingresso al reattore FT nel suo contenuto in CO₂ al fine di favorire la produzione di combustibili liquidi. Questi valori risultano in linea con quanto riportato in letteratura per impianti simili.[31]

	Caso base	Caso CCS
Combustibili liquidi bbl/d	8530	8530
TOC, M\$	812	829
Prezzo del grezzo per avere 20% TIR, \$/bbl	86	95
TIR, %	20	17.3
pay back time, anni	6	8.5
VAN, M\$	1180	935

Tab. 7.5: risultati dell'analisi economica per lo scenario base

Il caso base riporta un TIR del 20% per un valore del prezzo del grezzo di \$76/bbl e un tempo di ritorno di 6 anni. Nelle medesime condizioni per il caso CCS il TIR ottenuto è stato di 17,3 %. In figura 7.5 viene mostrato l'andamento del VAN del capitale investito nel progetto, durante il periodo di vita del progetto.

Nella tabella successiva è riportata la ripartizione nelle diverse voci dei costi annuali (operativi, del combustibile, di capitale, di cattura e della quota CO₂) sostenuti dall'impianto per lo scenario base durante il primo anno di esercizio. Nel calcolo dei costi annuali non si è inserita la voce relativa agli oneri fiscali. Nello scenario base il costo annuale di produzione di un barile raffinato è stato di \$58/barile per il caso base.



Dato che l'impianto di cui si è eseguita l'analisi economica finanziaria, nelle sue due configurazioni, è un impianto di poligenerazione, ossia di produzione di due tipologie di prodotti, è stato necessario seguire una metodologia di allocazione dei costi per individuare il costo annuale di produzione di un barile di petrolio raffinato. Si sono quindi scorporate le varie voci di costo annuali allocandole in parte alla produzione di combustibili liquidi e in parte alla produzione di energia elettrica. Il costo di acquisto del carbone si è suddiviso tra combustibili liquidi ed energia elettrica calcolato secondo una % che è legata alla percentuale di quanto incide sul rendimento globale la produzione di combustibili liquidi rispetto (40 %) alla produzione di energia elettrica. In questo modo si è computato il carbone consumato per produrre prodotti liquidi e quello destinato alla produzione di energia elettrica. Le altre voci di costo (costi operativi e di manutenzione, costo di cattura della CO₂, quota ammortamento annuale e costo quota CO₂) si sono suddivise attribuendo alla produzione di energia elettrica la sola voce del costo di impianto relativa alla sezione di potenza.

Il mitigation cost (MC) nella presente elaborazione è risultato di \$7/tonCO₂. Questo valore viene espresso con la seguente formula:

$$MC = \frac{\text{costoannuale}_{\text{casobase}} (M\$/a) - \text{costoannuale}_{\text{casoCCS}} (M\$/a)}{\text{emissioniCO2}_{\text{casobase}} (Mt/a) - \text{emissioniCO2}_{\text{casoCCS}} (Mt/a)} \quad (7.4)$$

		Caso base	Caso CCS
Costo del combustibile	M\$/a	82	82
Esercizio&Manutenzione	M\$/a	35	36
Costo del capitale	M\$/a	36	37
Costo cattura CO ₂	M\$/a	0	9
Costo quota CO ₂	M\$/a	0	0
Totale costi annuali	M\$/a	154	165
Costo specifico per barile prodotto	\$/barile	58	62
Costo specifico per barile prodotto	\$/GJ	11	12

Tab. 7.6: Composizione dei costi annuali di produzione di un barile di prodotto scenario base

A titolo di paragone si può fare riferimento alla stima fornita da Bloomberg¹⁴ relativamente al prezzo del Data Brent (WTI Cushing Spot) ovvero il grezzo prodotto nei mare del Nord Europa che al 04/2012 era 98 \$/bbl.

¹⁴ Bloomberg, Agenzia di informazione finanziaria fondata nel 1981 a New York da Michael R. Bloomberg

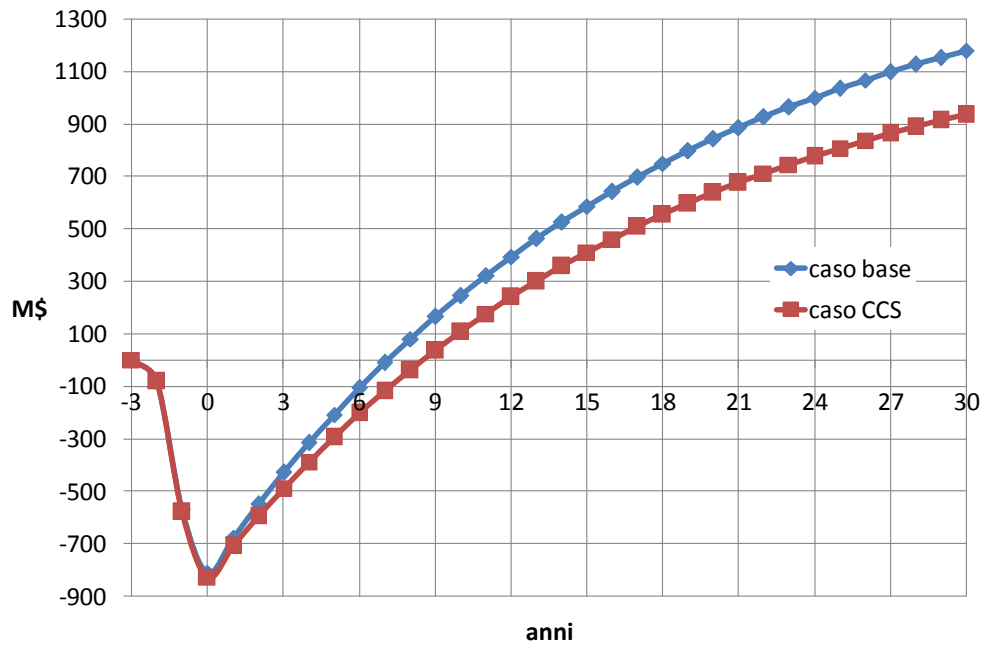


Fig. 7.5: Andamento del VAN nello scenario base prezzo grezzo \$76/bbl



7.4.1 Analisi di sensitività

Questa tipologia di analisi viene effettuata poiché alcuni dei parametri utilizzati nella valutazione del VAN potrebbero essere affetti da incertezza in quanto influenzati da altri fattori la cui previsione non è certa. Di conseguenza al fine di valutare la sensitività dei risultati ottenuti per lo scenario base al variare dei principali parametri che compongono il costo e verificare quale di questi risulta il più sensibile si è eseguita un'analisi di sensitività variando il costo dell'impianto, variando il costo del grezzo e quindi il costo di cessione del combustibile liquido e infine variando il costo delle quote CO₂.

I parametri che si sono variati sono stati:

- prezzo della quota CO₂: 0-10-20-30 \$/tCO₂
- il costo base incrementato e diminuito di un 20 %
- prezzo di vendita del petrolio incrementato e diminuito di un 20 %

I risultati si sono sviluppati cambiando una variabile alla volta rispetto allo scenario base. Si è quindi stimato il TIR ed il costo del combustibile in funzione della loro variazione rispetto ai parametri di interesse.

Quota CO₂

I grafici successivi riportano i valori della redditività dell'impianto ed il costo sostenuto annualmente per produrre un barile di prodotto liquido \$/bbl in funzione della variazione del prezzo della quota CO₂.

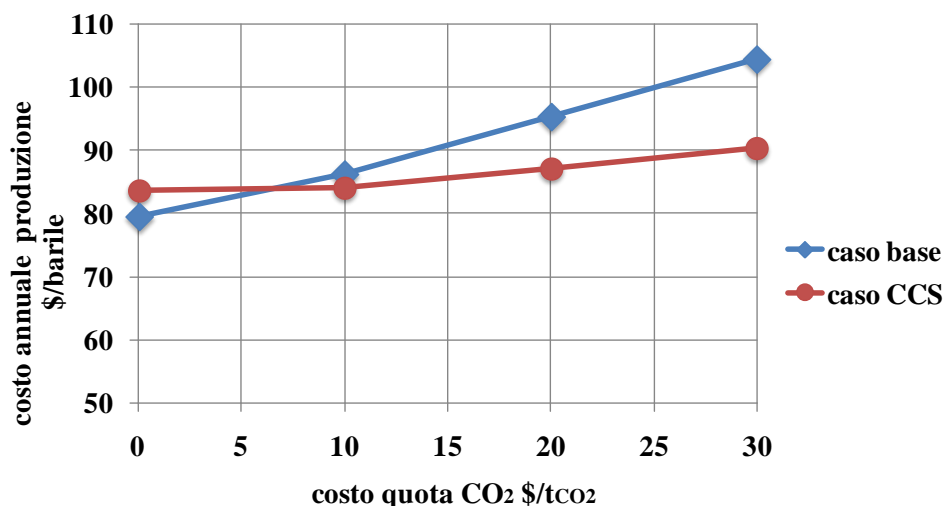


Fig. 7.6: Effetto del costo della quota CO₂ sul costo di produzione annuale di un barile

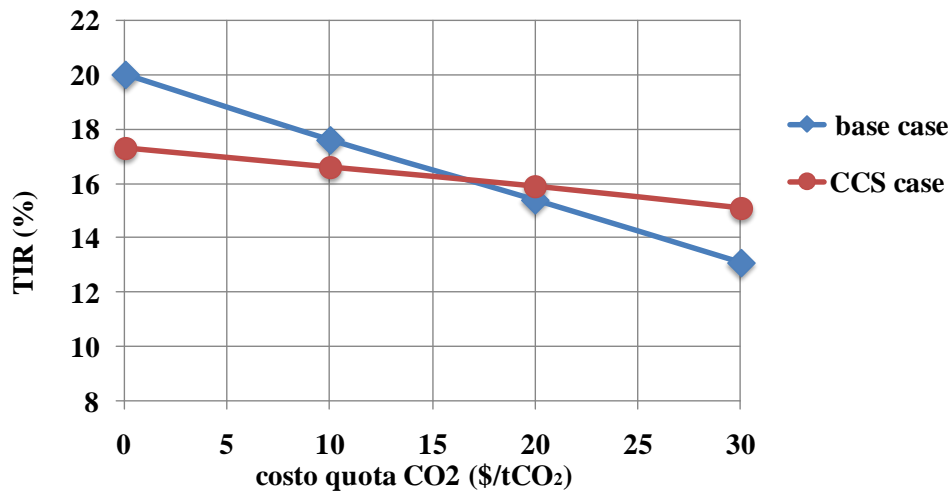


Fig. 7.7: Effetto del costo della quota CO₂ sul TIR

L'opzione CCS risulta più o meno competitiva a seconda del costo della quota CO₂ considerato. Nel caso di costi della CO₂ superiori a \$7/tCO₂ il costo di produzione annuale di un barile di petrolio per il caso base risulta più alto rispetto al caso CCS. Per valori di mercato più alti di \$17/tCO₂ la configurazione impiantistica che non prevede la cattura della CO₂ presenta TIR più alti, di conseguenza in queste condizioni risulta più conveniente investire nella cattura piuttosto che pagare le quote per la CO₂ emessa in atmosfera. La tabella 7.7 indicata gli altri parametri finanziari ottenuti.

Parametro	VAN _{30 anni} (M\$)		Pay Back (years)	
	Caso base	Caso CCS	Caso base	Caso CCS
Costo quota CO ₂ (\$/t CO ₂)				
0	1179	935	6	8,5
10	949	857	8,5	9,2
20	710	778	10,5	9,5
30	476	700	13	10,5

Tab. 7.7: Effetto del costo della quota CO₂ sui principali parametri finanziari

Nelle figure successive si riporta l'andamento della funzione VAN per i differenti scenari

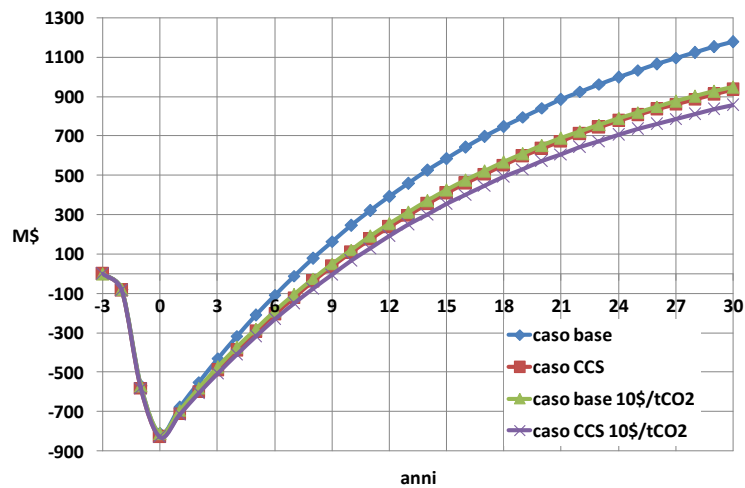


Fig. 7.8: Andamento del VAN per lo scenario base e per valore quota CO₂ 10\$/tCO₂

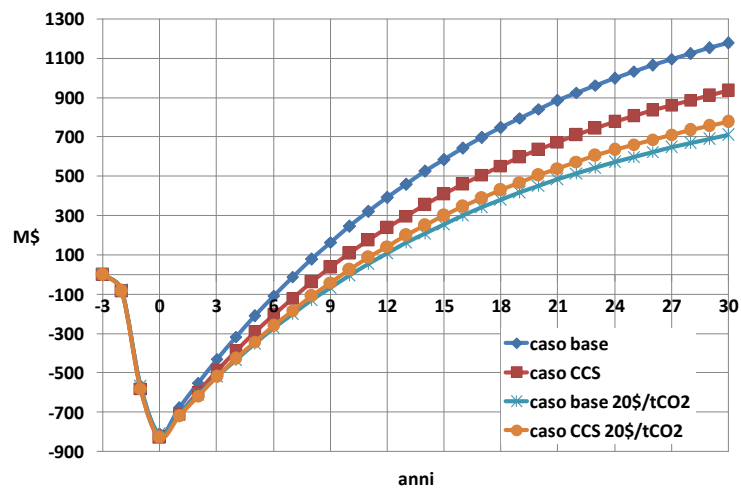


Fig. 7.9: Andamento del VAN per lo scenario base e per valore quota CO₂ 20\$/tCO₂

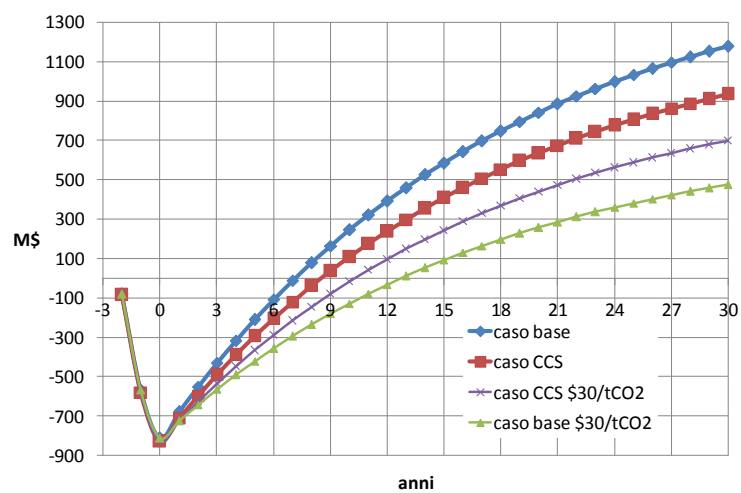


Fig. 7.108: Andamento del VAN per lo scenario base e per valore quota CO₂ 30\$/tCO₂

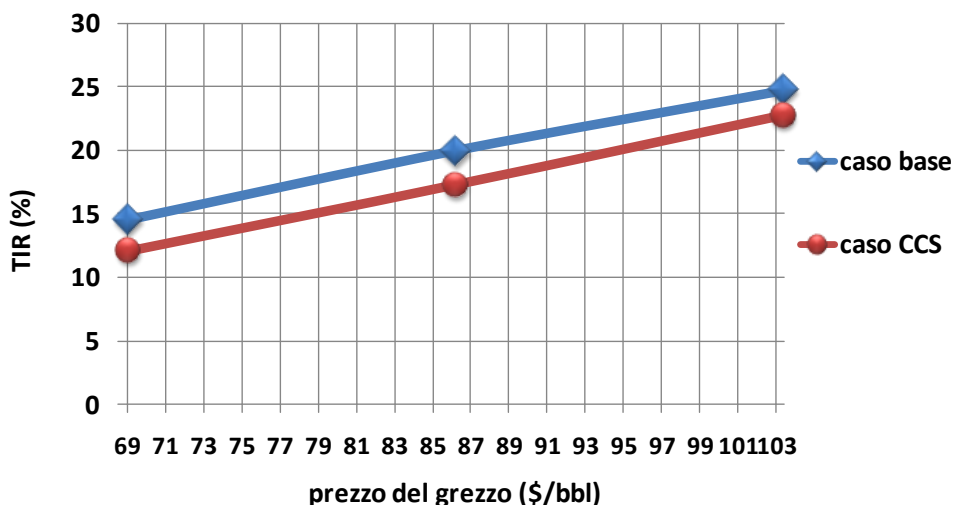


Fig. 7.11: Effetto della variazione del costo del grezzo sul TIR

Prezzo del grezzo

Figura 7.11 mostra come incide sul TIR la variazione del prezzo del grezzo per entrambe le configurazioni considerate. Il TIR è fortemente dipendente dal prezzo dei combustibili liquidi. Nel caso della configurazione che prevede la cattura della CO₂ il valore del prezzo del grezzo che determina un TIR del 20 % è \$95/bbl.

Come si evince dalla tabella 7.7 al di sotto del valore del grezzo intorno a \$70/bbl l'iniziativa imprenditoriale risulta economicamente non vantaggiosa presentando TIR molto bassi e nel caso CCS perfino tempi di ritorno di oltre 15 anni. Le figure successive riportano gli andamenti del VAN per i due casi.

L'elaborazione del VAN relativa al parametro prezzo del grezzo si è sviluppata mantenendo il costo quota CO₂ nullo.

Parametro	TIR (%)		Pay Back (years)	
	Caso base	Caso CCS	Caso base	Caso CCS
Prezzo del grezzo (\$/bbl)				
69	14,6	12,1	10,8	14,8
86	20	17,3	6	8,5
103	24,8	22,8	5,3	6

Tab. 7.7: Effetto del prezzo del grezzo sui principali parametri finanziari

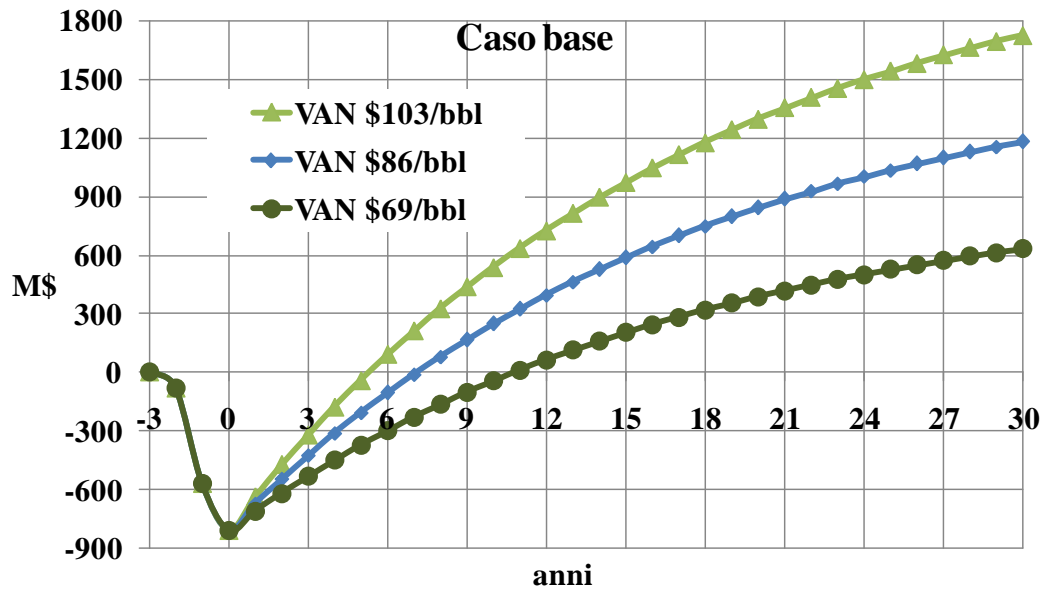


Fig. 7.12: Andamento del VAN per differenti valori del prezzo del petrolio per il caso base

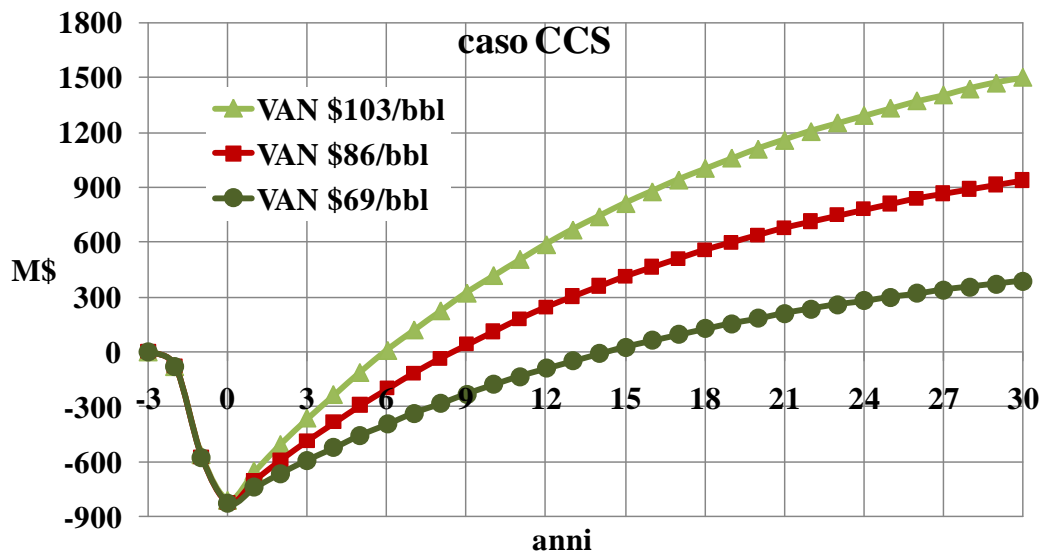


Fig. 7.13: Andamento del VAN per differenti valori del prezzo del petrolio per il caso CCS



Costo base di impianto

Un ulteriore parametro analizzato è stato il costo base di impianto poiché nelle valutazioni di tipo economico il suo valore basato su stime di letteratura risulta spesso affetto da un errore che si può stimare intorno al 20 %. Tale analisi si è condotta per il solo caso base.

		+20 % C	Scenario base	-20 % C
Totale Costo base di impianto	M\$	454	567	680
Ingegneria (EPC)	M\$	36	45	54
Totale C+EPC	M\$	490	612	735
imprevisti di progetto	M\$	91	113	136
imprevisti di processo	M\$	14	15	18
Totale TPC	M\$	595	741	889
start up	M\$	12	12	18
Owner's Costs	M\$	48	59	71
Totale costi di impianto	M\$	654	812	978

Tab. 7.8: calcolo dei costi totali di impianto per differenti valori del costo di base

La tabella 7.8 riporta i valori utilizzati nell'elaborazione dei due scenari studiati incrementando e diminuendo di un 20 % il costo base di impianto rispetto a quanto definito nello scenario base.

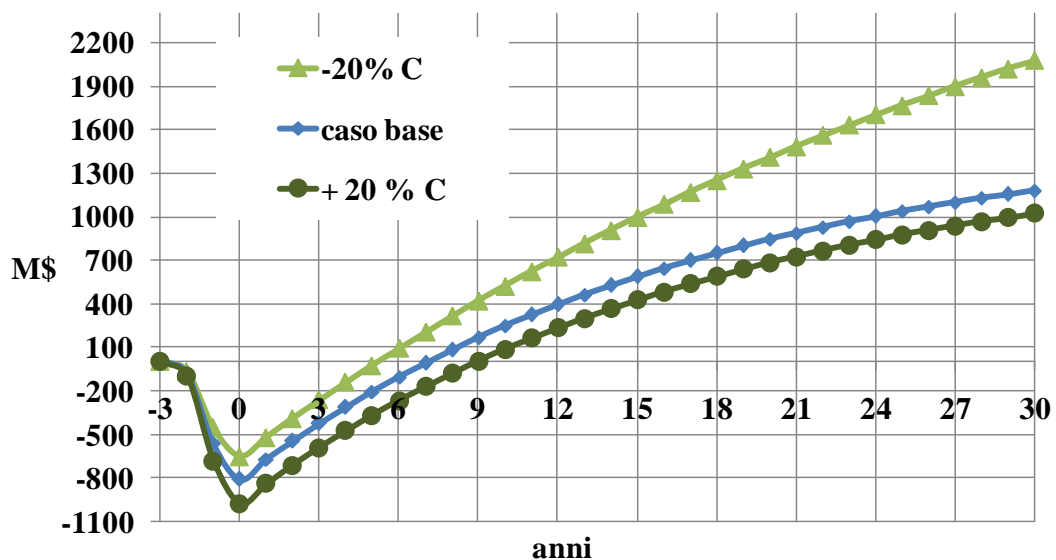


Fig. 7.14: Andamento del VAN per differenti valori del costo base di impianto per il caso base



I risultati dei principali indicatori di redditività relativi alla variazione del parametro costo base di impianto vengono mostrati in tabella 7.9.

Costo base di impianto C (M\$)	TIR (%)	payback (anni)
454	26,8	5
567	20	6
680	16,7	9

Tab. 7.9: Effetto della variazione del costo base di impianto sui principali parametri finanziari

Parametro più sensibile

A conclusione del lavoro si è valutato il parametro più sensibile attraverso la sua variazione rispetto allo scenario base attraverso il tornado diagramma. Si è quindi valutato a parità di incremento/decremento del prezzo del greggio e del costo base di impianto quanto più veniva variato il corrispondente TIR. Tale analisi è illustrata in figura 7.15 dove risulta che entrambi i parametri influenzano la redditività dell'iniziativa imprenditoriale.

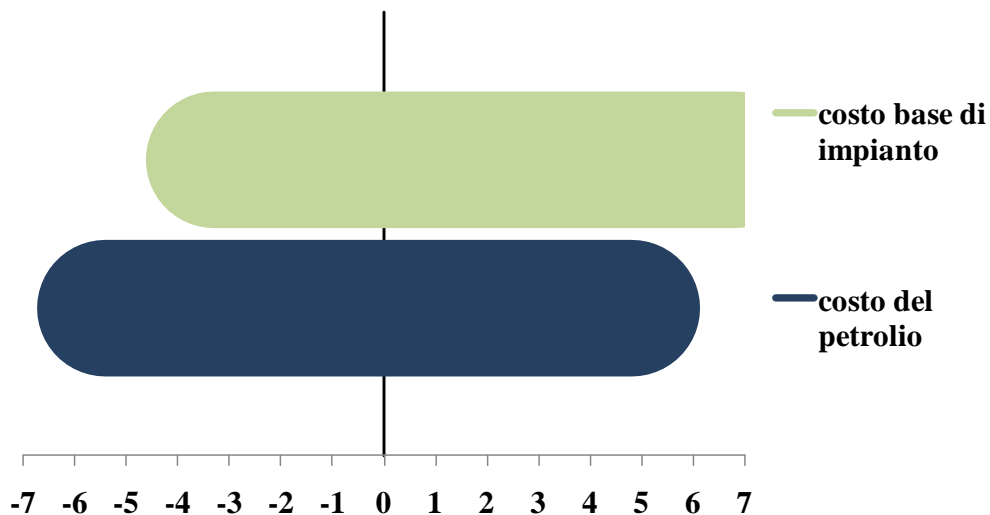


Fig. 7.15: Variazione del TIR rispetto allo scenario base



Paragone con IGCC

In considerazione della fattibilità economica della proposta progettuale risulta utile un suo confronto con la tecnologia di conversione che più si avvicina alla tecnologia CTL ossia ad un impianto di generazione di energia elettrica del tipo IGCC.

Va quindi evidenziato che la spesa economica per includere le CCS nella configurazione base risulta molto minore nel caso in un impianto CTL piuttosto che in un impianto IGCC.

Difatti nel ciclo combinato basato sulla gassificazione l'inserimento della separazione e cattura della CO₂ prevede una configurazione impiantistica più complicata rispetto al caso base. In quanto per ottenere una corrente concentrata di CO₂ da inviare allo storage è necessario inserire una sezione di shift e una conseguente sezione di rimozione della CO₂ con tecnologie ad assorbimento fisico o chimico. Entrambe le sezioni conducono ad un maggiore costo d'impianto e di esercizio che determinano una penalizzazione sull'efficienza globale dell'impianto ed un incremento dei costi.

Nel caso di un impianto CTL la rimozione della CO₂ è intrinsecamente necessaria per rispettare le specifiche di processo di conseguenza il solo costo da computare è quello relativo alla sezione di compressione e liquefazione della CO₂. Pertanto se in un impianto del tipo IGCC inserire la tecnologia CCS conduce ad un incremento dei costi del 20% [32] in un impianto CTL a parità di rimozione¹⁵ i costi aumentano solo del 3%.

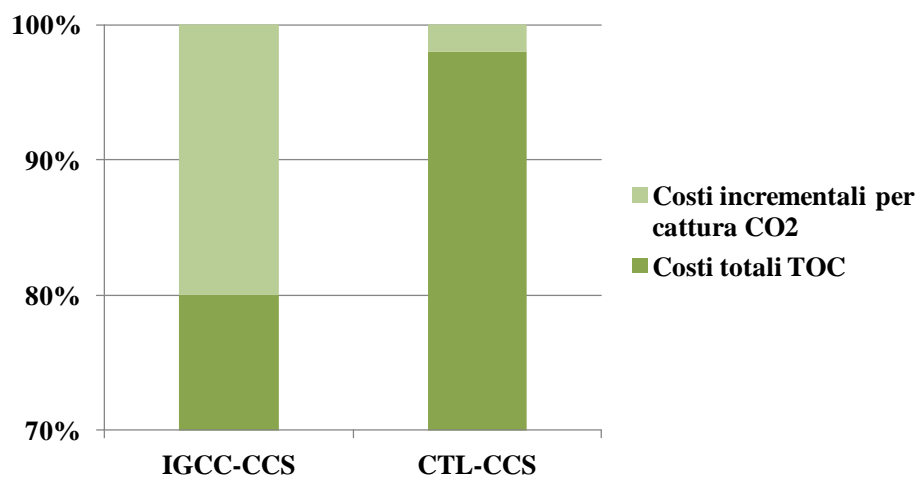


Fig. 7.16: Paragone con impianti IGCC

¹⁵ Note: si è utilizzato l'incremento dei costi riportati dallo studio citato relativo ad una cattura del 60% su un impianto del tipo IGCC



Capitolo 8

Conclusioni

Il principale obiettivo della presente elaborazione è stata la fattibilità tecnico economica di un impianto di produzione di combustibili liquidi a partire dal carbone integrato con le tecnologie CCS. Il quadro programmatico di sviluppo dell'elaborazione si inserisce nella recente attenzione che a livello politico è stata indirizzata verso l'impiego delle tecnologie CCS con la finalità di fronteggiare i cambiamenti climatici. Di fatti la CCS risulta un'opzione di cui avvalersi per perseguire una corretta politica sviluppo socio-economico sostenibile.

Come conseguenza l'Unione Europea ha emanato delle direttive che impongono l'adozione delle tecnologie CCS negli impianti da realizzare dopo il 2020 (Revised emission trading Directive -Directive 2009/29/EC).

Per di più, in considerazione della crescente crisi di disponibilità di petrolio e di incremento tendenzialmente costante del suo prezzo, anche le tecnologie che portano alla trasformazione del carbone in combustibile liquido ("coal to liquid") sono di rinnovato interesse nell'ambito della ricerca, anche alla luce della possibilità di una loro integrazione con le tecnologie di cattura della CO₂. Va indicato inoltre che l'adozione delle tecnologie CTL risulta di rinnovato interesse per i paesi che dipendono fortemente dall'importazioni di petrolio permettendo



una diversificazioni delle fonti e staccandosi di fatto dalla sola dipendenza dal petrolio e quindi dalle oscillazioni di mercato che questo subisce.

Pertanto in tale contesto generale questo lavoro ha sviluppato l'analisi di più scenari con l'obiettivo di valutare la redditività di un impianto CTL in differenti condizioni di mercato ed in particolare per il mercato dell'energia italiano.

L'analisi delle prestazioni dell'impianto CTL si è sviluppata con l'ausilio di un codice di simulazione commerciale ApenPlus, attraverso il suo utilizzo è stato possibile definire il rendimento in termini di energia dell'impianto, nonché di definire le migliori configurazioni impiantistica sia come flussi di materia, che come scambi termici.

L'obiettivo è stato inoltre quello di realizzare uno strumento utile all'analisi parametrica di un impianto CTL che fornisse la possibilità di valutare la resa in termini di prodotti liquidi ed energetici variando ad esempio la tipologia di carbone in ingresso o la distribuzione dei prodotti nel reattore Fischer Tropsch, a tal fine si sono delineati ed ottimizzati gli schemi di processo delle unità principali di cui è composto l'impianto. Si è quindi integrata la sezione di potenza con le altre unità dell'impianto ed ottimizzata la sezione AGR per rispondere alle specifiche di processo quali contenuti di H₂S dell'ordine dei ppm e contenuti di CO₂ dell'ordine dell'1,5 % in volume. La cattura e compressione/liquefazione della CO₂ si è progettata in modo da rispondere alle specifiche per il trasporto in pipeline.

La taglia impiantistica analizzata è stata individuata in circa 9000 bbl/giorno (2,6 Mbbbl/a) di combustibili liquidi prodotti che equivalgono ad un consumo di circa 4500 t/giorno (1287MWth) e alla produzione di 75 MWe di energia elettrica da cedere alla rete nell'ipotesi della configurazione con CCS e di 91 MWe nell'ipotesi di non inserire la cattura della CO₂. L'impianto emette globalmente 2,4 Mtonn/a di CO₂ che si riducono a 0,8 nel caso dell'adozione delle CCS.

I risultati indicano che più del 47 % dell'input energetico viene convertito in energia elettrica e prodotti liquidi con una differenza di due punti percentuali tra i due casi, ed un resa in combustibili liquidi del 40 %. Relativamente alla resa di prodotti liquidi si è ottenuta una selettività pari a $S_{C5+} = 0,82$. Lo studio sviluppato inoltre ha fornito le basi per stimare l'emissioni globali associate alla conversione del carbone in prodotti liquidi ed energia elettrica.

L'elaborazione svolta ha stimato la redditività dell'impianto attraverso i parametri finanziari generalmente utilizzati quali il TIR, i payback ed il VAN e si è stimato il costo specifico dell'unità di energia prodotta come prodotto liquido al fine di valutare la convenienza dell'impianto rispetto al costo del petrolio. Si è pertanto come base metodologica definito il prezzo di vendita del prodotto raffinato come il 25 % in più rispetto al prezzo del grezzo.



I risultati indicano valori del costo di investimento dell'ordine di \$95.300/bbl/giorno in linea con quanto riportato in letteratura, che si incrementano leggermente se si aggiunge la sezione di cattura.

La redditività dell'iniziativa presenta tassi interni di rendimento dell'ordine del 20 % per valori del barile di petrolio di \$86/bbl, con un costo specifico di produzione del combustibile raffinato di circa \$58/barile. L'impianto equipaggiato con le tecnologie CCS mostra una redditività (TIR al 20 %) per valori del barile di petrolio dell'ordine dei \$95/bbl. Va indicato che l'introduzione delle CCS presenta un impatto sui costi minori nel caso della tecnologia CTL rispetto alle tecnologie convenzionali di produzione di energia elettrica quali ad esempio l'IGCC.

Al fine di valutare la sensitività dei risultati ottenuti per lo scenario base al variare dei principali parametri che compongono il costo e verificare quale di questi risulta il più sensibile si è eseguita un'analisi di sensitività variando quei parametri che risultano più incerti e presentano una maggiore volatilità (costo quota CO₂, prezzo del grezzo, costo base di impianto). Il risultato indica che l'integrazione della tecnologia CCS nell'impianto base risulta più o meno competitiva a seconda del valore di mercato della quota CO₂. Al di sopra del valore di \$17/tCO₂ risulta più conveniente investire nella cattura piuttosto che pagare per la CO₂ emessa. Infine la sensitività su più parametri indica che la redditività dell'impianto dipende fortemente dal prezzo del grezzo e dal costo dell'impianto.

In conclusione questo lavoro presenta i risultati di una prefattibilità tecnico-economica di un impianto di poligenerazione, individuando le condizioni di mercato per la sua convenienza. Si può desumere che la poligenerazione risulta una scelta conveniente in quanto presentando una flessibilità dell'impianto risponde più adeguatamente alle richieste diversificate dei prodotti energetici del mercato. Inoltre la localizzazione dell'impianto a bocca di miniera presenta il beneficio di un basso costo di approvvigionamento della combustibile e di un basso costo del trasporto della CO₂ che viene stoccata onsite.

Questa elaborazione è stata sviluppata all'interno di una più vasta area programmatica riguardante lo sviluppo dell'area del Sulcis e prevede di conseguenza sviluppi futuri relativi alla taglia dell'impianto, al rapporto di poligenerazione e alla configurazione impiantistica individuata con e senza CCS.



ACRONIMI

ASF	Anderson-Schultz Flory
ASTM	American Society for Testing and Materials
ASU	Air Separation Unit
ATR	Autothermal reformer
bbl	Barili di petrolio
CCS	Clean Coal Technologies
CCS	Carbon Capture Storage
CTL	Coal To Liquid
DCL	Direct Coal Liquefaction (Liquefazione diretta del carbone)
DOE	Department of Energy (United States)
EPC	Engineering, Procurement and Construction
FT	Fischer Tropsch
GSE	Gestore del Sistema Elettrico
ppm	Parti per milione
HTFT	High temperature Fischer- Tropsch
ICL	Indirect Coal Liquefaction
IEA	International Energy Agency
IEAGHG	IEA Greenhouse Gas
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
LTFT	Low temperature Fischer- Tropsch
MIT	Massachusetts Institute of Technology
NETL	National Energy Technology Laboratory
PCI	Potere calorifico inferiore
PFD	Process Flow Diagram
TIR	Tasso interno di rendimento
TOC	Total Overnight Cost
TPC	Total Plant Cost



BIBLIOGRAFIA

- [1] Chris Higman, Maarten Van Der Burgt Gasification Chapter 5, Elsevier, 2003
- [2] A. Pettinau, Produzione di idrogeno e altri vettori energetici da carbone, Tesi di Dottorato di Ricerca in Ingegneria Industriale Università degli Studi di Cagliari, XVIII ciclo
- [3] Dottorato di Ricerca XIX ciclo - Ingegneria Civile e Meccanica - Guido Galeno
- [4] ENCICLOPEDIA DEGLI IDROCARBURI pp 327-328
- [5] Fonte: Rath, "Status of Gasification Demonstration Plants," Proc. 2nd Annu. Fuel Cells Contract Review Mtg., DOE/METC-9090/6112, p. 91.
- [6] Coal Gasification Guidebook: Status, Applications, and Technologies, Electric Power Research Institute, EPRI TR-102034, 1993. 6a: p. 5-28; 2b p. 5-58; 2c: p.5-48.
- [7] Rapporto tecnico IEA: Coal to liquids Gordon R Couch CCC/132 March 2008 Copyright © IEA Clean Coal Centre ISBN 978-92-9029-451-1
- [8] Jager, B.; Espinoza, R., Advances in low-temperature Fischer-Tropsch synthesis, Catal. Today 1995, 23, 17-28
- [9] Rao, V.U.S.; Stiegel, G.J.; Cinquegrane, G.J.; Srivastave, R.D., Iron-based catalysts for slurry-phase Fischer-Tropsch process: Technology review, Fuel Process. Technol. 1992, 30, 83-107
- [10] Chaumette, P.; Courty, Ph.; Kiennemann, A.; Ernst, B., Higher alcohol and paraffin synthesis on cobalt based catalysts: comparison of mechanistic aspects, Top. in Catal. 1995, 2, 117-126.
- [11] Technical Report: Preliminary Screening — Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas December 2003• P.L. Spath and D.C. Dayton NREL/TP-510-34929 National Renewable Energy Laboratory pag 100
- [12] "Coal to liquids and gas" Paper of National Petroleum Council (NPC) U.S.http://www.npc.org/study_topic_papers/18-ttg-coals-to-liquids.pdf
- [13] "Sasol Lurgi Fixed Bed Dry Bottom Fgasification for Fuels and Chemicals" O. Turna atti del convegno 2th International Freiberg Conference on IGCC & Xtl Technologies 8-12 May 2007 Freiberg Germany
- [14] G. Beysel, T. Schueler, The proven cryogenic Air Separation Process adapted to the needs of CCS (IGCC & Oxyfuel) Gasification 10 Conference, Amsterdam, October 6th, 2010 Technologies 2007October 16, 2007San Francisco, CA



- [15] “CO₂ Capture Retrofit Issues IGCC” pp. 30, Technical Discussion- Dan Kubek (Gas Processing Solutions LLC) Chris Higman (Syngas Consultants Ltd) Neville Holt (EPRI) Ron Schoff (EPRI)- Gasification
- [16] Guida di Aspen Plus “Aspen Plus Model of the CO₂ Capture Process by DEPG”
- [17] Patrick J. Robinson and William L. Luyben “Integrated Gasification Combined Cycle Dynamic Model: H₂S Absorption/Stripping, Water-Gas Shift Reactors, and CO₂ Absorption/Stripping” *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 4766–4781
- [18] Carlo Giorgio Visconti a, Luca Lietti , Enrico Tronconi, Pio Forzatti, Roberto Zennaro, Elisabetta Finocchio “Fischer–Tropsch synthesis on a Co/Al₂O₃ catalyst with CO₂ containing syngas” *Applied Catalysis A: General* 355 (2009) 61–68 Elsevier
- [19] Fischer-Tropsch Fuels from Coal and Biomass Thomas G. Kreutz, Eric D. Larson, Guangjian Liu, Robert H. Williams Princeton Environmental Institute Princeton University 25th Annual International Pittsburgh Coal Conference 29 September – 2 October, 2008 Pittsburgh, Pennsylvania, USA”
- [20] “Baseline Technical and Economic Assessment of a Commercial Scale Fischer-Tropsch Liquids Facility” DOE/NETL-2007/1260
- [21] Kohl, A.; Nielsen, R. *Gas purification*, 5th ed.; Gulf Professional Publishing: Houston, TX, 1997 pag 677.
- [22] DYNAMIS CO₂ quality recommendations - Erika de Visser, Ecofys, Chris Hendriks, Ecofys <http://www.sintef.no/Projectweb/dynamis-hypogen/Publications/>
- [23] Ciferno, J.; Newby, R. Carbon Sequestration System Analysis, Technical Note no. 10. May 2006, pp 1-10; National Energy Technology Laboratory, Pittsburgh, PA, <http://www.netl.doe.gov>
- [24] Ø. Borg et al. “Effect of biomass-derived synthesis gas impurity elements on cobalt Fischer–Tropsch catalyst performance including in situ sulphur and nitrogen addition” *Journal of Catalysis* 279 (2011) 163–173 Elsevier
- [25] “Technical and Economic Assessment of Small-Scale Fischer-Tropsch Liquids Facilities” DOE/NETL-2007/1253
- [26] Guangjian Liu, Eric D. Larson, Robert H. Williams, Thomas G. Kreutz, and Xiangbo Guo. Making Fischer-Tropsch Fuels and Electricity from Coal and Biomass: Performance and Cost Analysis *Energy Fuels* 2011, 25, 415–437 Elsevier
- [27] G. Ordorica-Garcia et al. Technoeconomic evaluation of IGCC power plants for CO₂ avoidance *Energy Conversion and Management* 47 (2006) 2250–2259 Elsevier



- [29] “Quality Guidelines for Energy Systems Studies Cost Estimation Methodology for NETL Assessments of Power Plant Performance” DOE/NETL-2010/1455
- [30] Technical and Economic Assessment of Small-Scale Fischer-Tropsch Liquids Facilities DOE/NETL-2007/1253
- [31] Guangjian Liu, Eric D. Larson, Robert H. Williams, Thomas G. Kreutz, and Xiangbo Guo Making Fischer-Tropsch Fuels and Electricity from Coal and Biomass: Performance and Cost Analysis *Energy Fuels*, 25, 415–437, 2011
- [32] G. Ordorica-Garcia et al. Technoeconomic evaluation of IGCC power plants for CO₂ avoidance. *Energy Conversion and Management* 47 (2006) 2250–2259 Elsevier
- [33] M.E. Dry, Chapter 3 Chemical concepts used for engineering purposes, In: Andre Steynberg and Mark Dry, Editor(s), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2004, Volume 152, Fischer-Tropsch Technology, Pages 196-257



Lavori prodotti

Rapporti tecnici prodotti nell'ambito della Ricerca del Sistema Elettrico

Report RdS/2010/ 4 “Analisi dello stato dell’arte attuale delle tecnologie CTL e modellazione di un impianto dimostrativo” Claudia Bassano, Paolo Deiana

Report RdS/2011/282 “Analisi e modellazione di impianti CTL” Claudia Bassano, Paolo Deiana

Convegni

ICHEMIE 11th EUROPEAN GASIFICATION CONFERENCE - Cagliari MAY 2012. Bassano* P. Deiana, N. Verdone, G. Girardi “Modeling of Carbon Capture and Storage Technologies Integration into Coal to Liquids Plants”

IFC 5th International Freiberg Conference on IGCC & XtL Technologies 21 – 24 May 2012, Leipzig, Germany “Modeling and economic evaluation of CCS technologies integrated into coal to liquids plants” Claudia Bassano, Paolo Deiana, Giuseppe Girardi