

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica



STUDIO DELLA CATTURA DI CO₂ IN SISTEMI IGCC AVANZATI MEDIANTE SOLUZIONI ACQUOSE DI AMMONIACA

Relatore: Prof. Antonio GIUFFRIDA

Co-relatore: Ing. Davide BONALUMI

Tesi di Laurea di:

Alessio CIAVATTA Matr. 799616

Anno Accademico 2013-2014

*Ad una persona che è venuta a mancare durante lo sviluppo di questo lavoro,
una persona che mi ha fornito un incredibile supporto morale,
nonostante la distanza fisica, durante tutto il mio ciclo di studi,
incoraggiandomi a dare il meglio di me esame dopo esame
al fine di raggiungere questo traguardo.*

Ringraziamenti

Desidero rivolgere i miei ringraziamenti al Prof. Antonio Giuffrida per la disponibilità dimostrata durante il lavoro e per avermi dato la possibilità di esprimermi al meglio.

Ringrazio l'Ing. Davide Bonalumi per il continuo supporto e i preziosi suggerimenti che mi ha fornito e per avermi aiutato a valorizzare le mie capacità.

Ringrazio inoltre entrambi per avermi fornito un approccio positivo e propositivo verso questo lavoro di tesi, un requisito che credo sia fondamentale per raggiungere gli obiettivi che ci si pone.

Infine ringrazio il Prof. Gianluca Valenti per la cordialità dimostrata e per le discussioni sulla validazione del modello termodinamico.

Indice

SOMMARIO	XI
ABSTRACT.....	XIII
CAPITOLO 1. INTRODUZIONE.....	1
1.1 Utilizzo efficiente delle fonti: carbone.....	2
1.2 Configurazioni IGCC.....	3
1.3 Cattura della CO₂.....	5
1.3.1 Tipologie di CCS	6
1.3.2 Tecniche post-combustione	7
1.3.3 Ammoniaca acquosa: stato dell'arte.....	8
1.4 Obiettivi e presentazione del lavoro.....	9
CAPITOLO 2. DESCRIZIONE DEL MODELLO E DELLA METODOLOGIA: IGCC	13
2.1 Il gassificatore ad aria.....	13
2.2 Il recupero termico dal syngas.....	15
2.3 La depurazione del syngas	17
2.4 L'isola di potenza	17
2.5 La sezione di separazione dell'aria	18
2.6 Schema e prestazioni d'impianto	18
2.7 Metodologia di calcolo.....	20
CAPITOLO 3. DESCRIZIONE DEL MODELLO E DELLA METODOLOGIA: CATTURA	23

3.1	Termodinamica del sistema NH₃-H₂O-CO₂.....	23
3.1.1	Modello termodinamico impiegato.....	24
3.2	Descrizione del problema fisico-chimico	24
3.3	Validazione del modello	26
3.3.1	Confronto con i dati sperimentali relativi a casi di equilibrio liquido-vapore (VLE)	26
3.3.2	Confronto con i dati sperimentali relativi alla speciazione in fase liquida	39
3.4	Impianto di riferimento	41
3.5	Prestazioni di riferimento	42
3.6	Configurazioni	44
CAPITOLO 4. ANALISI PARAMETRICA.....		45
4.1	Assunzioni di calcolo.....	46
4.2	Configurazione assorbitore.....	46
4.2.1	Definizione CO ₂ loading per l'analisi	48
4.2.2	Variazione della posizione del LEAN e del ricircolo.....	48
4.2.3	Configurazione finale	54
4.3	Variazione dei parametri principali	57
4.3.1	Caso chilled.....	59
4.3.2	Caso cooled.....	64
4.4	Impianto semplificato: introduzione lavaggi e stripper	68
4.4.1	Caso chilled.....	72
4.4.2	Caso cooled.....	75
4.5	Conclusioni preliminari.....	78
CAPITOLO 5. DISCUSSIONE RISULTATI FINALI.....		81
5.1	Gli impianti di cattura della CO₂ completi.....	81
5.2	Integrazione tra impianto di cattura e impianto di potenza	86

5.2.1	Gestione dell'H ₂ S	88
5.2.2	Caso chilled-Douglas	89
5.2.3	Caso cooled-Douglas	92
5.3	Il caso dell'impiego di un altro carbone.....	95
5.3.1	Caso chilled-Illinois	96
5.3.2	Caso cooled-Illinois	99
5.4	Risultati finali.....	101
CONCLUSIONI E LAVORI FUTURI.....		107
BIBLIOGRAFIA.....		109
NOMENCLATURA.....		111
ALLEGATO 1-PARAMETRI GENERALI		115
ALLEGATO 2-INDICE DELLE FIGURE.....		117
ALLEGATO 3-INDICE DELLE TABELLE		121

Sommario

L'obiettivo di questa tesi è valutare le prestazioni del processo di cattura dell'anidride carbonica in post-combustione mediante l'utilizzo di soluzioni acquose di ammoniaca. L'interesse per questa tecnologia è motivato da alcuni vantaggi tra cui un ridotto impegno energetico rispetto alle ammine, tecnologia di riferimento per la cattura di CO₂ in post-combustione. Il processo, brevettato da Alstom, prevede l'adozione di condizioni gelide per la soluzione, con una spesa energetica consistente per la refrigerazione. Sono state analizzate pertanto due configurazioni: una chilled, che opera in condizioni gelide, ed una cooled, che opera in condizioni raffreddate. Si è eseguita quindi un'analisi per ottimizzare i parametri di progetto per entrambe le configurazioni, trattando i fumi di un IGCC con gassificazione ad aria, alimentato con un carbone con ridotto tenore di zolfo. Considerando tre diversi target di cattura, è stata svolta un'integrazione termodinamica e chimica, facendo reagire le fughe di NH₃ con l'H₂S separato nell'impianto di potenza per produrre solfato d'ammonio. A tale scopo, si sono svolte alcune simulazioni anche adottando un carbone con più zolfo. Per simulare la sezione di cattura è stato utilizzato il programma commerciale Aspen Plus, integrato con un modello termodinamico pre-validato. Per l'impianto integrato è stato invece utilizzato il programma GS, sviluppato presso il Politecnico di Milano. Lo SPECCA è stato adottato quale principale parametro prestazionale dell'impianto integrato, con valori di circa 2.5 MJ/kgCO₂ nel caso di carbone con meno zolfo, per entrambe le configurazioni chilled e cooled, e valori di circa 2.2 MJ/kgCO₂ nel caso di carbone con più zolfo per la configurazione cooled, la migliore. I diversi valori sono giustificati dal fatto che il caso chilled richiede un importante impegno energetico per la refrigerazione, mentre per il caso cooled si hanno fabbisogni termici maggiori per la rigenerazione e lo stripping di ammoniaca. I risultati finali, con rendimenti netti d'impianto che superano tutti il 40%, mostrano che la tecnologia è energicamente promettente: con le ammine si hanno infatti SPECCA superiori ai 3 MJ/kgCO₂.

Parole chiave: IGCC, anidride carbonica, ammoniaca gelida, ammoniaca raffreddata, rendimento, SPECCA

Abstract

The objective of this thesis is to evaluate the performance of the process of capturing carbon dioxide in post-combustion through the use of aqueous solutions of ammonia. The interest for this technology is motivated by several advantages, including low energy demand compared to the amines, the reference technology for the capture of CO₂ in the post-combustion. The process patented by Alstom considers the adoption of icy conditions for the solution, resulting in significant energy costs for refrigeration. Therefore they were analyzed two different configurations: the first one, chilled, operates in icy conditions; the second one, cooled, operates in cooled conditions. It is so performed an analysis to optimize the design parameters for both configurations, using the smokes of an IGCC with air gasification, fed from a coal with low sulfur. Evaluating three different target capture, it presents a thermodynamics and chemistry integration, by reacting the emissions of ammonia with the H₂S separated in the plant power to produce ammonium sulphate. For this purpose, some simulations were carried out also by adopting a coal with more sulfur. To simulate the capture cross section is used the commercial program Aspen Plus, integrated with a thermodynamic model pre-validated. For the integrated plant was instead used the program GS, developed at the Politecnico di Milano. The SPECCA was adopted as main performance parameter of an integrated plant, with values of about 2.5 MJ/kgCO₂ with a low sulfur coal, for both configurations chilled and cooled, and with values of 2.2 MJ/kgCO₂ for the coal richer in sulfur for the configuration cooled, the best one. The different values are justified by an important consumption for the refrigeration for the chilled configuration, while the cooled configuration has greater heat duty for regeneration and stripping of ammonia. The final results, with net efficiency for all plant exceed 40%, show that the technology is powerfully promising: SPECCA is indeed more than 3 MJ/kgCO₂ for amines.

Keywords: IGCC, carbon dioxide, chilled ammonia, cooled ammonia, efficiency, SPECCA

Capitolo 1. Introduzione

L'energia è sempre stata una necessità imprescindibile nelle sue varie forme per l'uomo, che nel corso della storia ha cercato di sfruttare le risorse che la Terra metteva a sua disposizione in modo sempre più efficiente. Un importante passo in questo senso è stato compiuto nel XIX secolo tramite le due rivoluzioni industriali, dando il via allo sfruttamento delle fonti fossili per la produzione di energia meccanica nelle industrie e per i trasporti. Il secolo successivo è segnato invece dalla forte penetrazione dell'energia elettrica e dallo sfruttamento di nuove fonti per la produzione elettrica, quali il nucleare e le rinnovabili in prospettiva.

Negli ultimi due secoli quindi lo sviluppo umano ha richiesto sempre più energia e nuove fonti di approvvigionamento; solo negli ultimi anni però si è preso coscienza degli effetti che questo sfruttamento ha comportato, e sta tuttora comportando, in termini sia d'impatto ambientale sia di esauribilità delle fonti. Le fonti rinnovabili rappresentano in questo senso la migliore soluzione, soprattutto in prospettiva: ad oggi le tecnologie che le sfruttano difettano però di scarsa economicità, rendimenti scadenti nei confronti degli impianti tradizionali e di una disponibilità aleatoria della fonte.

Il mondo, checché se ne dica, attualmente non può fare a meno delle fonti fossili, a maggior ragione se ci sono in atto in vari Paesi ripensamenti sull'utilizzo dell'energia nucleare. Non si può nemmeno negare tuttavia che l'utilizzo di tali fonti ha influenzato in modo sostanziale l'ecosistema globale: negli ultimi due secoli la concentrazione di anidride carbonica in atmosfera è passata da circa 280 ppmv d'inizio '800 a poco meno 400 ppmv di oggi, con una tendenza in rapida crescita [1]. Questo purtroppo si traduce in un aumento dell'effetto serra, fenomeno naturale che normalmente permette alla Terra di regolare la sua temperatura, ma nelle condizioni attuali sta portando a un surriscaldamento globale, con conseguenti mutazioni climatiche.

La strategia che quindi si prospetta è un uso più efficiente delle fonti disponibili, al fine di consumare meno energia primaria, e la messa in campo di tecnologie che limitino le emissioni di gas serra.

Nello scenario di riduzione delle emissioni presentato da IEA riportato in Figura 1.1 queste soluzioni sono tra quelle considerate, assieme al maggiore utilizzo delle rinnovabili e del nucleare e ad una maggiore efficienza energetica negli utilizzi finali.

Intraprendere questa strada però necessita politiche ambientali che raccolgano il maggior consenso internazionale possibile: i Paesi emergenti come Cina, India e Brasile, che rappresentano una quota importante delle emissioni globali, sono infatti restii ad intraprendere penalizzazioni economiche per ridurle. Una debolezza del protocollo di Kyoto, redatto nel 1997 e ratificato dai Paesi responsabili di almeno il 55% delle emissioni globali, fu infatti quella di non essere in vigore per quelli prima citati e dagli Stati Uniti.

L'Unione Europea nel 2007 si è invece posta degli obiettivi precisi con il "Pacchetto Clima-Energia 20-20-20" che prevede:

- Riduzioni delle emissioni di gas a effetto serra di almeno il 20% rispetto al 1990;
- Una quota del 20% di energie rinnovabili sul totale dei consumi energetici lordi, con un contributo minimo del 10% di biocarburanti al consumo dei combustibili per autotrazione;
- Risparmio dei consumi energetici dell'Unione Europea del 20% rispetto alle proiezioni.

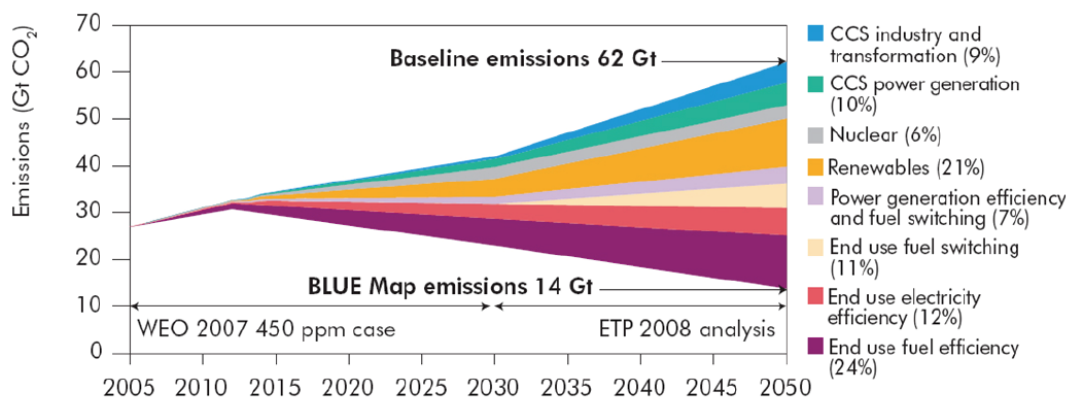


Figura 1.1 Emissioni globali di CO2 [2]

1.1 Utilizzo efficiente delle fonti: carbone

Una delle strategie, come anticipato, è impiegare al meglio le fonti di energia primaria attraverso tecnologie che ne consentano di ottimizzare allo stesso tempo le prestazioni del ciclo di potenza e le emissioni.

Uno dei combustibili fossili più utilizzati per la produzione elettrica è il carbone, un composto in forma solida costituito principalmente da carbonio, ma con percentuali non trascurabili di ossigeno, zolfo, azoto e idrogeno, oltre che tracce di cloro, mercurio e altre sostanze. Contiene poi una certa quantità di umidità e di ceneri non combustibili, sostanze volatili e un residuo solido fisso; la composizione è molto variabile e dipende dal periodo di formazione e dalla zona di estrazione.

Tra i prodotti di combustione ci sono quindi ossidi di zolfo, particelle carboniose incombuste e ceneri che devono essere trattati in apposite sezioni di impianto per rispettare i limiti di emissione. Per contro il carbone è il combustibile con le riserve più abbondanti e più uniformemente distribuite nel mondo, il che significa che il suo costo

è sicuramente più stabile rispetto a petrolio e gas naturale, oltre ad avere costi di approvvigionamento e trasporto inferiori.

Per la produzione di energia elettrica rimane dunque una fonte molto utilizzata, nonostante costi d'impianto superiori e rendimenti di conversione inferiori rispetto al gas naturale.

Al momento la tecnologia più consolidata e conveniente dal punto di vista economico è l'Ultra Super Critical (USC), un ciclo a combustione esterna che produce vapore supercritico da far espandere in turbine multistadio.

In prospettiva invece sembra interessante l'Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC), che permette di avere prestazioni ambientali migliori e ammette l'utilizzo di combustibili di basso pregio, come carboni con tenore di zolfo maggiore, residui di raffineria e biomasse. Il composto di partenza è trasformato in un gas di sintesi (syngas) tramite gassificazione e poi fatto bruciare in una turbina gas; il ciclo a vapore sottoposto, inoltre, è alimentato anche con vapore generato tramite recupero termico del calore di gassificazione. Questo processo garantisce una rimozione efficiente degli inquinanti perché è effettuata a monte della combustione: vengono rimosse totalmente le ceneri e fino al 99% dei composti solforati; da non sottovalutare inoltre è la rimozione molto più agevole del mercurio e altri metalli pesanti. Le emissioni di ossidi di azoto sono comunque contenute controllando la temperatura di combustione.

Se per lo sfruttamento dei residui di raffineria gli IGCC hanno già ottenuto un discreto successo, così non è avvenuto per gli impianti a carbone, che si scontrano con costi d'investimento maggiori e meno certi rispetto alla consolidata tecnologia USC. Tuttavia in prospettiva futura anche di breve-medio termine le minori emissioni potranno risultare determinanti anche economicamente in caso di normative ambientali più stringenti o di una carbon tax. Bisogna inoltre tenere presente che allo stato dell'arte attuale, seppur l'USC abbia un rendimento di poco maggiore, questa tecnologia è ormai giunta ad una maturazione definitiva o quasi, mentre l'IGCC ha consistenti margini di miglioramento delle prestazioni sia delle turbine a gas utilizzate sia dei processi di gassificazione.

1.2 Configurazioni IGCC

Un impianto IGCC tradizionale è composto da tre sezioni:

- Isola di gassificazione: il carbone viene trattato e alimentato nel gassificatore tramite acqua liquida (soluzione ad umido) o tramite azoto o anidride carbonica (soluzione a secco); il gassificatore è di tipo trascinato, può essere a uno o due stadi e produce un syngas che viene raffreddato e depurato dagli inquinanti e dai prodotti indesiderati del processo; tramite il raffreddamento si produce inoltre vapore da sfruttare in turbina;

- Sezione di separazione dell'aria: è composta principalmente dall'Air Separation Unit (ASU), che consente la separazione dell'ossigeno dell'aria, con la purezza richiesta, per soddisfare le necessità del gassificatore; l'azoto separato viene poi inviato nella camera di combustione della turbina a gas o in parte al gassificatore in caso di alimentazione a secco;
- Isola di potenza: si tratta di un ciclo combinato adattato a questo tipo di configurazione, poiché rispetto a uno convenzionale una parte dell'aria all'uscita del compressore viene mandata all'ASU, il combustibile è syngas diluito con azoto invece che gas naturale (questo fattore influenza in modo consistente i parametri di funzionamento della turbina) e il ciclo di recupero ha anche un contributo dal processo di gassificazione.

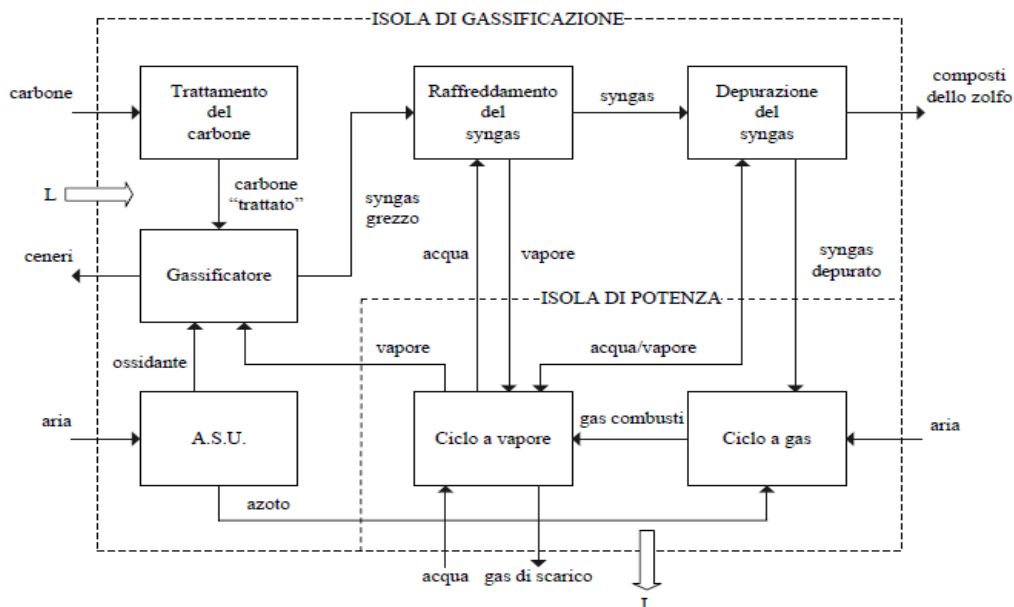


Figura 1.2 Schema IGCC semplificato [3]

Questo schema base di funzionamento è stato nel tempo oggetto di studi con l'obiettivo di migliorare le prestazioni energetiche e ambientali.

Una delle configurazioni che sembra essere promettente è quella sviluppata dalla Mitsubishi Heavy Industries (MHI) [4] che prevede la gassificazione ad aria. Alimentando un gassificatore tradizionale con aria arricchita al 25% di ossigeno, le prestazioni di questo componente diminuirebbero fortemente: la maggior portata di inerte comporta un aumento del calore sensibile e quindi una minore energia chimica associati al syngas; ciò viene espresso mediante il parametro della Cold Gas Efficiency (CGE). La soluzione invece prospettata di un gassificatore a due stadi ad aria consente di avere una CGE inferiore al caso ad ossigeno, ma in misura limitata. Inoltre la taglia dell'ASU, che nel caso ad ossigeno consuma circa il 10% della potenza lorda, viene ridotta fortemente al punto di garantire solamente l'azoto necessario

all'alimentazione del carbone e quindi un leggero arricchimento dell'aria. Un ulteriore vantaggio è l'assenza della compressione dell'azoto da usare come diluente nel combustore, essendo il syngas già diluito; tuttavia aumenta la dimensione dell'air booster.

Tutti questi fattori portano l'impianto ad aria ad avere una potenza lorda inferiore a quella ad ossigeno, ma una potenza netta superiore a causa del ridotto consumo degli ausiliari; ciò si traduce quindi in un rendimento migliore di oltre un punto percentuale.

Per i motivi elencati l'impianto IGCC con gassificazione ad aria sarà quello preso in considerazione in questo lavoro.

1.3 Cattura della CO₂

Un'altra strategia per limitare le emissioni globali di gas serra presentata nello scenario 450 di Figura 1.1 è la Carbon Capture and Storage (CCS), ovvero la cattura e lo stoccaggio dell'anidride carbonica.

Si tratta di un processo che si applica agli impianti di produzione di potenza che operano con fonti fossili e che comporta inevitabilmente una penalizzazione di rendimento rispetto all'analoga tecnologia operante senza la cattura: si aggiungono all'impianto nuovi componenti, come dei compressori, che sono portatori di irreversibilità. Considerando inoltre tali aggiunte e l'aumento della complessità del sistema si traducono in maggiori costi d'investimento e operativi, se ne deduce che il Cost of Electricity (COE) [€/MWh_{el}] è oggetto di un duplice fattore di aumento. Per questo motivo la loro diffusione commerciale è attualmente frenata, anche se il loro sviluppo continua ed esistono già impianti di prova funzionanti.

Tra le tecniche di stoccaggio della CO₂ sono evidentemente più convenienti quelle che, piuttosto che operare un semplice confinamento, si prestano ad un possibile utilizzo.

Sono fondamentalmente due:

- Enhanced Oil & Gas Recovery (EOR ed EGR): si tratta di una tecnica sviluppata principalmente negli Stati Uniti che prevede di iniettare l'anidride carbonica in pozzi operativi di petrolio o gas per aumentarne la produttività tramite pressurizzazione; nel caso del petrolio c'è da considerare anche un effetto di riduzione della viscosità del greggio, favorendo il desorbimento dai pori del terreno;
- Enhanced Coal Bed Methane (ECBM): consiste nell'iniezione di anidride carbonica in giacimenti esauriti di carbone e sfrutta l'affinità del carbone ad adsorbire la CO₂ che fissandosi nei pori favorisce la liberazione di metano, meno affine al carbone.

Queste tecniche di utilizzo necessitano che la CO₂ venga fornita ad una purezza molto elevata e allo stato liquido per consentire il trasporto attraverso pipelines dall'impianto di cattura. Essendo il punto critico della CO₂ a 31 °C e a 73.77 bar, ciò

comporta che a temperatura ambiente la pressione deve essere sensibilmente superiore a quella critica. Queste caratteristiche sono indipendenti dalla metodologia di cattura e rappresentano in ogni caso una spesa energetica di compressione non trascurabile.

La tecnologia EOR è già significativamente applicata, soprattutto negli Stati Uniti. Secondo Alstom [5] infatti, solo negli USA con i progetti EOR si iniettano 600 milioni di tonnellate di CO₂ al giorno per una produzione di 245000 barili di greggio al giorno.

1.3.1 Tipologie di CCS

Le tecniche di cattura sono raggruppabili in tre famiglie:

- **Post-combustione:** l'anidride carbonica viene separata dai fumi prodotti da una centrale convenzionale; in questo caso non sono necessarie modifiche all'impianto di potenza ma la sezione di cattura viene aggiunta ad essa e rappresenta quindi la soluzione più versatile. La cattura avviene mediante un assorbimento chimico in quanto la pressione parziale della CO₂ nei gas combustibili è limitata: la pressione totale è circa atmosferica e la concentrazione di CO₂ è inferiore al 15%. La rigenerazione del solvente è molto dispendiosa energeticamente, quindi può essere conveniente effettuare un ricircolo dei gas combustibili in modo da aumentare la concentrazione di anidride carbonica nei fumi e da ridurre la portata dei fumi da trattare.
- **Pre-combustione:** il combustibile è sottoposto ad un processo chimico per produrre un syngas ricco di idrogeno e anidride carbonica, separata mediante un solvente di tipo fisico. Lo scopo è quindi produrre un combustibile decarbonizzato, ottenuto riallocando il potere calorifico di quello di partenza; utilizzare un combustibile del genere in una turbina a gas impone però degli accorgimenti in fase di combustione e quindi nei parametri di funzionamento, con una penalizzazione del rendimento. Questa metodologia di cattura risulta perciò più promettente nel campo della produzione di idrogeno rispetto alla produzione elettrica: l'impianto rimane in gran parte inalterato e il costo della CO₂ evitata è di conseguenza molto più competitivo.
- **Ossi-combustione:** il combustibile viene ossidato con ossigeno puro completamente, quindi i prodotti di combustione sono principalmente acqua e anidride carbonica, facilmente separabili. Questa soluzione prevede pertanto l'utilizzo di una ASU per produrre l'ossigeno puro necessario e deve essere tanto più efficiente tanto minore è la richiesta di incondensabili nella CO₂ destinata allo stoccaggio e a successivi utilizzi. L'applicazione è riservata principalmente a cicli a combustione esterna che presentano modifiche d'impianto contenute e relativamente poco costose.

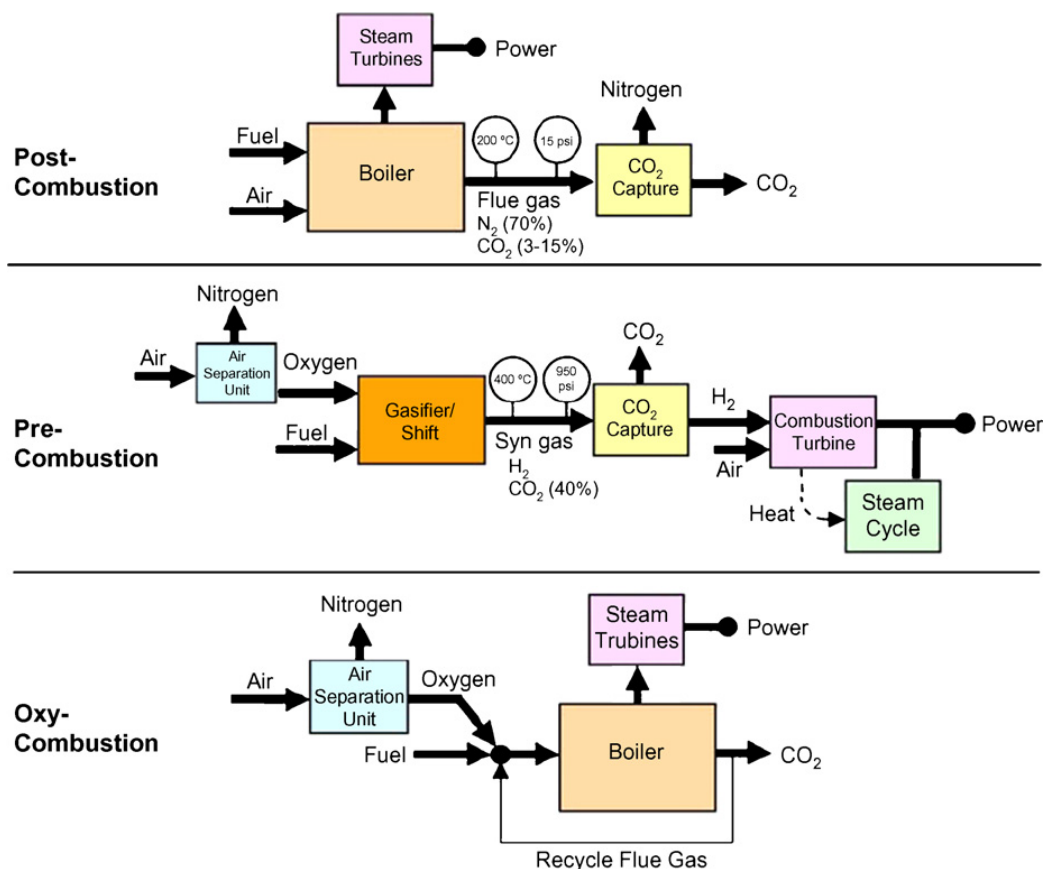


Figura 1.3 Diagramma a blocchi dei sistemi di cattura [6]

1.3.2 Tecniche post-combustione

Questo lavoro si focalizza sull'uso di tale tipologia di cattura e s'illustrano quindi brevemente i processi appartenenti a questa famiglia.

Ammine

È la tecnologia di riferimento per le tecniche di post-combustione, quella che si trova allo stadio più avanzato in termini di realizzazione. Utilizza solitamente la MonoEtanolAmmine (MEA), un solvente che reagisce chimicamente con la CO₂ assorbendola e che a basse pressioni parziali consente una maggior quantità di CO₂ catturata a parità di volume di solvente impiegato. Il solvente viene rigenerato con l'apporto di calore, fornito tramite spillamento di vapore proveniente da una turbina a bassa pressione, quindi la penalizzazione in termini di potenza prodotta e di rendimento d'impianto è consistente. Uno svantaggio di questa soluzione è la degradazione del solvente in presenza di ossigeno, che ne comporta un continuo reintegro e conseguentemente un aumento dell'energia di pompaggio e una sensibile crescita dei costi.

Inoltre gli ossidi di azoto che possono essere presenti nei fumi danno luogo a reazione con le ammine formando dei composti che hanno effetti cancerogeni, le nitrosammine.

Ammoniaca Acquosa

Si tratta di una soluzione meno matura rispetto a quella delle ammine che prevede l'assorbimento della CO₂ tramite una soluzione acquosa di ammoniaca. Operando in condizioni gelide, tra gli 0 °C e i 10 °C, avviene la precipitazione di un sale, l'ammonio bicarbonato (NH₄HCO₃), che rimuovendo la CO₂ presente in soluzione acquosa aumenta l'efficienza dell'assorbimento. La rigenerazione di questo sale richiede meno energia rispetto alle ammine, quindi è possibile evitare lo spillamento di una consistente quantità di vapore destinata alla produzione di potenza. A differenza delle ammine, non ci sono interazioni del solvente con l'ossigeno, non c'è degradazione e non si formano composti cancerogeni. D'altro canto però bisogna evitare fughe di ammoniaca in ambiente e nel prodotto finale e questo comporta la presenza di lavaggi, e quindi anche consumi energetici, per i gas in uscita sia dall'assorbitore che dal rigeneratore. Un ulteriore punto a sfavore è il consumo energetico della sezione frigorifera, tutt'altro che di poco conto, necessario per operare in condizioni gelide.

Membrane polimeriche

È una soluzione anch'essa poco matura che consente la separazione di un gas con una certa selettività rispetto al flusso principale. La selettività è dovuta alla differente solubilità dei composti presenti rispetto al materiale della membrana, con la quale il gas entra in soluzione e fluisce poi per diffusione attraverso di essa. L'attività di ricerca è mirata ad aumentare le temperature operative, attualmente intorno ai 100 °C, e minimizzare le superfici per ridurre i costi, cercando di mantenere al contempo una buona selettività.

1.3.3 Ammoniaca acquosa: stato dell'arte

L'utilizzo della tecnologia Chilled Ammonia Process (CAP) è relativamente recente, come del resto tutte quelle CCS, ma è comunque ad un buon livello di sviluppo.

Una delle società che ha già costruito impianti dimostrativi funzionanti è l'Alstom Power. Nella Figura 1.4 è riportato lo schema d'impianto semplificato da loro elaborato che è stato preso come riferimento di base in questo lavoro. I motivi d'interesse dichiarati [7] per il CAP sono vari:

- Una cattura energeticamente efficiente;
- Può utilizzare condizioni ambiente più fredde per ridurre la spesa energetica;
- Alta purezza della CO₂, maggiore del 99,5% in volume;
- Elevate pressioni di rigenerazione che riducono la spesa energetica di compressione;
- Tollera ossigeno e altre impurità nei gas da trattare;

- Il solvente è stabile chimicamente e non si degrada;
- Bassi costi dei reagenti;
- Possibile valore economico dei sottoprodotti (solfato d'ammonio).

Attualmente i test delle prestazioni degli impianti pilota hanno dato esito positivo e si stanno progettando impianti di grande taglia, per arrivare a delle soluzioni commerciali dal 2020. Un esempio è il Technology Centre Mongstad (TCM), un impianto della Alstom in Norvegia [8]. Ha un'efficienza di cattura dell'85%, corrispondenti a 80000 tonnellate l'anno, elaborando i fumi di una centrale cogenerativa a ciclo combinato e dei residui di raffineria da cracking. I risultati ottenuti hanno confermato l'alta purezza della CO₂ prodotta, una cattura compresa tra il 75% e il 95% a seconda della portata dei fumi elaborata ed emissioni molto basse di ammoniacca.

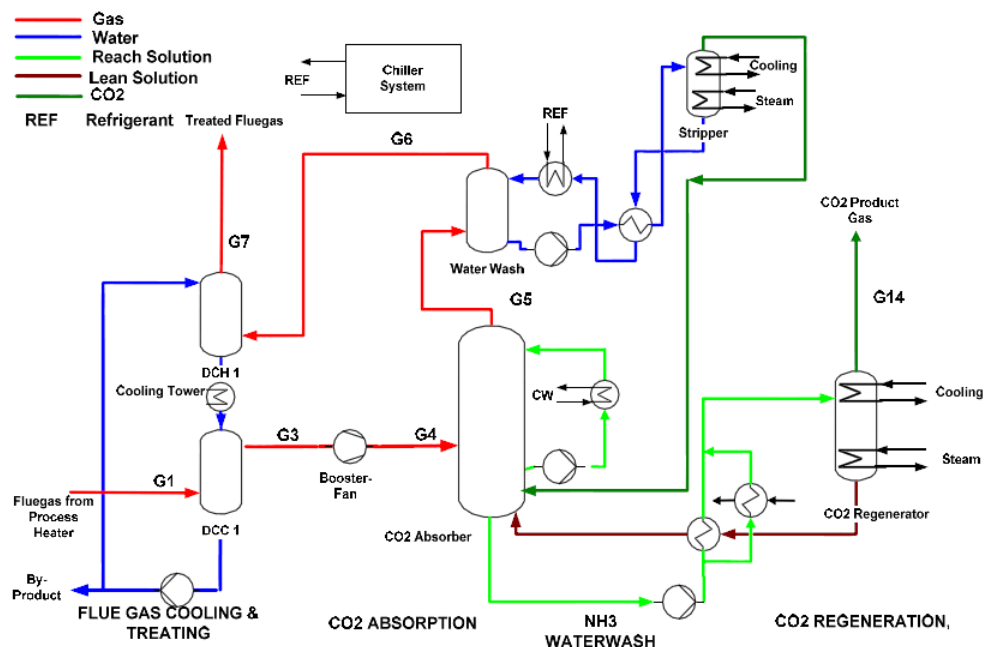


Figura 1.4 Schema d'impianto semplificato Alstom [5]

1.4 Obiettivi e presentazione del lavoro

Il presente lavoro si occupa dell'integrazione di un impianto IGCC ad aria con una sezione di cattura post-combustione ad ammoniacca acquosa.

Come anticipato, l'IGCC rappresenta infatti una soluzione che permette di sfruttare il carbone, anche di qualità scadente, con un miglior impatto ambientale rispetto alle tecnologie di riferimento e la più promettente sotto gli altri punti di vista in

prospettiva futura; inoltre il caso ad aria considerato sembra essere ancora più incoraggiante come efficienza di conversione.

Abbinare una tecnologia di cattura della CO₂ permette quindi di esaltare ancora di più le qualità dell'IGCC e la scelta dell'ammoniaca acquosa è una possibilità attraente: la spesa energetica per la rigenerazione, inferiore rispetto alla MEA, è un importante punto a favore. Una cattura pre-combustione prevede infatti un co-sequestro di CO₂ e H₂S, entrambi rigenerati attraverso MEA; se le modifiche all'isola di gassificazione sono di poco conto, non si può dire altrettanto per l'isola di potenza che deve gestire un combustibile con un 90% circa di idrogeno e quindi comporta adattamenti e cali di prestazioni della turbina. Nel caso a post-combustione l'impianto di potenza rimane invece sostanzialmente inalterato, anzi avendo a disposizione un flusso di CO₂ ad elevata purezza in pressione, si può utilizzare al posto dell'azoto per caricare il carbone nel gassificatore, eliminando l'ASU.

Una cattura ad ossi-combustione è invece prevedibilmente scartata: il vantaggio di questa soluzione sarebbe la separazione della CO₂ facendo condensare l'acqua, essendo questi gli unici composti presenti nei fumi derivanti una combustione completa in ossigeno; il syngas dell'impianto considerato è composto però per oltre il 50% da azoto, che rimarrebbe nei gas combustibili insieme alla CO₂ impedendo una agevole separazione.

L'elaborato si articola quindi nei seguenti capitoli, il cui contenuto è sintetizzato brevemente qui di seguito:

- **Capitolo 1 Introduzione:** si presenta lo scopo del lavoro, mostrando brevemente la tecnologia IGCC e i sistemi CCS, soffermandosi su quelli con cattura post-combustione;
- **Capitolo 2 Descrizione del modello e della metodologia: IGCC:** verranno presentati il funzionamento e le prestazioni dell'impianto IGCC considerato, illustrando la letteratura a riguardo e si introdurrà il modello utilizzato per le simulazioni finali; si descriveranno poi i diversi tipi di carbone scelti nel presente lavoro;
- **Capitolo 3 Descrizione del modello e della metodologia: cattura:** si procederà alla presentazione della termodinamica del sistema ternario considerato e alla validazione del modello termodinamico utilizzato per le simulazioni, attraverso dei confronti con dati sperimentali forniti in letteratura; nella seconda parte del capitolo si presenteranno lo schema d'impianto della sezione di cattura e le due configurazioni impiantistiche sulle quali verrà impostato il lavoro,
- **Capitolo 4 Analisi parametrica:** verranno definiti i parametri che influenzano le prestazioni della sezione di cattura e si svolgerà un'analisi, parallela per entrambe le configurazioni analizzate, in modo da determinare i parametri ottimali per ogni target di cattura considerato; l'analisi sarà divisa in più passaggi durante i quali si illustreranno il funzionamento dei componenti della sezione di cattura e la loro incidenza sui consumi energetici complessivi;

- **Capitolo 5 Discussione risultati finali:** in questo capitolo si presenteranno gli impianti completi, spiegando come è stata eseguita l'integrazione termodinamica e chimica tra l'impianto IGCC ad aria e la sezione di cattura; si svolgeranno quindi le simulazioni di tali impianti per entrambe le configurazioni e per entrambi i carboni considerati e se ne confronteranno le prestazioni per verificare la presenza soluzioni interessanti;
- **Conclusioni finali e lavori futuri:** verranno esposte le conclusioni del presente lavoro e i possibili sviluppi meritevoli di interesse.

Capitolo 2. Descrizione del modello e della metodologia: IGCC

In questo capitolo si presenta l'impianto IGCC di riferimento considerato, descrivendone il funzionamento e le prestazioni, illustrando la letteratura a riguardo e spiegando con quale modello sono stati ottenuti i risultati finali del presente lavoro. La parte finale del capitolo è dedicata infine alla possibilità di utilizzare diversi tipi di carbone e ciò che comporta una scelta di questo tipo.

2.1 Il gassificatore ad aria

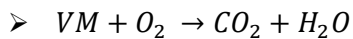
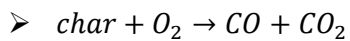
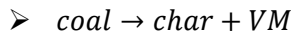
Il primo passo è illustrare il funzionamento del gassificatore alimentato ad aria, il componente distintivo dell'impianto IGCC oggetto di studio.

Generalmente per gli IGCC si utilizza un gassificatore a flusso trascinato. Questa configurazione permette di raggiungere temperature molto elevate, consentendo il cracking termico degli idrocarburi e quindi una conversione del carbone molto efficiente; la maggior parte delle ceneri fondono e possono essere raccolte sul fondo del sistema sotto forma di slag (agglomerato di ceneri vetrificate). Alte temperature comportano però anche un maggior peso del contributo sensibile nel syngas e quindi la CGE è inferiore rispetto ad altri tipi di gassificatori. Il combustibile deve inoltre essere trattato e macinato molto finemente (deve avere dimensioni minori di 0,1 mm). Le principali qualità che spingono ad utilizzare questo tipo di gassificatore per gli IGCC sono i ridotti tempi di residenza e l'elevata compattezza e semplicità costruttiva, consentendo all'impianto di avere a disposizione la quantità di syngas necessaria ad una buona potenzialità.

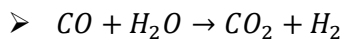
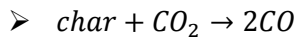
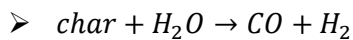
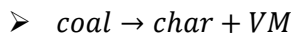
Il sistema di alimentazione del combustibile avviene a secco tramite lock-hoppers, un sistema con una camera pressurizzata con un inerte, azoto o anidride carbonica, posta alternativamente in comunicazione con il gassificatore; prevede quindi una spesa di compressione e una certa complessità impiantistica.

La configurazione a due stadi considerata in questo lavoro, rappresentata in Figura 2.1, modifica le reazioni e la termodinamica del processo, comportando variazioni prestazionali del gassificatore. I reagenti vengono alimentati nella parte bassa del reattore (primo stadio) dove avviene un processo di combustione, con modesto eccesso d'aria, i prodotti della quale subiscono un processo di riduzione nella parte superiore (secondo stadio).

Nel primo stadio hanno luogo le seguenti reazioni:



Nel secondo stadio si verificano poi le seguenti reazioni di riduzione:



Lo schema del gassificatore viene presentato in Figura 2.1.

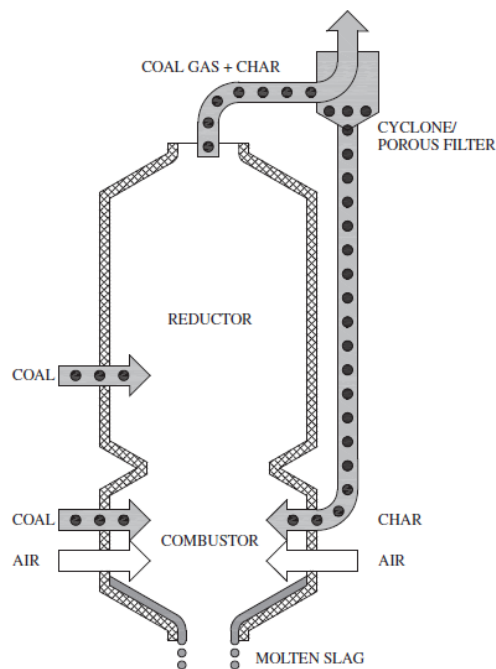


Figura 2.1 Schema di un gassificatore a doppio stadio [4]

Nella zona di combustione il carbone polverizzato viene quindi alimentato tramite lock-hoppers mentre l'aria proviene dal compressore dell'impianto turbogas; si riescono così a raggiungere alte temperature (circa 1900 °C) che consentono anche la rimozione delle ceneri sotto forma di slag in fondo al reattore. Le reazioni in questione sono tutte evidentemente esotermiche e tra i prodotti in questione ci sono vapore, anidride carbonica, monossido di carbonio, char (un composto carbonioso solido che indica la frazione di carbone non gassificata) e altri composti volatili (VM, ovvero Volatile Matter). I prodotti del primo stadio, ad eccezione dello slag, raggiungono

quindi la zona di riduzione ai quali si aggiunge dell'altro carbone; le equazioni 2.5 e 2.6 sono endotermiche e provocano una forte riduzione di temperatura sul syngas, detta quench chimico, di circa 700 °C [4]. A tali temperature la quantità di char aumenta considerevolmente e si adopera quindi un ciclone sui prodotti in uscita che, ricircolando il char nel primo stadio, consente di avere efficienze di conversione del carbone molto elevate. L'apporto di calore necessario alle reazioni di riduzione viene fornito utilizzando nella zona di combustione un alto rapporto tra la quantità di aria e quella di carbone, considerata la presenza anche del char ricircolato. La reazione 2.7 è invece quella di Water Gas Shift (WGS) ed è leggermente esotermica: questa reazione, aldilà della tipologia di gassificazione, regola la composizione finale del syngas unicamente a seconda della temperatura in uscita dei prodotti finali.

Le perdite termiche dal sistema, seppur contenute se confrontate al calore messo in gioco da tali reazioni, influenzano in modo sensibile le prestazioni finali del gassificatore; si cerca quindi di minimizzarle rivestendo il reattore con una parete membranata raffreddata ad acqua.

Questo tipo di gassificatore consente di avere una CGE di circa il 77% [4], paragonabile a quella di un tradizionale impianto ad ossigeno, con il vantaggio di richiedere una quantità complessiva di ossigeno minore nonostante il flusso ossidante sia aria. Una temperatura del syngas più bassa in uscita dal sistema (circa 1200 °C) tuttavia diminuisce la quantità di calore sensibile recuperabile nei sistemi di recupero termico.

2.2 Il recupero termico dal syngas

In un IGCC con gassificazione ad aria la temperatura di uscita del syngas dal reattore si aggira intorno ai 1200 °C. Conoscendo la destinazione finale del syngas, ovvero il combustore di una turbina a gas, la soluzione di inviargli direttamente il flusso dal gassificatore sarebbe la più conveniente dal punto di vista termodinamico: considerando fissata la temperatura massima del ciclo a gas, che è quella che ne influenza fortemente le prestazioni, occorrerebbe una portata di syngas inferiore. Inoltre l'impianto risulterebbe molto più semplificato ed economico. Questa soluzione però non è fondamentalmente applicabile:

- Le parti dell'impianto sottoposte a temperature molto elevate e quindi l'utilizzo di materiali adatti a sopportare tali temperature aumenterebbero in modo consistente e ciò farebbe salire i costi d'impianto;
- Uno dei punti forti dell'IGCC è la rimozione degli inquinanti (H₂S, COS, HCN, NH₃, ecc.) prima della combustione e queste operazioni, in base alla tecnologia corrente, richiedono temperature notevolmente più basse rispetto a quelle di uscita dal gassificatore.

Riguardo al secondo problema è stata studiata una configurazione di Hot Gas Clean Up (HGCU), ovvero di trattamento gas ad una temperatura di circa 550 °C che renderebbe

comunque necessario un raffreddamento del syngas; si tratta ad ogni modo di una soluzione non ancora commerciale.

Si rende pertanto necessario un recupero di calore che abbassando la temperatura del syngas prevede la produzione di vapore, a diverse pressioni, che viene poi inviato ed espanso nella turbina a vapore dell'isola di potenza; questa parte d'impianto ha quindi notevole importanza in quanto l'efficienza di scambio termico influenza in maniera significativa le prestazioni d'impianto.

La soluzione prospettata nel presente lavoro, illustrata nella Figura 2.2 è quella di utilizzare dei syngas coolers.

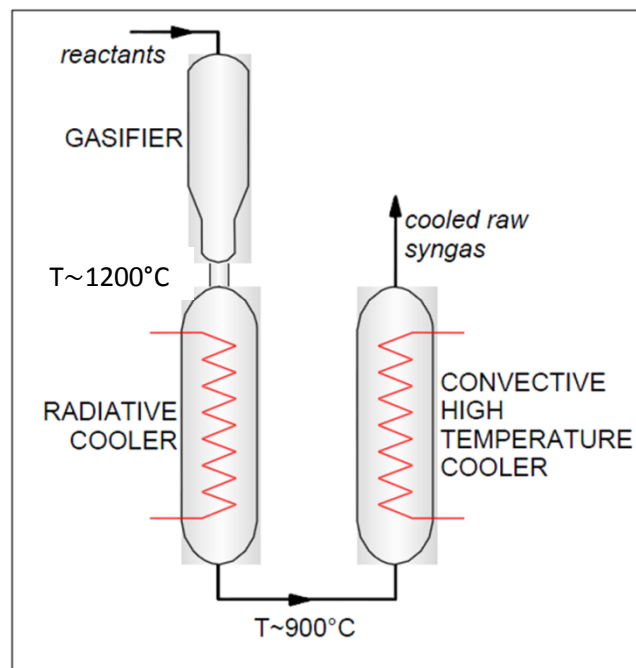


Figura 2.2 Syngas cooler radiativo e convettivo

Il raffreddamento avviene in un primo stadio con uno scambiatore radiativo fino ad una temperatura di circa 900 °C. Questo valore segna infatti la temperatura alla quale si liquefanno le ceneri volanti (*fly ash*) e i residui carboniosi della gassificazione che danneggerebbero i banchi di uno scambiatore convettivo. È quindi necessario un ciclone che separi questi composti che attraverso dei *lock-hoppers* sono riciclati nella zona di combustione del gassificatore. Il syngas così depurato viene raffreddato in uno scambiatore convettivo fino ad una temperatura di 350-400 °C. Entrambi gli scambiatori producono vapore ad alta pressione, quindi il recupero termico risulta efficiente; lo svantaggio consiste nei costi di investimento elevati.

2.3 La depurazione del syngas

Una volta raffreddato, il syngas è pronto per essere “depurato”: le sostanze rimosse sono differenti e, essendoci delle reazioni chimiche in gioco, ognuna di queste richiede una sua temperatura di processo ottimale. Si adoperano quindi degli scambiatori che permettono di andare incontro a queste esigenze cercando di ridurre al minimo le irreversibilità.

Questa sezione d’impianto si può dividere pertanto in tre parti:

- Lavaggio: all’uscita dai syngas coolers avviene un raffreddamento fino a circa 170 °C dove uno scrubber ha il compito di eliminare eventuali ceneri residue, che darebbero problemi durante la combustione, e i composti solubili in acqua come NH₃ e HCN;
- Idrolizzazione COS: il solfuro di carbonile è un composto che si forma durante la gassificazione, poco affine ai solventi utilizzati per il trattamento dei gas acidi; pertanto è necessario idrolizzarlo in letti catalitici a 180 °C circa per ottenere H₂S da rimuovere successivamente, secondo la reazione seguente:



- Rimozione dei gas acidi: il syngas, raffreddato ulteriormente fino a 30-35 °C circa, entra in una sezione di Acid Gas Removal (AGR) dove l’H₂S viene assorbito, nel caso dell’impianto considerato, tramite un solvente MDEA (MetilDiEtanoloAmmine) di tipo chimico; la rigenerazione del solvente comporta uno spillamento di vapore dal ciclo a recupero, e conseguentemente una piccola penalizzazione nelle prestazioni, proporzionale alla quantità di zolfo nel carbone da gassificare; l’H₂S separato può essere poi processato in una sistema Claus-SCOT (Shell Claus Offgas Treatment) che permette la produzione di zolfo solido senza emissione di ossidi di zolfo.

2.4 L’isola di potenza

La turbina a gas di un impianto IGCC è adattata rispetto ad una convenzionale a causa del diverso combustibile impiegato. Il potere calorifico del syngas è mediamente sui 5 MJ/kg quindi circa un decimo di quello del gas naturale: per fornire lo stesso apporto termico è pertanto necessaria una portata di combustibile dieci volte maggiore. Si pone quindi un problema di corretto matching fluidodinamico tra turbina e compressore, ovvero per mantenere costante la portata ridotta all’ingresso della turbina il compressore rischierebbe lo stallo ed è quindi necessario chiudere parzialmente le VIGV (Variable Inlet Guide Vanes); nel caso di gassificazione ad aria però una parte della portata d’aria elaborata dal compressore viene inviata al gassificatore e quindi le VIGV sono meno chiuse rispetto al caso di gassificazione ad ossigeno, consentendo al compressore di lavorare in condizioni quasi nominali e lasciando invariata la geometria della turbina.

Rispetto al combustore di gas naturale inoltre, l'alta percentuale d'idrogeno presente nel combustibile syngas non permette l'adozione di un combustore premiscelato e si rende necessaria la presenza di un diluente che limiti la formazione di ossidi di azoto; nel caso considerato tanto azoto è già presente nel syngas e non servono ulteriori aggiunte né di azoto né di acqua calda o vapore per la saturazione.

Infine rispetto ad una turbina a gas naturale i gas combusti sono più ricchi di umidità e anidride carbonica, molecole triatomiche che aumentano i coefficienti di scambio sulla palettatura, e possono contenere contaminanti dannosi per i rivestimenti delle pale; pertanto la TIT (Turbine Inlet Temperature) viene limitata e le prestazioni del ciclo diminuiscono.

Per quanto riguarda il ciclo a vapore a recupero, l'impianto considerato opera a due livelli (130 e 36 bar) con risurriscaldamento; rispetto ad un HRSG tradizionale si aggiungono i flussi di vapore ad alta e media pressione provenienti dal recupero termico e dalle pareti membranate del gassificatore, mentre è previsto uno spillamento di vapore previsto per l'AGR. Nel primo caso l'acqua che opera il recupero termico viene spillata dai corpi cilindrici alla corrispondente pressione, mentre l'acqua di ritorno dalla rigenerazione del solvente MDEA viene inviata direttamente al degasatore. La temperatura di uscita dei fumi viene fissata non inferiore ai 115 °C per evitare le condense acide, un valore superiore rispetto ai cicli combinati tradizionali.

2.5 La sezione di separazione dell'aria

L'ultima parte dell'impianto considerata è l'ASU, che in questa configurazione viene utilizzato per la produzione dell'azoto necessario ai lock-hoppers, per arricchire un poco l'aria destinata al gassificatore. Rispetto al caso del gassificatore ad ossigeno, la quantità di O₂ prodotto è tale da arricchire al 25% l'ossigeno nell'agente gassificante. Nel caso di abbinamento con una soluzione CCS, è possibile alimentare i lock-hoppers con parte della CO₂ catturata: si elimina quindi l'ASU accettando l'utilizzo nel gassificatore di aria con contenuto standard di O₂ (21%).

2.6 Schema e prestazioni d'impianto

Si presenta quindi lo schema d'impianto complessivo nella Figura 2.3, dove sono integrate tutte le sezioni appena descritte.

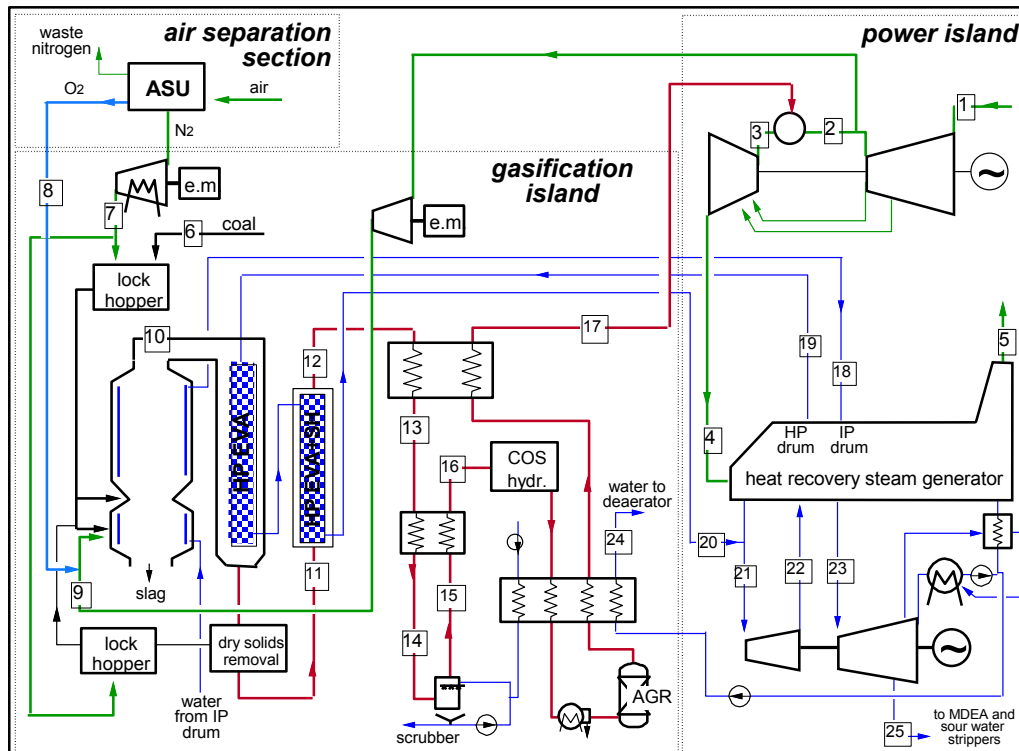


Figura 2.3 Schema d'impianto per un IGCC con gassificazione ad aria [4]

Nella Figura 2.4 si illustra invece il diagramma di Sankey, riassuntivo dell'analisi di primo principio sviluppata in [4]. Una CGE moderata viene compensata da un maggior recupero termico che alimenta il ciclo a recupero e da un consumo contenuto degli ausiliari, ottenendo pertanto, essendo l'analisi fatta a parità di input energetico di combustibile, un rendimento di poco superiore ai sistemi IGCC con gassificazione ad ossigeno. Numericamente le prestazioni generali sono riassumibili nella Tabella 2.1.

Tabella 2.1 Prestazioni IGCC ad aria

Potenza elettrica lorda, MW_{el}	1069.8
Ausiliari, MW_{el}	101.8
Potenza elettrica netta, MW_{el}	968.1
Input termico, MW_{th}	1979.4
CGE (%)	74.88
Efficienza LHV elettrica lorda (%)	54.05
Efficienza LHV elettrica netta (%)	48.91

I risultati si riferiscono all'utilizzo di un carbone a basso tenore di zolfo (minore dell'1% in massa) e sono stati ricavati con il programma di simulazione GS, richiamato in seguito.

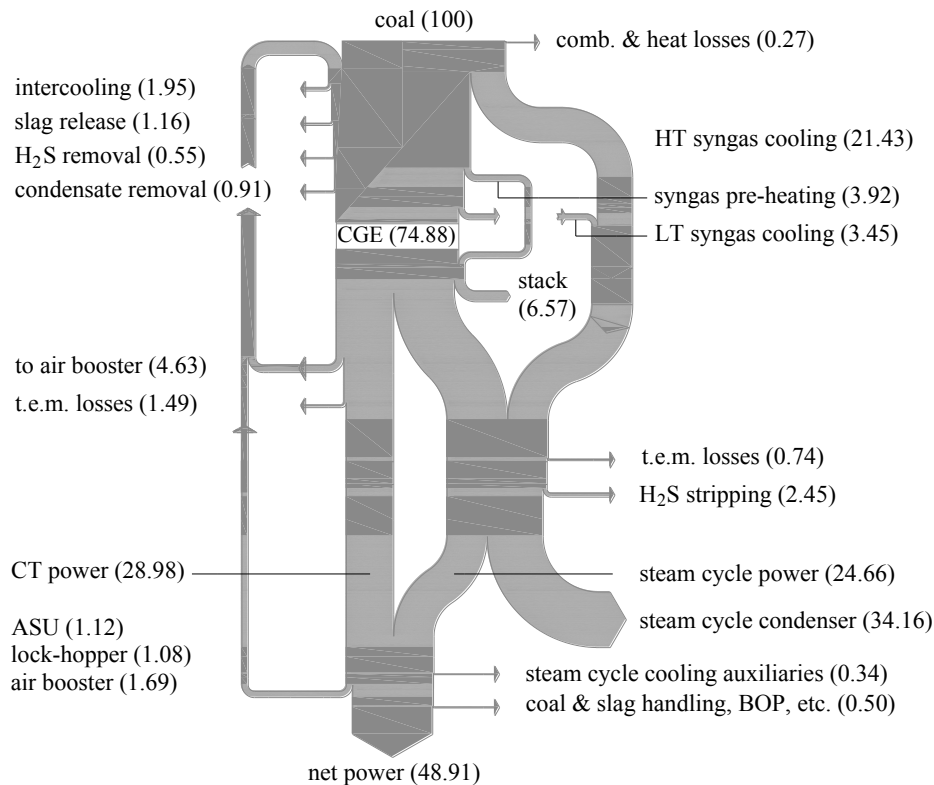


Figura 2.4 Diagramma Sankey di un IGCC ad aria

2.7 Metodologia di calcolo

Dopo aver descritto il funzionamento e le prestazioni dell'impianto, nel presente paragrafo si riportano il funzionamento del programma di simulazione utilizzato e le assunzioni considerate nello svolgimento del lavoro.

Per le simulazioni dell'impianto IGCC (isola di gassificazione e di potenza) è stato utilizzato il programma GS (Gas-Steam Cycle Simulation Code), sviluppato presso il Politecnico di Milano per la simulazione delle prestazioni termodinamiche di cicli di potenza (a vapore, a gas, combinati, eccetera). La sua caratteristica modulare consente di agire su componenti mirati, permettendo all'utente la modellizzazione di una grande quantità di configurazioni impiantistiche.

I componenti base di GS sono:

- Pompa
- Compressore
- Combustore
- Turbina a Gas (modello 0D)
- Scambiatore di calore
- Miscelatore
- Separatore
- HRSG
- ASU
- Albero
- Saturatore
- Convertitore chimico
- Celle a combustibile a ossidi solidi (SOFC)
- Compressore interrefrigerato
- Ciclo a vapore
- Turbina a gas (model 1D)
- Celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC)
- Membrane WGS ad idrogeno
- Scambiatore di calore multiflusso
- Sezione di separazione dell'ossigeno (modello avanzato)
- Compressore/espansore di vapore
- Celle a combustibile PEM

Una volta assemblati tra loro i componenti della configurazione impiantistica prescelta, il programma risolve in modo iterativo un sistema di equazioni, che comprendono bilanci di massa, di energia e correlazioni particolari a seconda del componente; essendo equazioni non lineari complesse, il programma usa il metodo di calcolo del punto fisso. Le incognite del sistema che vengono poi restituite sono le condizioni termodinamiche dei flussi che entrano o escono dai vari componenti. Per informazioni più approfondite sul programma di simulazione, si rimanda all'apposita guida [9].

Nel presente paragrafo si riportano le composizioni dei carboni utilizzati nel lavoro: un carbone "Douglas Premium" usato come combustibile di riferimento; un carbone "Illinois#6" che ha un tenore di zolfo più alto.

Tabella 2.2 Caratteristiche energetiche e composizione elementare dei carboni

	DOUGLAS	ILLINOIS
Potere calorifico superiore, MJ/kg	26,190	26,143
Potere calorifico inferiore, MJ/kg	25,170	24,826
elemento	frazione massica	
C	66,52%	61,27%
H	3,78%	4,69%
N	1,56%	1,10%
O	5,45%	8,83%
S	0,52%	3,41%
Umidità	8,01%	12,00%
Ceneri	14,16%	8,70%

La scelta di considerare un secondo carbone è motivata dal fatto che, seppur il carbone Illinois#6 comporterà prestazioni più scadenti in un tradizionale impianto IGCC, nel caso di integrazione con un sistema di cattura post-combustione ad ammoniacca acquosa le prestazioni potrebbero cambiare. Uno degli svantaggi di questo sistema di cattura sono infatti le fughe di ammoniacca, che devono essere gestite con appositi lavaggi e sistemi di recupero che comportano consumi elettrici e termici rilevanti. Si è pensato quindi di utilizzare una parte di queste fughe, facendole reagire con l'H₂S separato nell'AGR per produrre un fertilizzante, il solfato d'ammonio. È quindi interessante indagare una soluzione impiantistica con un carbone più ricco di zolfo: la quantità molto maggiore di H₂S disponibile permetterà di tollerare fughe di ammoniacca maggiori e conseguentemente di ridurre i consumi associati a quella sezione d'impianto.

I parametri generali utilizzati per le simulazioni sono riportati nell'Allegato 1.

Capitolo 3. Descrizione del modello e della metodologia: cattura

Nel presente capitolo si procede alla presentazione della termodinamica del sistema ternario considerato, spiegandone il funzionamento e la letteratura a riguardo. Si illustra successivamente la validazione del modello termodinamico utilizzato per le simulazioni, attraverso dei confronti con dati sperimentali forniti in letteratura. Si presenta poi la sezione di cattura, illustrandone lo schema d'impianto e il suo funzionamento. Si espongono infine le due configurazioni impiantistiche sulle quali è stato impostato il lavoro.

3.1 Termodinamica del sistema $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$

Il comportamento delle soluzioni reali, per essere riprodotto, necessita la definizione di una soluzione ideale; si parte quindi dall'energia libera di Gibbs nella forma seguente:

$$G^{id} = \sum n_i g_i^0 + RT \sum n_i \ln x_i \quad \text{Eq. 3.1}$$

Le proprietà reali si ricavano da questa in termini di deviazione dall'idealità, definendo pertanto l'eccesso di energia libera di Gibbs $G^E = G - G^{id}$

ed i coefficienti di attività della fase liquida $\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$

dove n rappresentano le moli, g l'energia libera di Gibbs specifica molare, G è l'energia di Gibbs, R è la costante universale dei gas, T è la temperatura, x è la frazione molare, γ è il coefficiente di attività. Con questi strumenti si costruisce quindi un modello per G^E , nel seguente modo:

- determinando sperimentalmente le condizioni di equilibrio;
- ricavando i coefficienti di attività $\gamma = \gamma(T, x)$;
- correlando i dati $\gamma(T, x)$ con il modello e stimando i parametri.

Tra i modelli finora implementati con il metodo dell'energia libera di Gibbs si pone l'interesse sui modelli elettrolitici, essendo il sistema $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-NH}_3$ regolato da questo tipo di interazioni.

In caso di soluzioni diluite si può utilizzare un modello che tenga conto solo delle interazioni elettrostatiche a lungo raggio ione-ione, in quanto i coefficienti di attività sono funzione unicamente delle sole interazioni tra ioni. Debye-Huckel [10] è un modello che si basa appunto sulle cariche elettriche degli ioni in soluzione e sulle proprietà dielettriche del solvente utilizzato. Per le soluzioni non diluite invece si devono considerare anche le interazioni a corto raggio ione-ione. Con questa logica è

stato sviluppato il modello “Pitzer” che rappresenta la base per altri modelli che considerano più interazioni binarie e forniscono quindi una più accurata stima delle proprietà termochimiche delle soluzioni non diluite. Tali modelli avanzati sono detti “Modelli a composizione locale”. Molto adoperati sono il modello “UNIQUAC” (UNIversal QUAsi Chemical theory) nelle sue forme adattate alle diverse situazioni, sviluppato da Prausnitz [11], e il modello “NRTL” (Non Random Two Liquid) [12], utilizzati in soluzioni non diluite con forti interazioni molecolari.

3.1.1 Modello termodinamico impiegato

Lo studio della miscela ternaria $H_2O-CO_2-NH_3$ è stato svolto da molteplici autori, compiendo numerose prove sperimentali con metodi differenti. Queste prove, delle quali saranno illustrate diffusamente metodologia e risultati nel paragrafo 3.3, costituiscono la base per l’elaborazione di un modello e, ex-post, sono utili a verificare l’efficacia del modello stesso.

Il modello termodinamico utilizzato è l’Extended-Uniquac, modello termodinamico studiato e programmato da Kaj Thomsen ed è una composizione del modello Extended-Uniquac per elettroliti con l’utilizzo della nota equazione di stato cubica Soave-Redlich-Kwong.

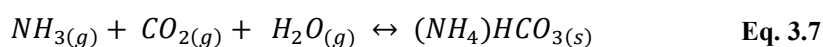
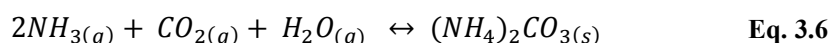
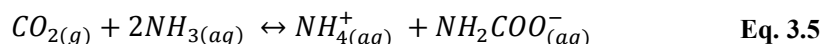
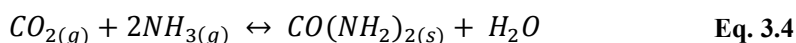
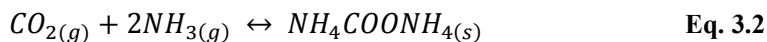
Per questo modello è già stata eseguita un’accurata validazione riportata nell’articolo [13] dove si confrontano i valori estratti dal modello con oltre 5200 dati sperimentali.

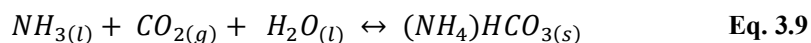
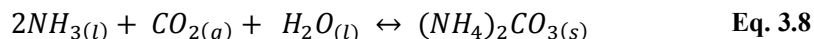
In seguito si riportano con una raccolta di dati sperimentali provenienti da diversi autori, mettendo a confronto questi valori con quelli restituiti dalla versione Aspen Plus dell’Extended-Uniquac.

Prima di fare questo però è necessario fornire informazioni più dettagliate sulla termochimica del sistema ternario.

3.2 Descrizione del problema fisico-chimico

Le reazioni chimiche che descrivono il sistema ternario nell’ottica di cattura della CO_2 sono riportate nell’articolo di Bai e Yeh [14]. La totalità delle reazioni che avvengono in soluzione acquosa sono:





L'ammonio carbammato (NH_2COONH_4) si forma dalla reazione Eq. 3.2 in condizioni secche a pressione e temperatura ambiente; essendo molto solubile in acqua, se la reazione avviene in aria umida si ottiene $(NH_4)_2CO_3$ secondo la reazione Eq. 3.3. Se siamo in presenza di temperature sopra i $140^\circ C$ ed elevata pressione avviene invece la reazione Eq. 3.4 che ha come prodotti urea e acqua. Le reazioni dalla Eq. 3.5 alla Eq. 3.9 sono invece reazioni che avvengono in condizioni ambiente.

La formazione degli ioni NH_4^+ e NH_2COO^- (Eq. 3.5) è una reazione irreversibile. Al contrario le reazioni che formano carbonato d'ammonio ($(NH_4)_2CO_3$) e bicarbonato d'ammonio ($(NH_4)HCO_3$), (Eq. 3.6 – Eq. 3.9), sono reversibili. Queste reazioni sono spostate verso destra a temperatura ambiente, mentre si spostano verso sinistra verso i $30-60^\circ C$.

I sali che si formano in queste reazioni sono l'ammonio carbammato e il bicarbonato d'ammonio, che si presentano entrambi sotto forma cristallina in soluzione acquosa qualora si trovassero in concentrazione maggiore alla loro massima solubilità.

In ottica di cattura della CO_2 la reazione più promettente sembrerebbe l'Eq. 3.2 poiché avviene in condizioni secche e con elevate conversioni. Il problema a riguardo è dato dal limite di esplosività della reazione quando la percentuale di CO_2 supera i 15-28% v/v, limite che viene spesso raggiunto. Per questo motivo si sceglie una cattura per assorbimento tramite una soluzione acquosa di ammoniaca.

Vedendo le reazioni del sistema si nota subito come in presenza di anidride carbonica l'ammoniaca reagisca dando sali o ioni che passano in fase acquosa riducendone quindi la sua tensione di vapore parziale. Questo trend è ovviamente marcato anche dai dati sperimentali.

Per quanto riguarda invece la pressione parziale di CO_2 , essa cresce con l'aumentare della molalità della CO_2 stessa. L'andamento prevede una concavità verso l'alto poiché all'inizio la concentrazione in fase vapore è piccola, in quanto molta viene trattenuta in soluzione, in virtù delle reazioni precedentemente esposte. In seguito, quando la soluzione si porta a saturazione e le reazioni all'equilibrio, si ha una crescita veloce della pressione parziale di CO_2 con l'aumentare della molalità poiché tutta l'anidride carbonica passa in fase vapore non potendo più essere trattenuta in fase liquida.

Infine, come detto in precedenza, le reazioni si spostano verso sinistra all'aumentare della temperatura quindi la pressione totale della fase vapore sarà crescente con la temperatura, favorendo pertanto la cattura dell'anidride carbonica al diminuire della stessa. La sedimentazione dei sali invece aumenta al diminuire della temperatura e all'aumentare della pressione.

Si procede ora con il confronto tra i dati sperimentali e quelli numerici, dividendo la validazione tra i diversi autori che hanno raccolto i dati sperimentali.

3.3 Validazione del modello

Nel presente paragrafo si procede con la validazione e la verifica del corretto funzionamento del modello termodinamico utilizzato per questa di tesi. Essendo questi obiettivi comuni ad un altro lavoro di tesi svolto nella stessa sessione, il paragrafo è stato svolto in collaborazione con il tesista Stefano Lillia.

I casi più importanti da analizzare sono senza dubbio quelli relativi agli equilibri liquido-vapore dove si studia la volatilità delle varie fasi. Altri casi importanti riguardano la speciazione nella fase liquida. In acqua infatti avvengono una serie di reazioni grazie alle quali, sfruttando la basicità dell'ammoniaca, si riescono ad avere buoni risultati di cattura della CO₂ che, essendo un anidride, ha un comportamento debolmente acido. Solo quindi grazie ad una corretta predizione della speciazione nella fase liquida sarà possibile prevedere le interazioni elettrolitiche di breve e lungo raggio che tratterranno in fase liquida le varie fasi predicendo di conseguenza le varie molalità relative.

Lo scopo di questo lavoro preliminare è quello di avere un'idea preventiva di come i risultati ottenuti rappresenteranno la fisica reale del problema.

3.3.1 Confronto con i dati sperimentali relativi a casi di equilibrio liquido-vapore (VLE)

Confronto con i dati sperimentali di Kurz, Rumpf e Maurer

Kurz nella sua pubblicazione [15] esegue delle prove sperimentali volte ad analizzare l'equilibrio liquido-vapore di una miscela H₂O-CO₂-NH₃ in un range di temperature tra i 313 K e i 353 K, un range di molalità di NH₃ fino a 12 mol/kg, un range di molalità della CO₂ fino a 10 mol/kg e una pressione totale fino a 0.7 MPa.

Durante l'esperimento le cariche di ammoniaca sono fatte prendendo il composto puro a più di 99.999% mentre per l'anidride carbonica la purezza è maggiore al 99.995%. Tali valori vengono ragionevolmente approssimata a purezza 100% senza un ulteriore trattamento di purificazione.

L'esperimento è stato svolto prendendo un recipiente termostato caricato con una quantità nota di acqua. In seguito viene inserita una carica nota di ammoniaca e infine gradualmente si introduce la CO₂. Grazie al termostato si porta la carica complessiva alla temperatura desiderata e si lascia evolvere il sistema fino al suo equilibrio. A questo punto viene prelevato un piccolo campione di vapore e se ne analizza la composizione tramite cromatografia gassosa.

Per quanto riguarda la misura dei dati sperimentali si prende un'incertezza di $\pm 0,1$ K per la temperatura e di $\pm 0,5$ kPa per la pressione.

Confronto con i dati presi a 313 K e a due differenti molalità di ammoniaca fissate a 6.3 molale e 11.8 molale:

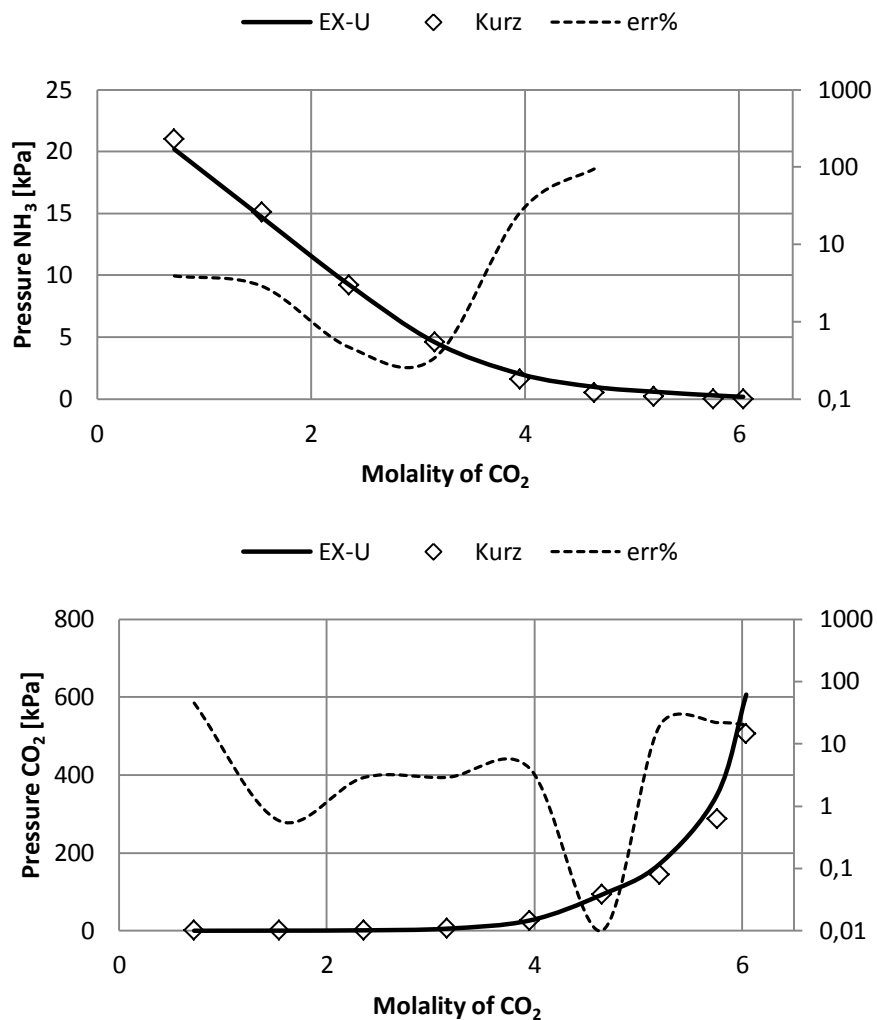


Figura 3.1 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 313 K a molalità di ammoniaca 6.3

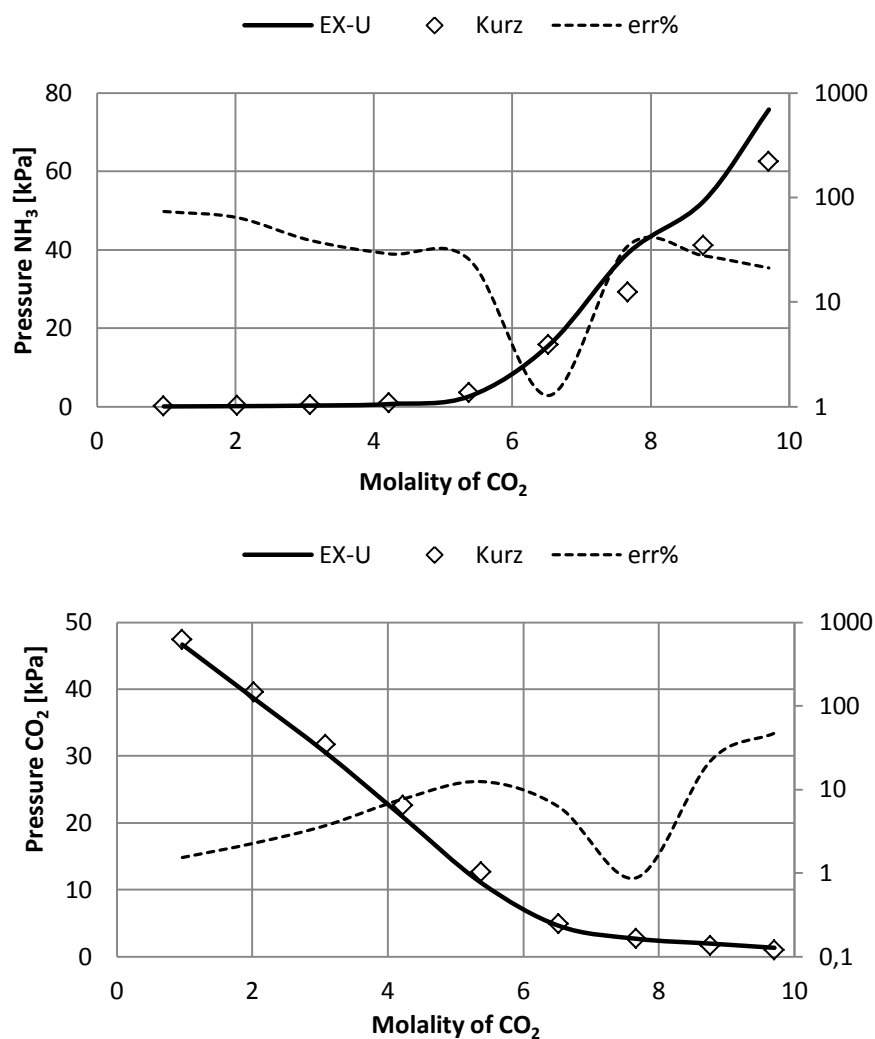


Figura 3.2 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 313 K a molalità di ammoniaca 11.8

Confronto con i dati presi a 333 K e a due differenti molalità di ammoniaca fissate a 6 molale e 11.9 molale:

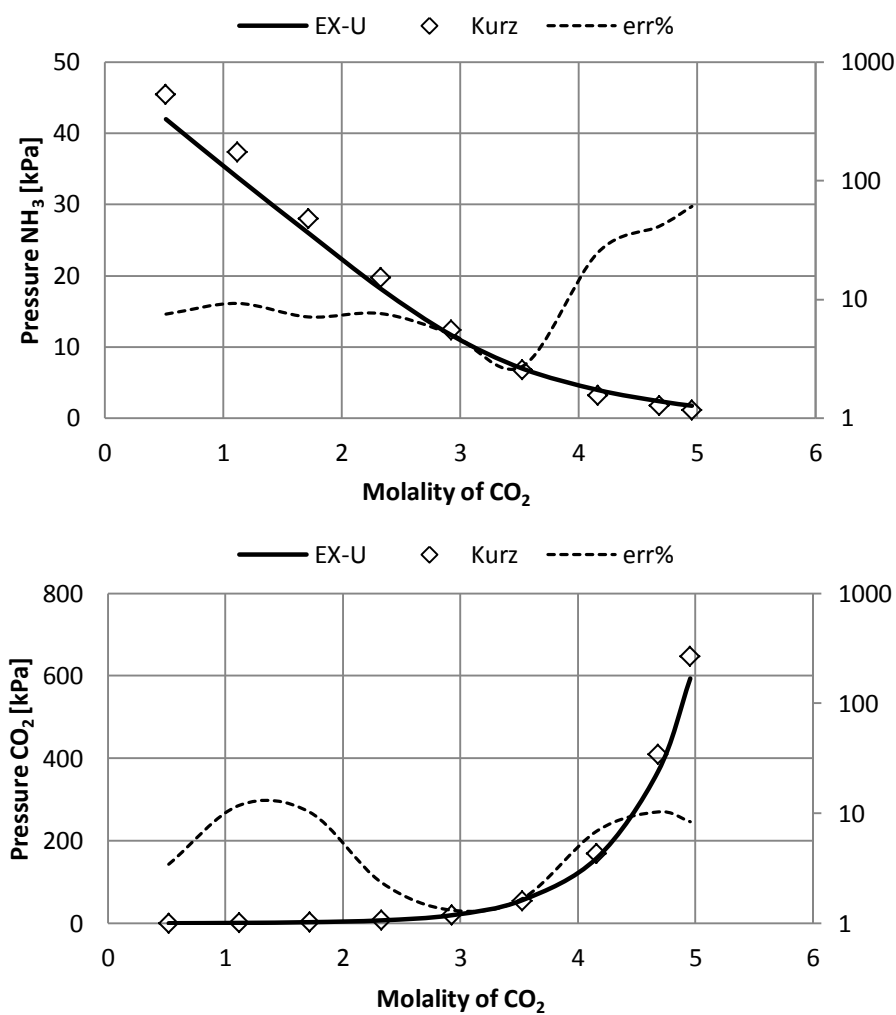


Figura 3.3 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 333 K a molalità di ammoniaca 6

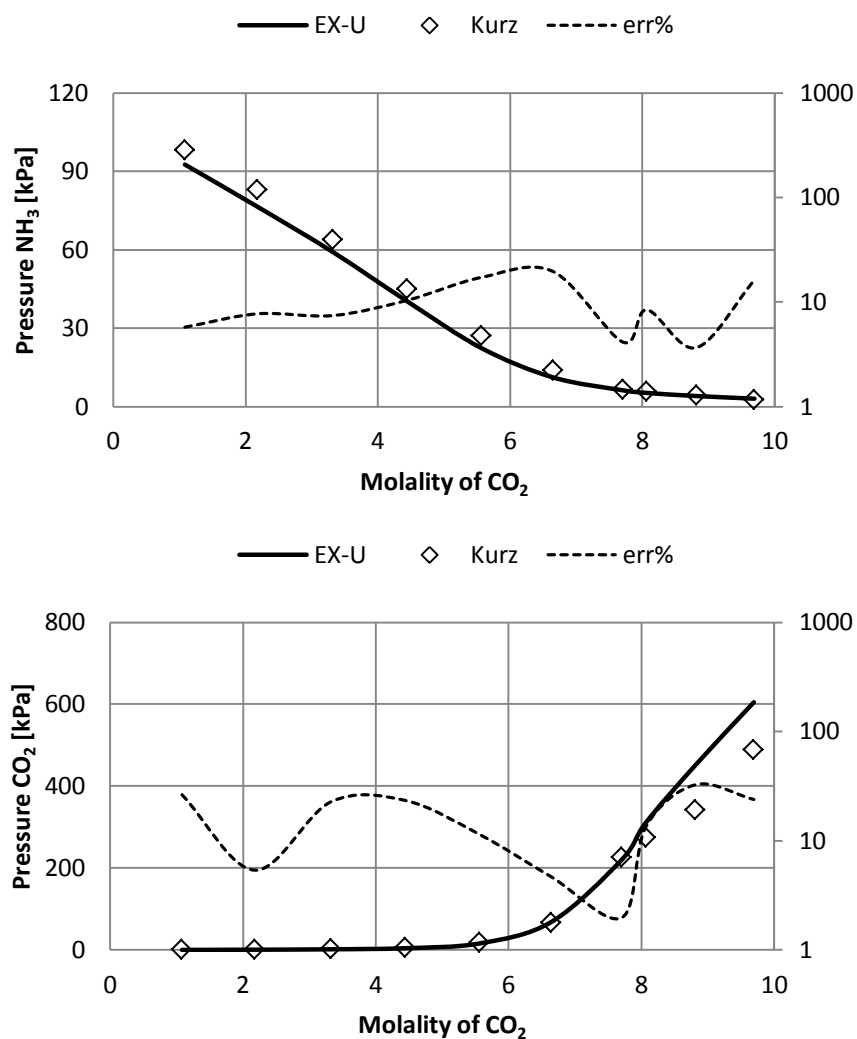


Figura 3.4 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 333 K a molalità di ammoniaca 11.9

Confronto con i dati presi a 353 K e a due differenti molalità di ammoniaca fissate a 6.8 molale e 11.9 molale:

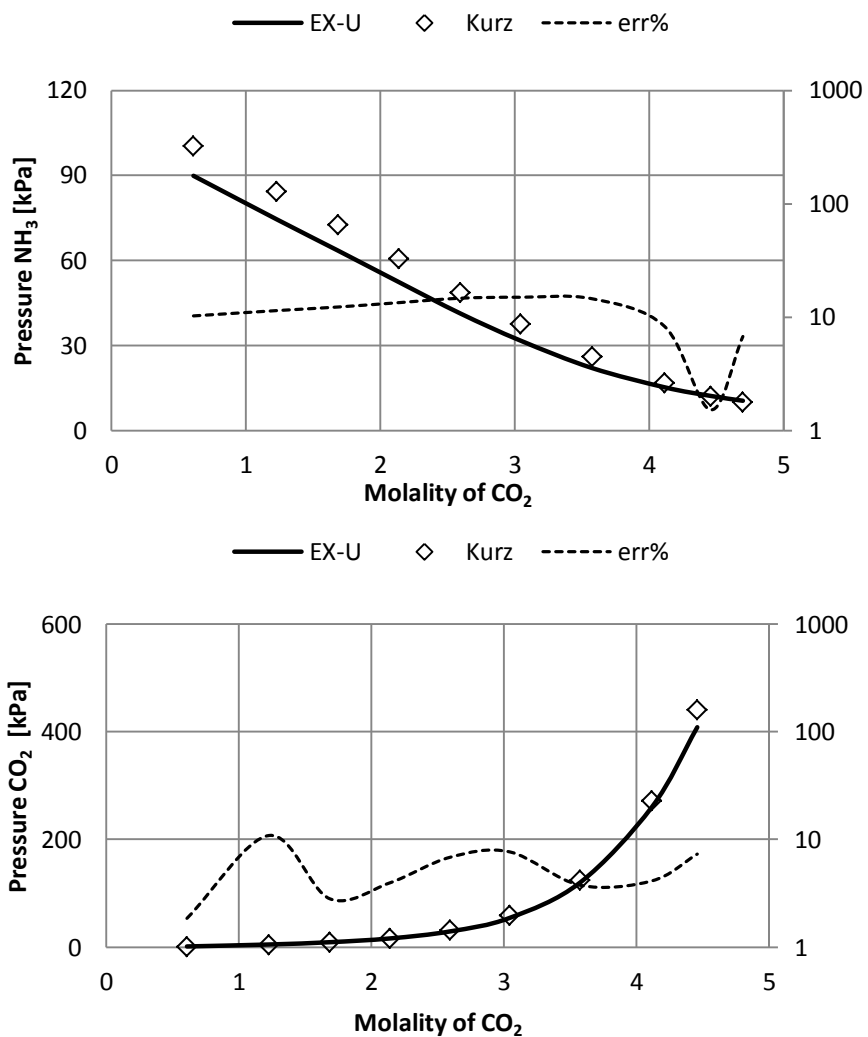


Figura 3.5 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 353 K a molalità di ammoniaca 6.8

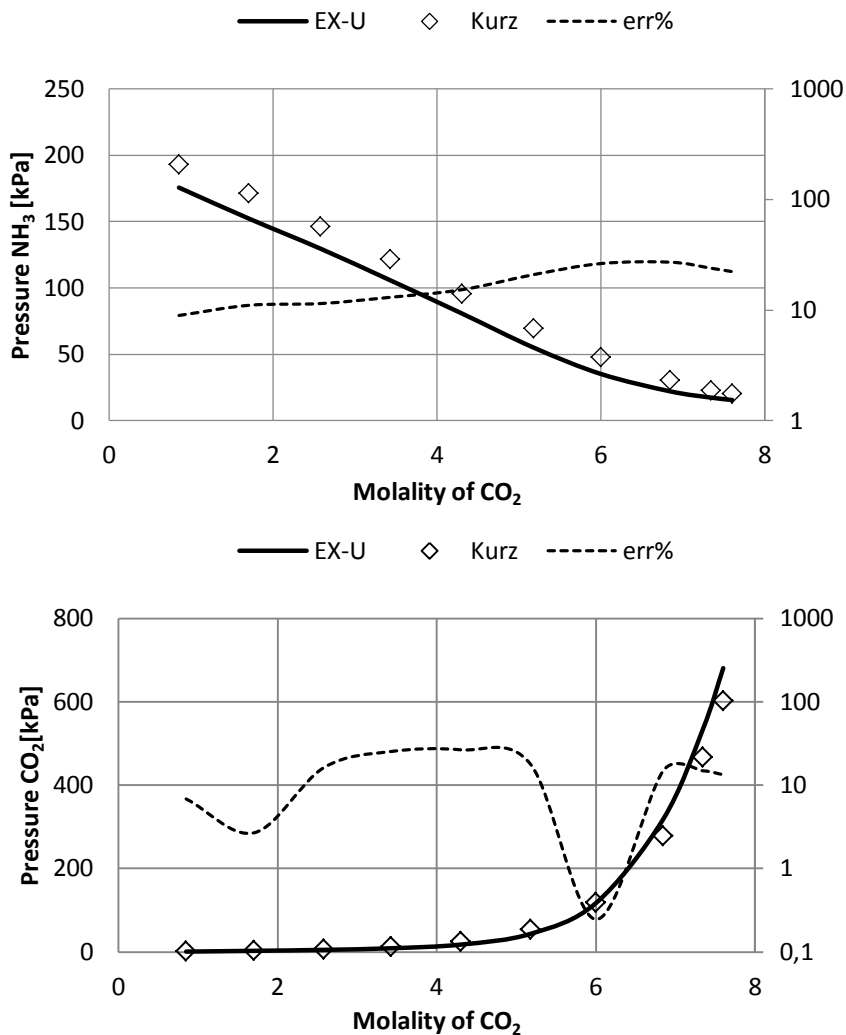


Figura 3.6 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 353 K a molalità di ammoniaca 11.9

Come si evince dai grafici gli andamenti rispecchiano pienamente quelli descritti nel paragrafo introduttivo.

Dai dati si nota inoltre che la pressione parziale dell’anidride carbonica resta bassa fino a che la molalità di CO₂ è circa il 50% di quella dell’ammoniaca e poi cresce velocemente. Questo significa che fino a molalitaCO₂/molalitàNH₃ pari a circa il 50%, tutta la CO₂ resta in soluzione acquosa. Questo valore inoltre cresce al decrescere della temperatura e quindi, come già detto, la cattura della CO₂ è favorita dalle basse temperature.

Per quanto riguarda il confronto con i risultati numerici si nota che gli errori relativi sono maggiori quando più le pressioni parziali sono basse anche se in media superano di rado il 10%. I trend sono comunque seguiti molto bene.

Confronto con i dati sperimentali di Kawazuishi

Nell'articolo preso in considerazione [16] Kawazuishi ha lo scopo di calibrare delle costanti e validare delle relazioni semi-empiriche per la descrizione di equilibri liquido-vapore con interazioni elettrolitiche deboli nella fase volatile. Uno di questi casi è l'equilibrio ternario di nostro interesse ($\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NH}_3$) per cui ha raccolto dei dati sperimentali. Da questo articolo è interessante prendere i questi dati e confrontarli con il modello termodinamico Extended-Uniquac per scoprire se sono seguiti correttamente:

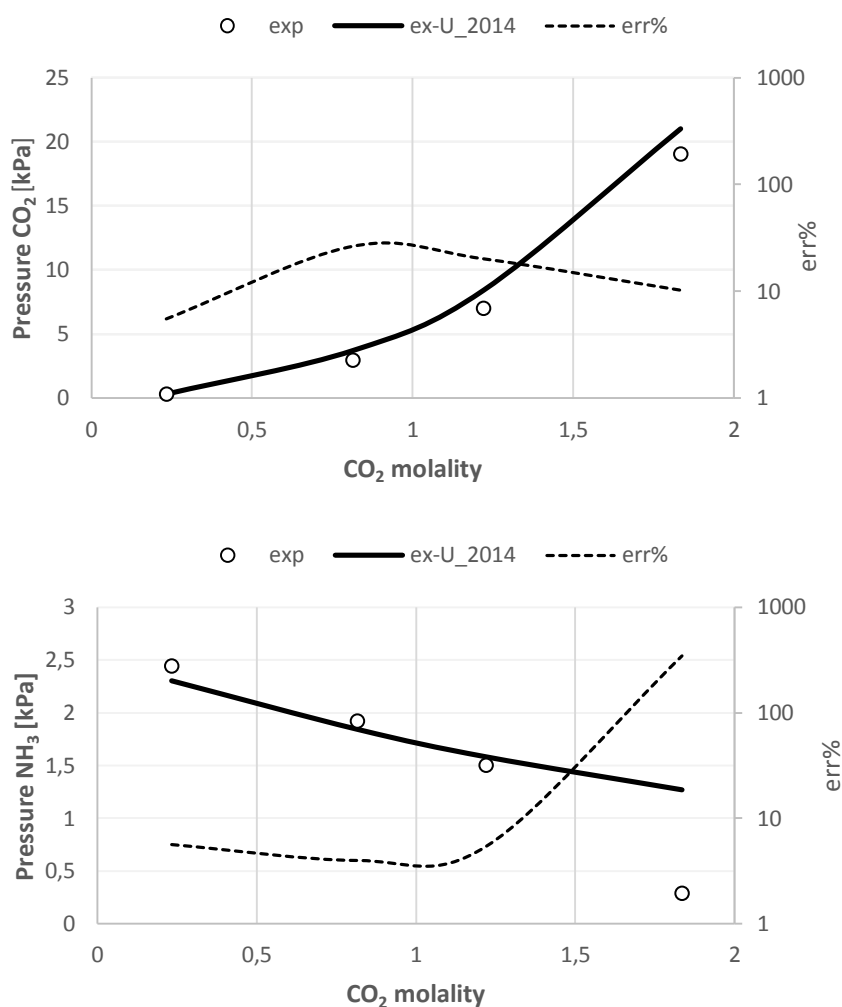


Figura 3.7 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 140 °C a molalità di ammoniaca 4.01

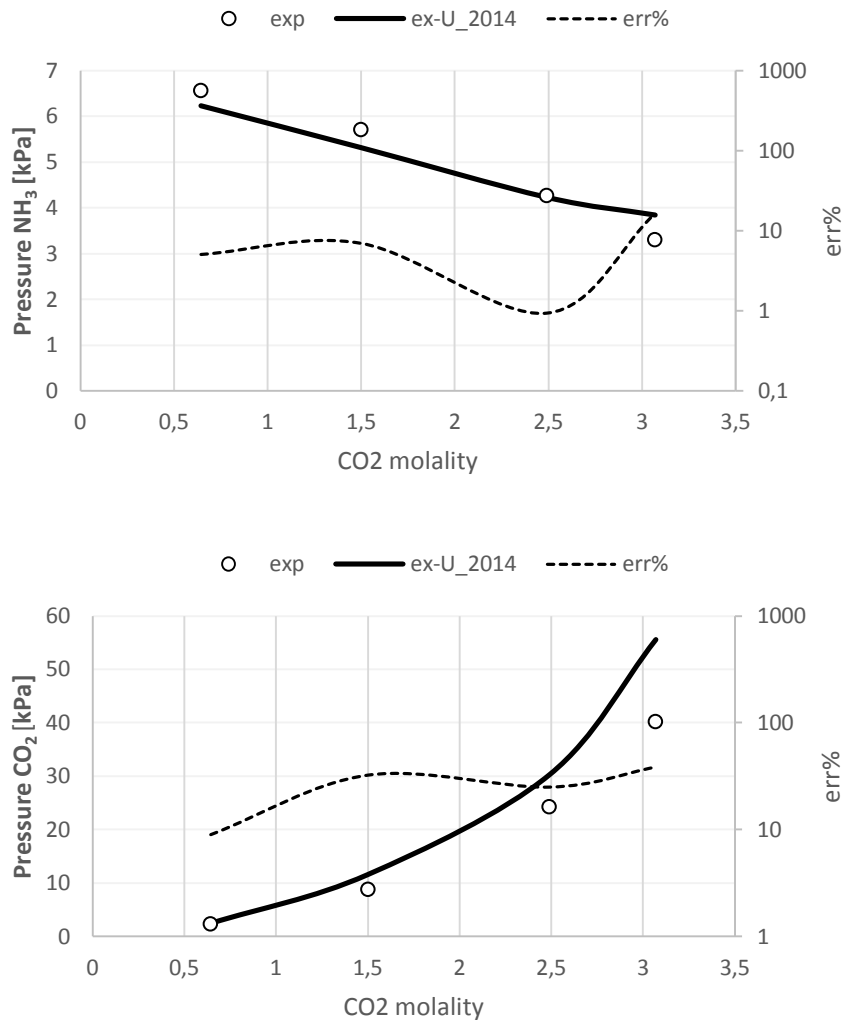


Figura 3.8 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 160 °C a molalità di ammoniaca 7.66

Questi dati sono stati raccolti a temperature molto vicine a quelle massime su cui è stato validato l'Extended-Uniquac di conseguenza sarà logico aspettarsi risultati leggermente peggiori rispetto al caso precedente. Ciò nonostante i trend, per quanto quattro punti non riescano a cogliere bene gli andamenti sperimentali, sono rispettati e gli errori restano, salvo un caso nel secondo grafico, entro limiti ragionevoli.

Confronto con i dati sperimentali di Goppert-Maurer

Nell'articolo in considerazione [17] si studia l'equilibrio chimico della miscela ternaria acqua-anidride carbonica-ammoniaca tra i 60 °C e i 120 °C con pressioni fino a circa 70 bar, a diverse molalità di NH_3 e CO_2 .

Le prove sperimentali sono effettuate in una camera sotto vuoto di acciaio inossidabile che contiene dell'acqua distillata alla temperatura desiderata. Dopo aver aggiunto una certa quantità di ammoniaca, viene inserita gradualmente l'anidride carbonica. Ad ogni step la miscela viene mescolata fino all'equilibrio e vengono misurate temperatura, pressione e volume del liquido, mentre su un campione di gas si esegue un'analisi cromatografica. Conoscendo quindi le quantità introdotte si ricavano le molalità e il volume di gas si calcola come differenza tra il volume totale e quello del liquido, più facilmente misurabile. Con questa metodologia l'autore dichiara un'incertezza sui risultati compresa generalmente tra il 5% e il 10%.

Il numero di prove effettuate è considerevole, nella pubblicazione sono riportati ben 559 punti di dati sperimentali. Se ne riportano quindi solo alcuni di quelli effettuati, scegliendo quelli si avvicinano alle condizioni alle quali l'impianto funzionerà. Si presentano quindi i risultati dell'analisi.

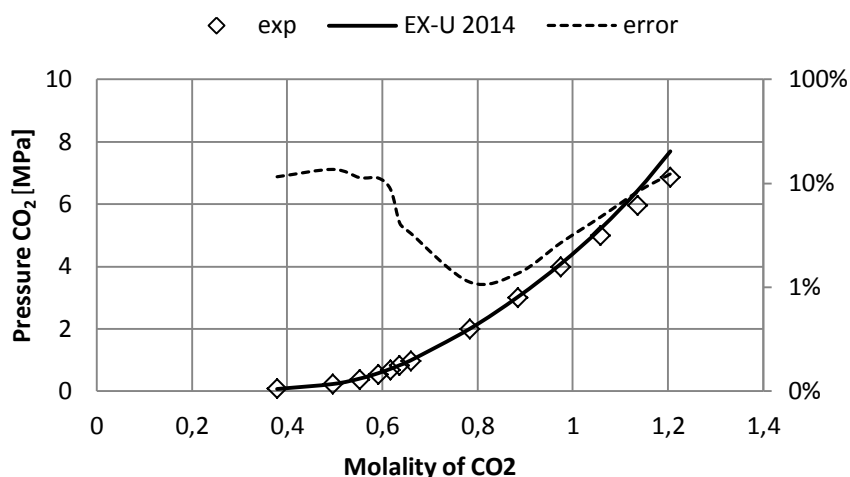


Figura 3.9 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 80 °C a molalità di ammoniaca 0.591

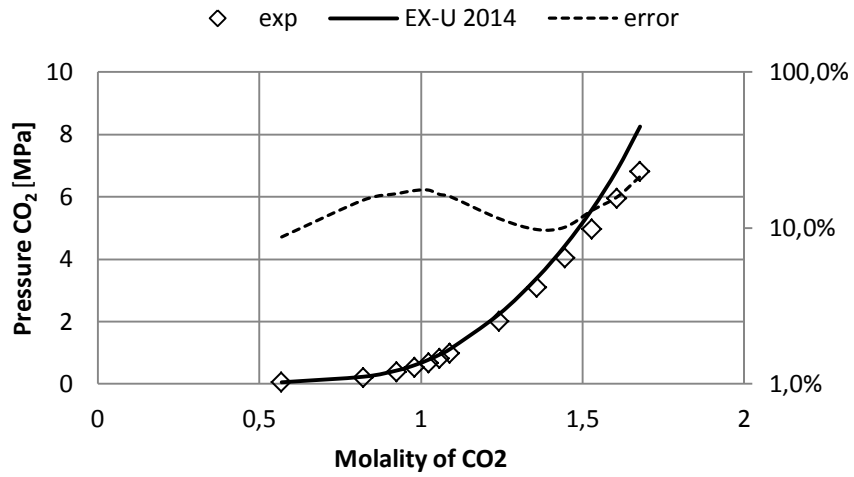


Figura 3.10 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 80 °C a molalità di ammoniaca 1.087

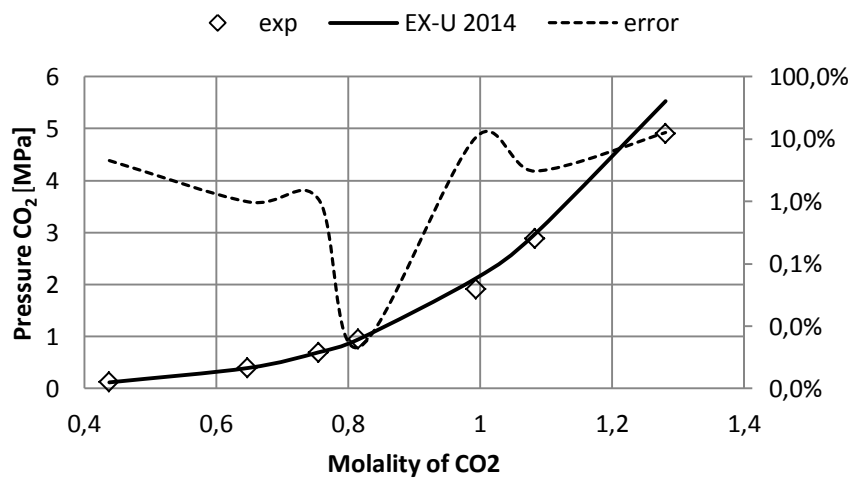


Figura 3.11 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 100 °C a molalità di ammoniaca 0.95

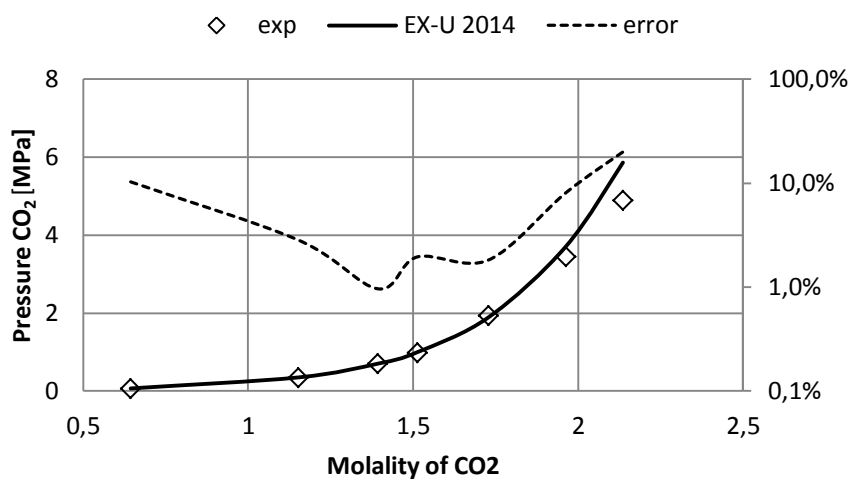


Figura 3.12 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 100 °C a molalità di ammoniaca 1.99

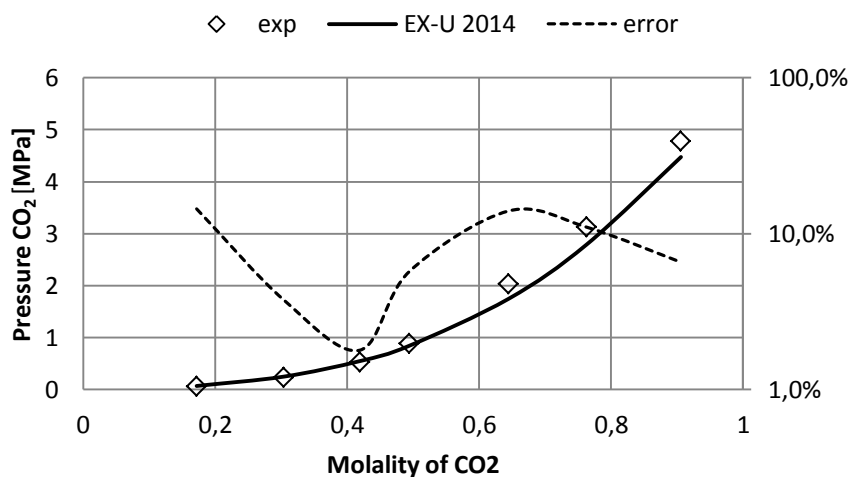


Figura 3.13 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 120 °C a molalità di ammoniaca 0.7

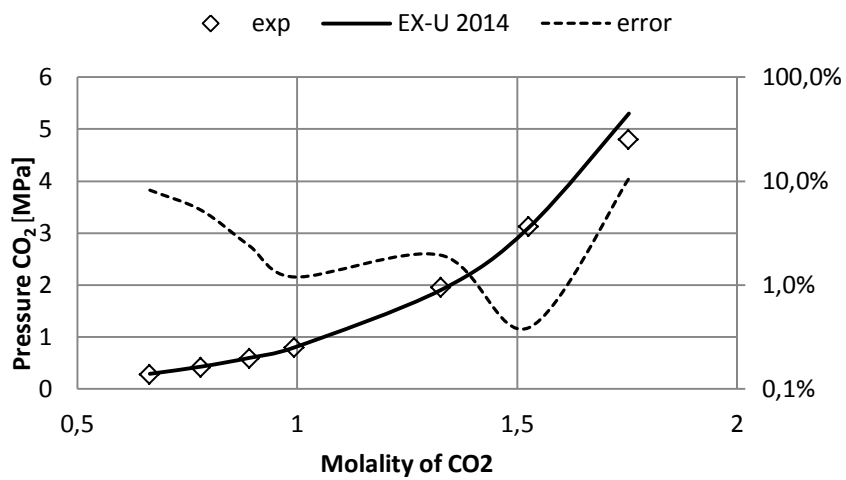


Figura 3.14 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 120 °C a molalità di ammoniaca 1.83

Si riporta inoltre un caso in condizioni simili a quelle già trattati dai precedenti autori a scopo di confronto.

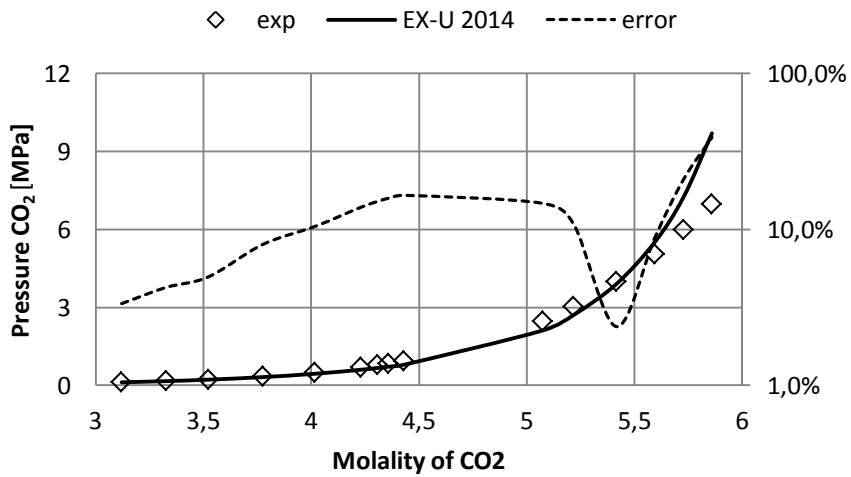


Figura 3.15 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 80 °C a molalità di ammoniaca 5.93, pressione CO₂

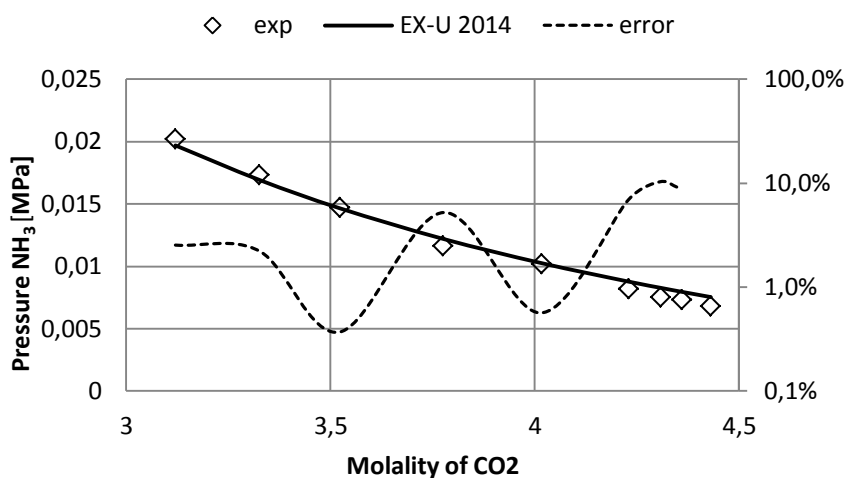


Figura 3.16 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 80 °C a molalità di ammoniaca 5.93, pressione NH₃

I risultati della pressione parziale della CO₂ interpolano quindi in modo corretto i dati sperimentali, con errori relativi dell'ordine del 10% e pertanto in linea con l'incertezza dovuta al sistema di misura.

Per quanto riguarda i risultati sulle pressioni parziali dell'ammoniaca i dati disponibili sono inferiori e più disomogenei, quindi in molti casi non è possibile tracciare una vera e propria tendenza; tuttavia dai risultati puntuali si evince una deviazione percentuale elevata ad alte molalità di CO₂ e per valori di pressione parziale molto bassi, come previsto dallo stesso autore dell'articolo, a causa dell'incertezza di misura che è paragonabile, in termini assoluti, ai risultati.

3.3.2 Confronto con i dati sperimentali relativi alla speciazione in fase liquida

Confronto con i dati di Holmes

Nel seguente paragrafo procediamo con un confronto tra dati sperimentali relativi alla speciazione in fase liquida e i valori numerici restituiti dal modello Extended-Uniquac implementato in Aspen.

Nell'articolo [18] Holmes riporta dai dati relativi la molalità in fase liquida di tre diversi ioni per casi in cui sono note le molalità iniziali di NH₃ e CO₂. I risultati sono stati ottenuti analizzando i picchi dello spettro della risonanza nucleare magnetica del carbonio 13 (¹³C NMR).

Con questa tecnica si riesce a determinare la concentrazione degli ioni carbonato (CO₃²⁻), bicarbonato (HCO₃⁻) e carbammato (NH₂CO₂⁻).

Nella tabella riportata sono elencati i dati sperimentali relativi a 17 diverse cariche iniziali di CO₂ e NH₃ tutte prese a 25°C messi a confronto con i risultati dei medesimi casi implementati in Aspen con il modello termodinamico Extended Uniquac:

Tabella 3.1 Le concentrazioni sono in moli per litro di solvente e i valori sperimentali e numerici sono stati trovati alla temperatura di 25°C

N CASO	CARICA INIZIALE		DATI SPERIMENTALI			VALORI EXTENDED UNIQUAC			ERRORI RELATIVI		
	[NH ₃] ₀	[CO ₂] ₀	[CO ₃ ⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[NH ₂ CO ₂]	[CO ₃ ⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[NH ₂ CO ₂]	[CO ₃ ⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[NH ₂ CO ₂]
1	1,59	1,14	0,12	0,86	0,17	0,0956	0,8189	0,2232	20,32	4,78	31,30
2	3,17	2,27	0,23	1,6	0,44	0,2303	1,5261	0,5092	0,13	4,62	15,74
3	2,32	1,42	0,24	0,77	0,41	0,2064	0,7912	0,4213	13,99	2,76	2,75
4	0,95	0,5	0,08	0,24	0,18	0,0731	0,2865	0,1401	8,68	19,39	22,16
5	1,9	1	0,19	0,48	0,32	0,1757	0,4755	0,3483	7,51	0,93	8,86
6	0,69	0,24	0,062	0,122	0,057	0,0501	0,1126	0,0772	19,12	7,67	35,37
7	1,14	0,48	0,1	0,2	0,18	0,0923	0,2146	0,1729	7,64	7,30	3,94
8	1,37	0,6	0,14	0,24	0,22	0,1161	0,2598	0,2239	17,04	8,25	1,78
9	0,92	0,36	0,084	0,15	0,13	0,0709	0,1643	0,1246	15,55	9,56	4,13
10	2,05	0,95	0,22	0,37	0,36	0,1962	0,3745	0,3791	10,83	1,23	5,30
11	1,32	0,45	0,11	0,17	0,17	0,1013	0,1601	0,1886	7,94	5,82	10,92
12	2,18	0,91	0,23	0,32	0,36	0,2060	0,3086	0,3953	10,43	3,57	9,80
13	3,02	1,35	0,32	0,41	0,62	0,3267	0,4259	0,5973	2,09	3,87	3,67
14	4	1,67	0,39	0,39	0,9	0,4602	0,4053	0,8043	18,00	3,94	10,63
15	6,88	3,18	0,73	0,68	1,77	0,9965	0,6449	1,5384	36,51	5,16	13,08
16	6,03	2,73	0,69	0,63	1,41	0,8316	0,5796	1,3186	20,53	7,99	6,48
17	8,95	4,27	1,32	0,68	2,27	1,4061	0,7832	2,0805	6,52	15,19	8,35

Analizzando i valori degli errori assoluti si vede che restano tutti al di sotto del 37%. Questo fa pensare ad una predizione ragionevole ma non molto precisa. In realtà se si osservano le incertezze percentuali riportate nell'articolo relative ai dati sperimentali,

si nota che quest'ultime si aggirano su valori che vanno dal 4% al 18% (in media circa l'11%) dimostrando che anche i dati sperimentali non sono di facile misurazione. Di fatto quindi anche gli errori relativi risentono di queste incertezze di misurazione non potendo quindi essere interpretati in maniera così severa.

3.4 Impianto di riferimento

L'impianto di cattura è composto da diverse sezioni, come illustrato in Figura 3.17 che si riferisce all'articolo "A study of CO₂ capture in advanced IGCC systems by ammonia" [19].

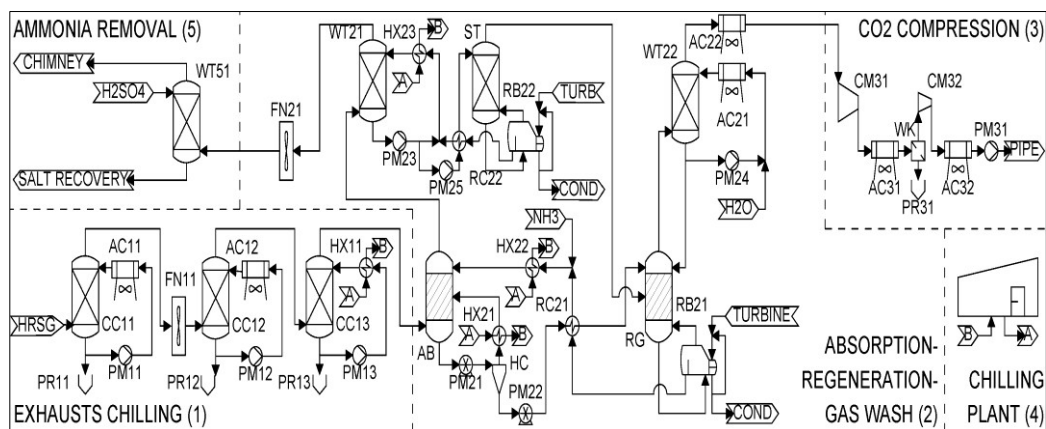


Figura 3.17 Impianto di cattura di riferimento [19]

I gas combusti entrano inizialmente nella sezione di raffreddamento, per essere portati alla temperatura di funzionamento dell'assorbitore. Ciò avviene mediante l'utilizzo di tre "contact coolers" che operano a temperature decrescenti: per il CAP, il primo scambiatore funziona a 20 °C con raffreddamento ad aria, gli altri due necessitano invece di un ciclo frigorifero rispettivamente a 10 °C e a 5 °C per portare i fumi alla temperatura finale di 7 °C. Ogni stadio di raffreddamento prevede uno spurgo per eliminare l'umidità che condensa durante il processo. In questa sezione è presente inoltre un fan per vincere le perdite di carico delle sezioni di assorbimento e lavaggio, il quale tuttavia riscalda i gas aumentando il carico termico da smaltire.

I gas entrano quindi sul fondo della colonna di assorbimento, che per problemi di convergenza è modellizzata come somma di flash ideali, uno per ogni piatto. Le reazioni chimiche di assorbimento a 7 °C portano alla formazione di sali sul fondo, che vengono pompati insieme al liquido verso un'idrociclone; questo componente separa i solidi da una frazione di liquido prescelta che viene raffreddata e ricircolata nella colonna per abbattere le fughe di ammoniaca. Il restante flusso di RICH (ovvero "ricco"

di CO₂ catturata) viene pompato alla pressione desiderata e prosegue verso il rigeneratore, il quale sfrutta l'apporto termico di uno spillamento di vapore dalla turbina. Dal fondo del rigeneratore esce il flusso di LEAN (ovvero "povero" di CO₂) che preriscalda quello di RICH e viene depressurizzato e riportato alle condizioni di composizione e temperatura scelte per l'ottimale funzionamento dell'assorbitore, prima di entrarvi.

I flussi uscenti dalle teste delle colonne di assorbimento e rigenerazione devono seguire delle specifiche sulla quantità di ammoniaca presente per poter essere rispettivamente emessi in ambiente e utilizzati come prodotto finale. Si utilizzano quindi dei lavaggi con acqua, a temperature gelide per i fumi dell'assorbitore e a temperatura ambiente per la CO₂ rigenerata. Nel primo caso l'ammoniaca presente è quantitativamente consistente, quindi si predispone uno stripping che, mediante ulteriore apporto termico di vapore dalla turbina, separi l'ammoniaca per renderla fruibile all'impianto stesso. Nella configurazione dell'articolo, l'ammoniaca viene immessa nel rigeneratore e questo impone una pressione di stripping analoga a quella di rigenerazione. Al fine del rispetto delle normative si rende inoltre necessario per i gas combusti un ulteriore lavaggio con acido solforico, il quale reagisce con l'ammoniaca residua formando un sale, il solfato d'ammonio, che ha anche un certo valore economico.

Il flusso di CO₂ viene quindi compresso dalla pressione di rigenerazione fino ad oltre pressione critica, per essere fruibile allo stato liquido a temperatura ambiente. Si utilizzano pertanto due stadi di compressione fino agli 80 bar e una pompa fino alla pressione finale di 110 bar. Sono presenti inoltre dei contact coolers ad aria per compensare il riscaldamento dovuto alla compressione; tra uno stadio e l'altro di compressione è presente poi uno spurgo che rimuove l'acqua condensata durante il processo.

3.5 Prestazioni di riferimento

Nella medesima pubblicazione si presentano i risultati del modello implementato su Aspen Plus per la parte di cattura e su GS per le prestazioni dell'IGCC.

Un indice fondamentale per le prestazioni termodinamiche di un impianto con cattura della CO₂ è lo Specific Primary Energy Consumption for CO₂ Avoided (SPECCA) [MJ/kgCO₂], definito come:

$$SPECCA = \frac{3600 \cdot \left(\frac{1}{\eta_{el,CCS}} - \frac{1}{\eta_{el,RIF}} \right)}{(E_{RIF} - E_{CCS})} \quad \text{Eq. 3.10}$$

Il suo valore include pertanto una duplice informazione: tiene conto sia della penalizzazione del rendimento dell'impianto rispetto a quello di riferimento senza cattura sia della differenza di emissioni specifiche, esprimendo sostanzialmente la quantità di energia primaria spesa in più per chilogrammo di anidride carbonica emessa in meno.

La Tabella 3.2 confronta quindi i risultati di un caso senza cattura (caso N), tre casi con cattura con ammoniacca a diversa temperatura di assorbimento, 7 °C (caso C1), 15 °C (caso C2), 20 °C (caso C3), e un caso con cattura con MEA. Il target di cattura utilizzato è il 90%.

Tabella 3.2 Risultati impianto di cattura con IGCC, riferiti ad un treno di gassificazione [19]

	Case N	Case C1	Case C2	Case C3	Case CM
Steam turbine power, MW _{el}	247.1	210.8	210.6	201.1	186.4
Condenser, feedwater and other pumps, MW _{el}	6.4	4.7	5.1	4.7	4.1
<i>Exhaust cooling</i>	-	7.07	7.07	7.07	7.07
Fan, MW _{el}	-	0.93	0.16	0.41	0.72
Systems for heat rejection, MW _{el}	-	0.21	0.35	0.10	0.03
Pumps, MW _{el}	-	-	-	-	-
<i>Absorption-Regeneration Wash</i>	-	258.12	145.08	169.04	353
RB21 heat duty, MW	-	10.43	82.29	101.13	-
RB22 heat duty, MW	-	0.20	0.09	0.47	1.42
Systems for heat rejection, MW _{el}	-	1.59	0.86	1.71	2.22
Pumps, MW _{el}	-	-	-	-	-
<i>CO₂ compression</i>	-	0.56	0.56	0.56	0.83
Systems for heat rejection, MW _{el}	-	21.03	21.03	21.03	29.84
Intercooled compression, MW _{el}	-	-	-	-	-
<i>Chilling plant</i>	-	5.17	4.91	-	-
HX11, MW _{el}	-	2.45	-	-	-
HX12, MW _{el}	-	35.24	27.65	2.45	-
HX21, MW _{el}	-	15.51	15.82	0.96	-
HX22, MW _{el}	-	0.12	4.16	3.42	-
HX23, MW _{el}	-	-	-	-	-
<i>Overall results</i>					
Gross electric power, MW _{el}	1069.8	977.8	977.4	958.4	929.1
Auxiliaries, MW _{el}	101.8	245.1	232.4	142.8	148.4
Net electric power, MW _{el}	968.1	732.7	745	815.6	780.7
Net electric LHV efficiency, %	48.91	36.45	37.06	40.58	38.84
Specific CO ₂ emissions, g/kWh _{el}	707.7	106.38	104.64	95.57	99.85
SPECCA, MJ/kg _{CO2}	-	4.18	3.90	2.47	3.14

Si nota quindi che i casi che utilizzano ammoniaca rispetto alla MEA hanno una potenza elettrica lorda superiore, ma il peso del chiller per gli ausiliari vanifica questo vantaggio. Sia in termini di potenza ed efficienza netta, sia in termini di SPECCA, la soluzione maggiormente interessante sembra quella che opera a 20 °C, dove l'efficienza del processo di cattura diminuisce ma il chiller non è più necessario.

3.6 Configurazioni

Alla luce di questa analisi si è deciso di proporre in questo lavoro due configurazioni d'impianto. La prima è quella base del CAP, ovvero il caso "chilled" con una temperatura di assorbimento fissata a 7 °C. La seconda invece è un caso "cooled", ovvero con una temperatura di assorbimento fissata a 20 °C.

Rispetto alla configurazione di riferimento in Figura 3.17, sono state fatte modifiche e adattamenti, che saranno presentati e motivati nei capitoli successivi.

Nel prossimo capitolo si presenta l'analisi parametrica svolta sull'impianto di cattura al fine di ottimizzarne le prestazioni, agendo sui gradi di libertà a disposizione. Ciò è stato fatto eseguendo pertanto numerose simulazioni con l'ultima versione del modello "Extended Uniquac", con il programma Aspen Plus, validato con successo come mostrato nel presente capitolo.

Capitolo 4. Analisi parametrica

Lo scopo di tale analisi è l'individuazione dei parametri che consentano un funzionamento ottimale dell'impianto considerato.

Questi sono fondamentalmente tre:

- il fattore stechiometrico K , definito come il rapporto tra le moli di ammoniaca nella soluzione LEAN e le moli di anidride carbonica contenute nei fumi da trattare nell'impianto:

$$K = \frac{\text{Moli } NH_3^{LEAN}}{\text{Moli } CO_2^{IN}} \quad \text{Eq. 4.1}$$

- la concentrazione iniziale di ammoniaca nella soluzione LEAN:

$$C_{NH_3}^{LEAN} = \frac{\dot{m}_{NH_3}}{\dot{m}_{NH_3} + \dot{m}_{H_2O}} \Big|_{LEAN} \quad \text{Eq. 4.2}$$

- la pressione di rigenerazione.

Si procede quindi in vari passaggi alla selezione dei parametri, considerando che durante l'analisi a questi possono aggiungersi altre variabili a seconda del componente o della sezione d'impianto analizzata.

L'analisi è stata eseguita, come anticipato, per due configurazioni differenti: una refrigerata e una raffreddata. La metodologia con cui è stato svolto il lavoro è la medesima, quindi vengono illustrati parallelamente i risultati ad ogni passaggio. I fumi selezionati sono quelli di un impianto IGCC convenzionale che utilizza un carbone di tipo "Douglas".

L'ingresso nella sezione di raffreddamento fumi viene per ora considerato ad una temperatura di 115 °C e ad una pressione di 1.01 bar e vengono portati alla temperatura desiderata dalle condizioni di assorbimento, ovvero 20 °C per il caso cooled e 7 °C per il caso chilled. I consumi e le specifiche delle due sezioni in questione sono ovviamente differenti, ma dipendono dalle caratteristiche dei fumi uscenti dalla sezione di potenza e quindi non sono soggetti a parametrizzazione. Gli unici scostamenti che possono subire, a parità di configurazione, è una successiva variazione delle condizioni dei gas uscenti dal lavaggio che poi transitano in uno scambiatore Ljungstrom oppure una successiva variazione della temperatura di ingresso a seconda dell'integrazione con l'IGCC. Tuttavia questi aspetti, oltre ad essere termodinamicamente poco consistenti, verranno tenuti in considerazione nella trattazione degli impianti completi.

4.1 Assunzioni di calcolo

Nel presente capitolo sono state fatte delle assunzioni per rendere funzionale l'analisi da svolgere. Quella principale riguarda il consumo termico del rigeneratore: questo componente è caratterizzato da un Heat Duty (HD), che è la richiesta termica in MW, e una temperatura di rigenerazione. Per il confronto tra soluzioni differenti è comodo avere una sola informazione: la potenza persa dalla turbina a vapore a causa dello spillamento corrispondente. È possibile fare ciò utilizzando una formulazione derivata dal modello prestazionale delle turbine a vapore come sviluppato da Lozza [20]. La relativa potenza meccanica, quindi elettrica, potrà quindi essere sommata a quella richiesta dagli altri componenti, al fine di ottenere un singolo indicatore delle prestazioni della simulazione svolta.

Per esprimere in termini elettrici i consumi dei vari scambiatori, si assume per quelli frigoriferi un Coefficient Of Performance (COP) di 5, analogamente all'articolo citato precedentemente [19]; per gli air coolers si assume invece un coefficiente ricavato dal report della "LU-VE" [21].

4.2 Configurazione assorbitore

Il primo passo è scegliere la posizione dei vari flussi che entrano o escono dall'assorbitore. Per motivi di convergenza, questo viene modellizzato in Aspen tramite l'utilizzo di flash che fungono da piatti ideali, nel numero di 5 che rappresenta la soluzione migliore [22]. Lo schema dell'assorbitore è rappresentato in Figura 4.1 e in Figura 4.2:

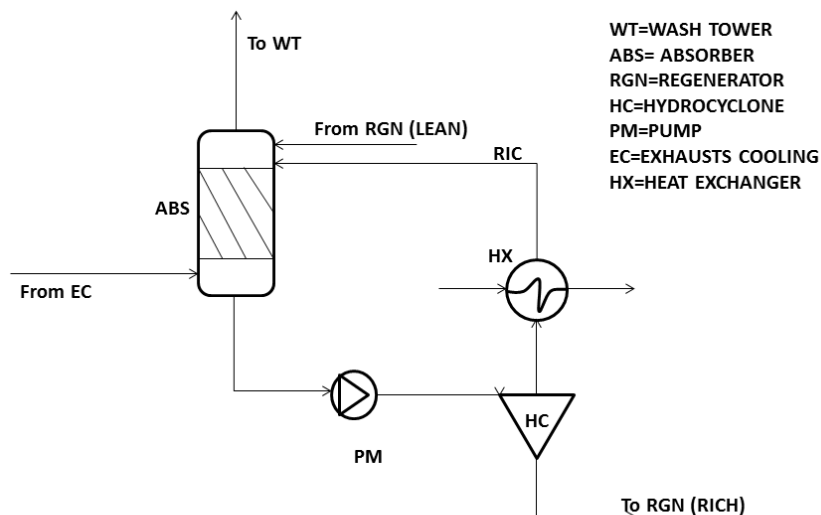


Figura 4.1 Schema d'impianto della sezione di assorbimento

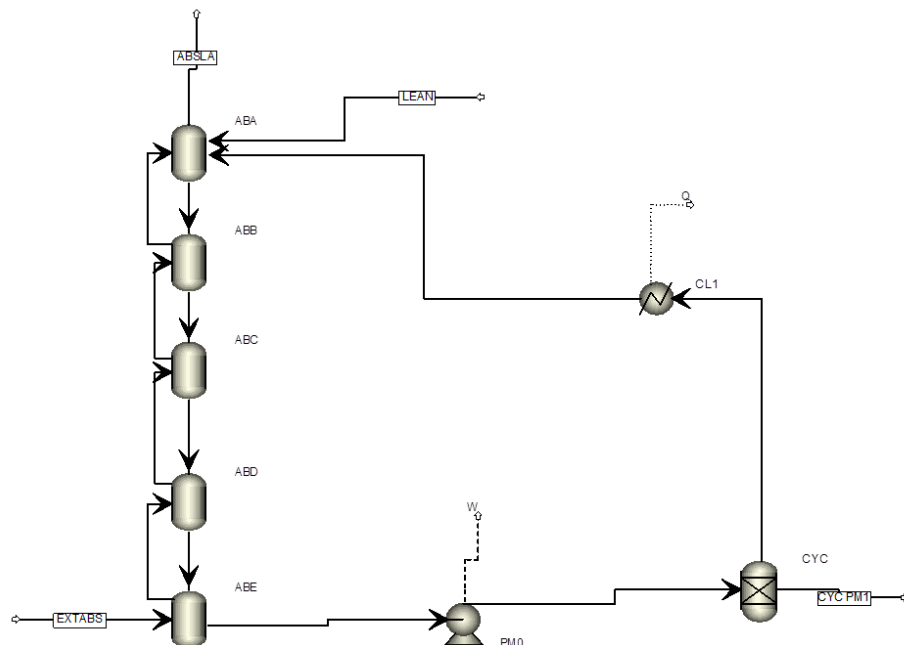


Figura 4.2 Schema d'impianto della sezione di assorbimento in ambiente Aspen

Posto che sono fissati il flusso contenente i gas non assorbiti e il flusso RICH dei prodotti liquidi e solidi rispettivamente in testa e in fondo alla colonna, fissato il flusso dei gas da trattare in fondo alla colonna, resta da posizionare in modo ottimale il flusso di LEAN e il flusso di ricircolo RIC di una frazione dei prodotti, separati mediante un idrociclone. Quest'ultimo flusso è stato applicato ridurre le fughe di ammoniaca dall'assorbitore in modo da ridurre la quantità di acqua, e quindi i consumi, del successivo lavaggio. Tale frazione di ricircolo viene anch'essa scelta per realizzare un compromesso tra le fughe e l'efficienza di cattura, esprimibili tramite i consumi di rigenerazione. Nel caso di impianto chilled, tutti i solidi finiscono nel flusso di RICH e la frazione di ricircolo si riferisce solo ai composti liquidi; nel caso di impianto cooled invece, non si ha formazione di sali e quindi il ricircolo è considerato su tutta la portata del flusso in questione. Nel caso cooled di conseguenza al posto dell'idrociclone c'è un semplice splitter. Lo scambiatore HX, inoltre, ha il compito di riportare il ricircolo alla stessa temperatura dell'assorbitore, quindi a 7 °C attraverso un impianto frigorifero o a 20 °C con un air cooler. Questa differenza è sostanziale per i consumi di questo componente: a parità di potenza termica da smaltire la potenza elettrica spesa aumenta di un ordine di grandezza per il caso chilled.

Nella Figura 4.1 è assente un flusso sul fondo dell'assorbitore, quello di ammoniaca e acqua proveniente dallo stripper, che sarà poi presente nell'impianto completo e ha funzione di reintegro. In questa fase però non è possibile stimarlo, anche se è noto che sarà proporzionale al flusso diretto ai lavaggi e, data la sua funzione, si assume per il momento che le prestazioni dell'assorbitore ne siano indipendenti.

4.2.1 Definizione CO₂ loading per l'analisi

Per effettuare l'analisi del solo assorbitore è necessario fissare la CO₂ loading, ovvero il rapporto molare tra la quantità di CO₂ e quella di NH₃ presenti nel LEAN. Questo parametro è un indice dell'efficienza del rigeneratore: a parità di tutte le altre condizioni, un suo aumento corrisponde ad una temperatura di rigenerazione inferiore perché si ammette una maggiore dose di anidride carbonica, di quella entrante attraverso il RICH, che non deve essere rigenerata.

Si è scelto quindi di variare la CO₂ loading ad intervalli di 0.5 individuando per ogni valore considerato il fattore stechiometrico che consente una cattura del 90% circa; a questo punto si compie un'analisi grossolana dei consumi delle configurazioni selezionate, considerando un sistema assorbitore-rigeneratore. Tutto ciò fissando gli altri due parametri principali a valori ritenuti "intermedi" per la futura analisi: si sono assunti in questa fase una concentrazione di ammoniaca nel LEAN del 15% e una pressione di rigenerazione di 10 bar. Si riportano quindi i risultati di entrambi i casi in tabella 4.1:

Tabella 4.1 Risultati per la scelta del CO₂ loading

CASO CHILLED			CASO COOLED		
CO ₂ loading	K	Consumi [MW _{el}]	CO ₂ loading	K	Consumi [MW _{el}]
0,4	2,5	82,262	0,3	4,2	57,313
0,45	3,25	81,744	0,35	5,5	55,641
0,5	4,5	83,677	0,4	8	55,579

Per l'analisi sull'assorbitore si scelgono quindi CO₂ loading 0.45 per il caso chilled e 0.35 per il caso cooled. Su questa seconda decisione pesa il fatto che a parità di consumi stimati, il fattore stechiometrico aumenta di molto e ciò comporta maggiori portate nell'impianto e quindi maggiori consumi in prospettiva, oltre che a maggiori costi. Bisogna però leggere questi risultati solo come tendenze e non interpretarli come valori assoluti, perché le assunzioni fatte in questo paragrafo non consentono un corretto confronto tra le due configurazioni, e al momento non è questo lo scopo.

Aldilà dell'analisi successiva, questo passaggio si può definire d'inizializzazione, in quanto restituisce non solo la quantità di anidride carbonica nel LEAN, ma anche un primo valore di fattore stechiometrico attorno al quale muoversi per ottenere i risultati desiderati.

4.2.2 Variazione della posizione del LEAN e del ricircolo

Si procede quindi alla variazione della posizione dei flussi di LEAN e di ricircolo, impostando la CO₂ loading assegnata e una frazione di ricircolo fissa.

I parametri che si utilizzano per caratterizzare le prestazioni dell'assorbitore sono l'efficienza di cattura della CO₂ e le fughe di ammoniaca. Per il caso chilled inoltre, avendo lo scambiatore HX dei consumi rilevanti, si è ritenuto opportuno valutarne il consumo termico come parametro. Si ottengono i risultati riportati nelle figure successive, nelle quali la posizione "5" indica la testa della colonna e la posizione "1" il fondo. Per ogni configurazione sono riportate delle concentrazioni e dei fattori stechiometrici differenti: per il caso chilled concentrazioni 0.1, 0.15 e 0.2 e K 3 e 3.5; per il caso cooled concentrazioni 0.05, 0.1 e 0.15 e K 5 e 5.5.

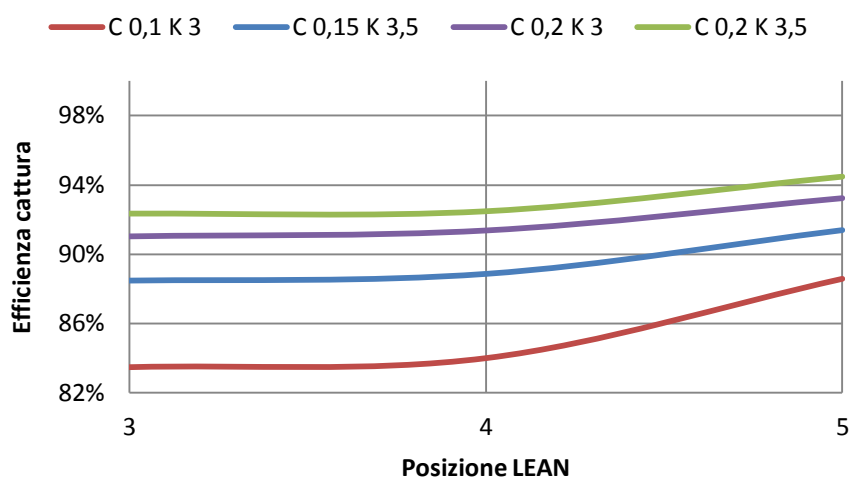


Figura 4.3 Efficienza di cattura al variare del LEAN-caso chilled

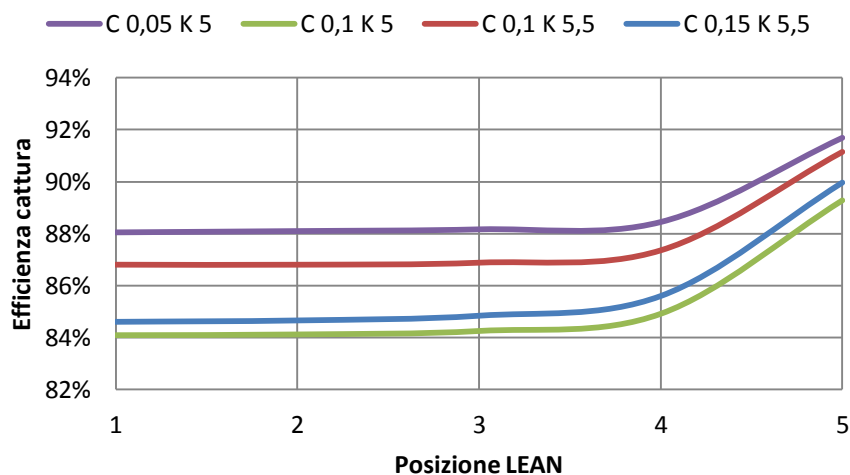


Figura 4.4 Efficienza di cattura al variare del LEAN-caso cooled

In entrambe le configurazioni si nota come spostando il LEAN in alto l'efficienza di cattura aumenta; le tendenze sono inoltre confermate anche a diversi fattori stechiometrici e a diverse concentrazioni. Ciò accade in quanto più piatti si mettono a disposizione dei reagenti, conseguentemente più reazioni di assorbimento avvengono. I primi tre piatti presentano poi le stesse condizioni per tutte gli indicatori considerati e per questo le analisi si fermano in alcuni casi volutamente al terzo piatto.

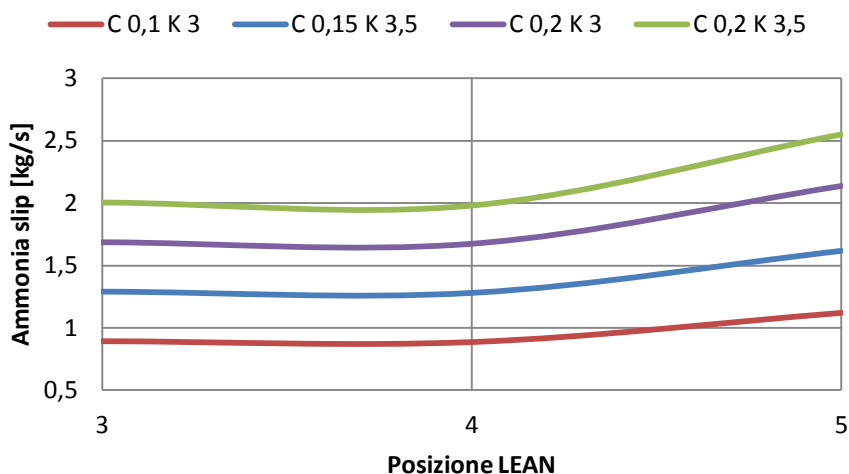


Figura 4.5 Ammonia slip al variare del LEAN-caso chilled

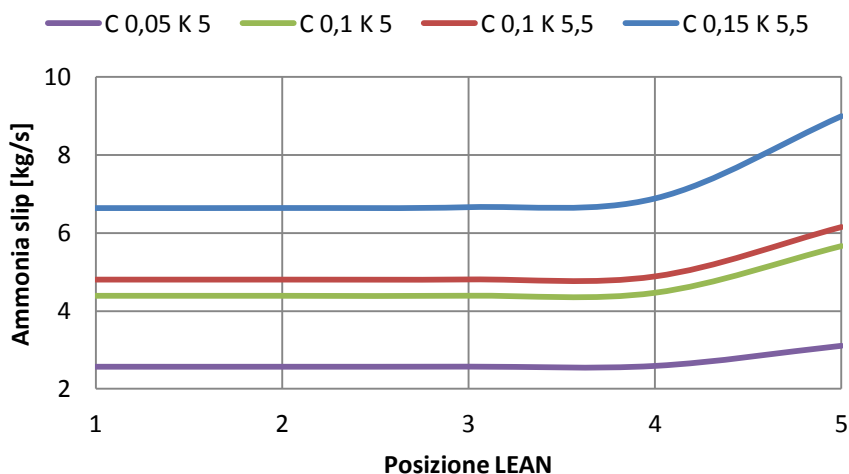


Figura 4.6 Ammonia slip al variare del LEAN-caso cooled

Riguardo le fughe di ammoniaca, si ha un aumento spostando il LEAN più in alto, anzi alcuni casi evidenziano un piccolo minimo sul quarto piatto. Ciò accade poiché introducendo l'ammoniaca più in alto, essendo questa un composto molto volatile, tende a fuggire maggiormente.

Analizziamo ora l'influenza del ricircolo: in Figura 4.7 e Figura 4.8 è riportata l'efficienza di cattura al variare della frazione di ricircolo, considerando la posizione del LEAN sul piatto "5", "4" ed eventualmente "3"; in Figura 4.9 e in Figura 4.10 si riporta invece l'ammonia slip, per entrambe le configurazioni, con le medesime posizioni del LEAN delle precedenti.

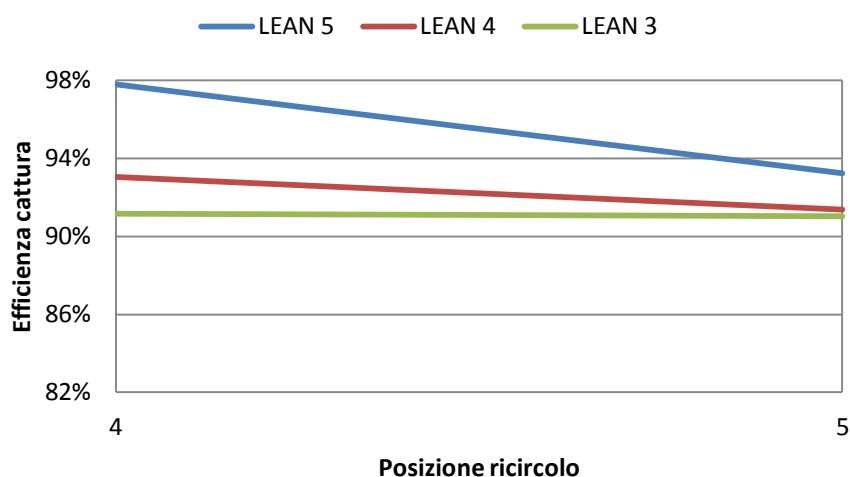


Figura 4.7 Efficienza di cattura al variare del ricircolo-caso chilled

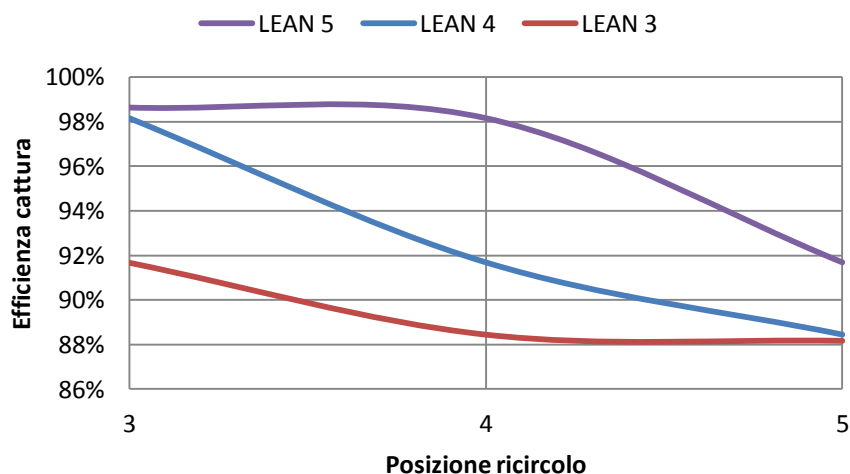


Figura 4.8 Efficienza di cattura al variare del ricircolo-caso cooled

La posizione del ramo di ricircolo incide poco sull'efficienza di cattura, a parte i casi in cui si trovi uno o più piatti sotto la posizione del LEAN, nei quali si raggiungono valori molto elevati. Questi vanno però scartati in quanto ad un aumento di cattura così elevato, che chiaramente non si ha nemmeno la necessità di raggiungere, si accompagna un aumento di fughe vertiginoso, come illustrato nelle seguenti figure.

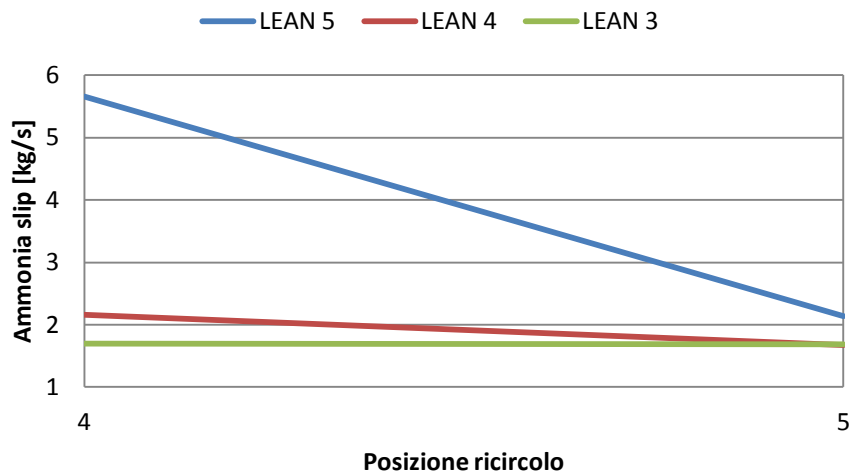


Figura 4.9 Ammonia slip al variare del ricircolo-caso chilled

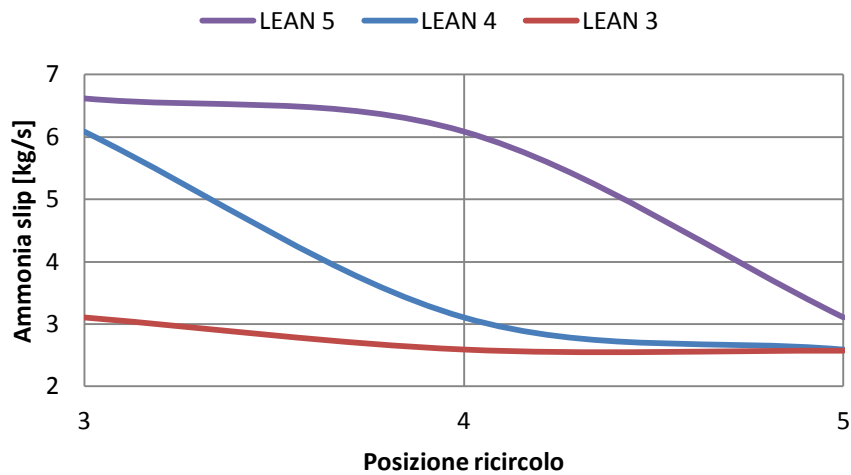


Figura 4.10 Ammonia slip al variare del ricircolo-caso cooled

La posizione del flusso di ricircolo più conveniente è quindi sul piatto di testa, indipendentemente dalla posizione che occupa il LEAN.

Per il caso chilled si è considerato, come detto, un ulteriore parametro, ovvero la richiesta termica dello scambiatore del ramo di ricircolo. Si riportano qui di seguito i risultati ottenuti, considerando in Figura 4.11 le concentrazioni e gli stessi K analoghi alla Figura 4.3 e in Figura 4.12 le posizioni del LEAN sul quinto, quarto e terzo piatto come in precedenza.

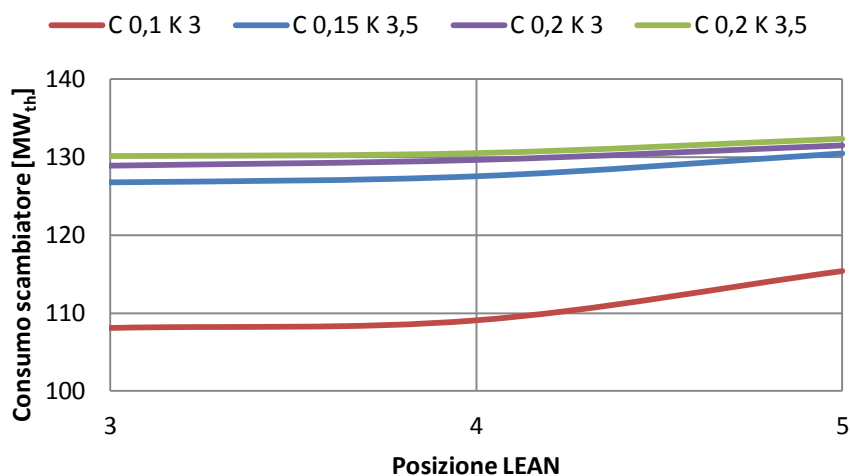


Figura 4.11 Consumo scambiatore al variare del LEAN-caso chilled

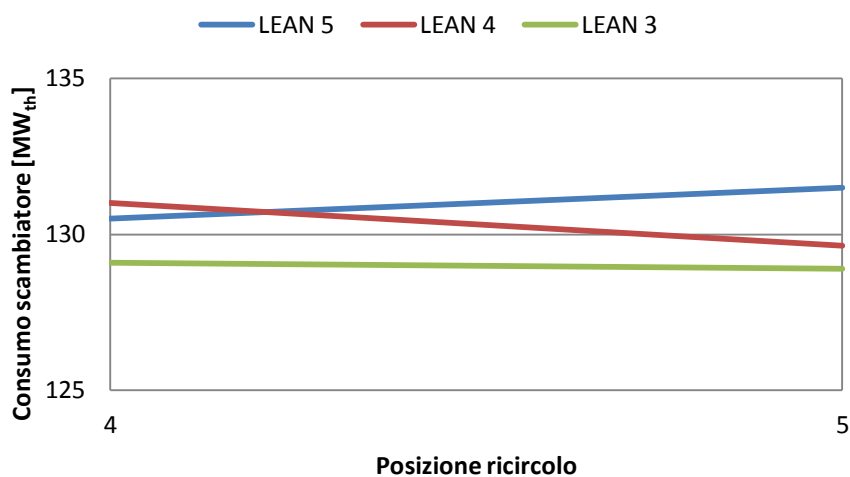


Figura 4.12 Consumo scambiatore al variare del ricircolo-caso chilled

Queste ultime due figure mostrano che il consumo dello scambiatore varia a seconda del posizionamento dei flussi, ma lo fa in modo poco consistente. Gli altri due parametri rimangono quindi quelli prevalenti su cui compiere una scelta.

Se è sempre conveniente posizionare il flusso di ricircolo sul piatto di testa, dall'analisi compiuta sul LEAN emergono, per entrambe le configurazioni, due soluzioni differenti:

- un posizionamento al quinto piatto, che garantisce una cattura migliore ma delle fughe di ammoniaca superiori;
- un posizionamento sul quarto piatto, che viceversa prevede delle fughe inferiori a discapito dell'efficienza di cattura.

Per compiere questa decisione si è deciso di fare nuovamente un'analisi grossolana sui consumi di un sistema assorbitore-rigeneratore, in modo da esprimere l'efficienza di cattura in termini più pratici, ovvero come una potenza elettrica. I consumi includono, oltre alla rigenerazione, anche le pompe e gli scambiatori, impostando un target di cattura del 90%.

4.2.3 Configurazione finale

I risultati raccolti finora hanno permesso di determinare la posizione del flusso di ricircolo e due possibili alternative per la posizione del LEAN. Allo stesso tempo però, è stata fornita già un'indicazione su quali concentrazioni di ammoniaca e quali fattori stechiometrici verranno considerati nelle analisi successive. In particolare una variazione della concentrazione cambia in modo sostanziale le prestazioni dell'intero sistema, quindi ognuna di esse costituisce un "gruppo" di soluzioni che mantiene un andamento all'incirca uniforme al variare delle posizioni dei flussi e delle frazioni di ricircolo.

Caso Chilled

Per il caso chilled sono risultati interessanti i casi a concentrazione di ammoniaca 0.1, 0.15 e 0.2; sono stati effettuate quindi delle simulazioni considerando il LEAN al quinto e al quarto piatto e variando la frazione di ricircolo sui liquidi uscenti dal fondo dell'assorbitore. Quello che conta in questa fase di studio, oltre alle tendenze, è anche il valore assoluto dei consumi o delle fughe, perché è importante scegliere un punto di funzionamento ottimale per ogni "gruppo" di soluzioni.

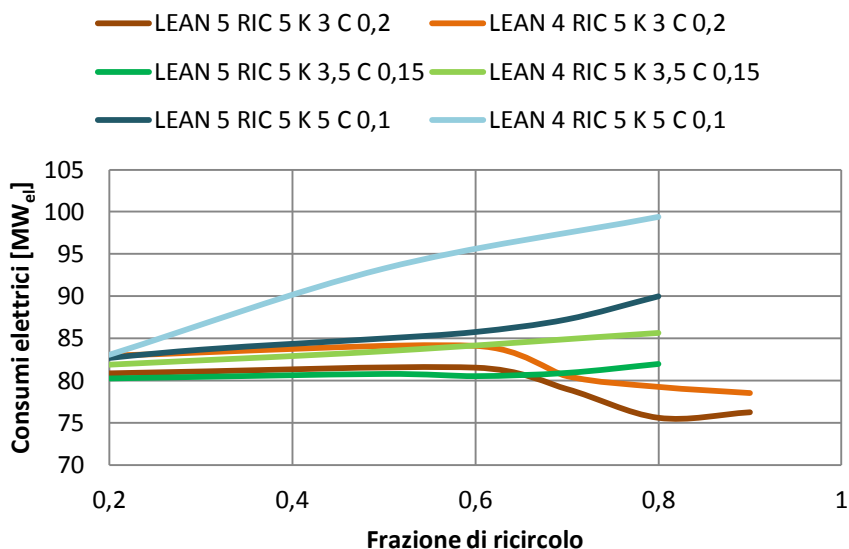


Figura 4.13 Consumi elettrici al variare della frazione di ricircolo-caso chilled

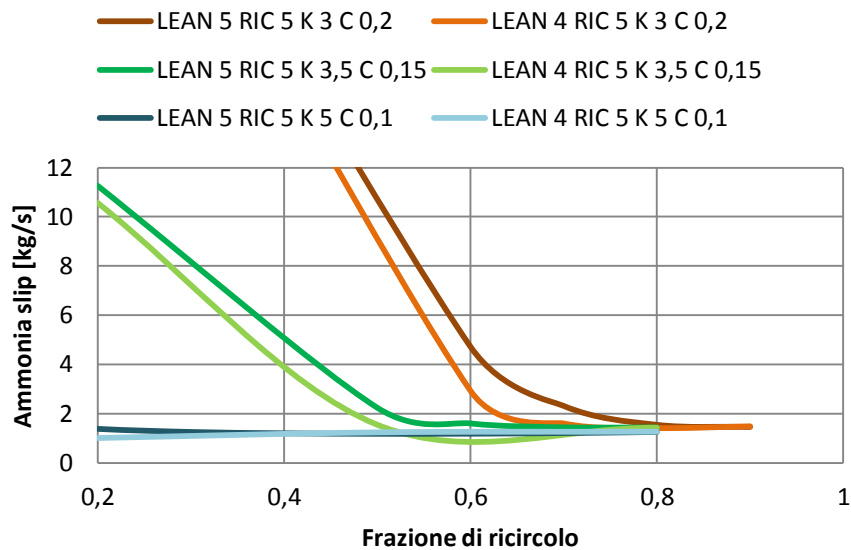


Figura 4.14 Ammonia slip al variare della frazione di ricircolo-caso chilled

Alla luce di questi risultati, a parità di concentrazione di ammoniaca la soluzione con il LEAN nel quinto piatto risulta vincente: a fronte di un miglioramento dei consumi dell'ordine del MW, le fughe sono di poco superiori e in alcuni casi con una differenza limitatissima. Confrontando poi gli andamenti delle diverse concentrazioni, si verifica che al crescere dell'ammoniaca introdotta nel LEAN le fughe aumentano ovviamente in valore assoluto; il punto di funzionamento ottimale si sposta inoltre proporzionalmente a frazioni di ricircolo maggiori per lo stesso fenomeno. Per i casi considerati si è scelto un valore minimo di frazione di ricircolo uguale a 0.2 e un valore massimo pari a 0.8; fa eccezione il caso a concentrazione di ammoniaca al 20% in quanto, in presenza di un minimo assoluto dei consumi proprio per una frazione di ricircolo dello 0.8, si è indagato anche il caso a 0.9. Per questi motivi, per il proseguo del lavoro, l'assorbitore assume queste configurazioni:

- Per concentrazione di ammoniaca al 20 % il LEAN e il ricircolo sono posti in testa e si adotta una frazione di ricircolo dell'80%;
- Per concentrazione di ammoniaca al 15 % il LEAN e il ricircolo sono posti in testa e si adotta una frazione di ricircolo del 70%;
- Per concentrazione di ammoniaca al 10 % il LEAN e il ricircolo sono posti in testa e si adotta una frazione di ricircolo del 30%.

Da questa prima parte di analisi s'intuisce già che tra le soluzioni scelte la più promettente sembra la prima, tuttavia va svolto ancora un processo di ottimizzazione più affinato che validerà o meno questa indicazione; inoltre bisogna tener conto che queste tendenze si riferiscono ad una cattura del 90% di CO₂.

Caso cooled

Per il caso cooled sono risultati interessanti i casi a concentrazione di ammoniaca 0.05 e 0.1; sono state effettuate quindi delle simulazioni considerando il LEAN al quinto e al quarto piatto e variando la frazione di ricircolo sulla totalità del flusso uscente dal fondo dell'assorbitore da un valore minimo di frazione di ricircolo uguale a 0.1 e un valore massimo pari a 0.8.

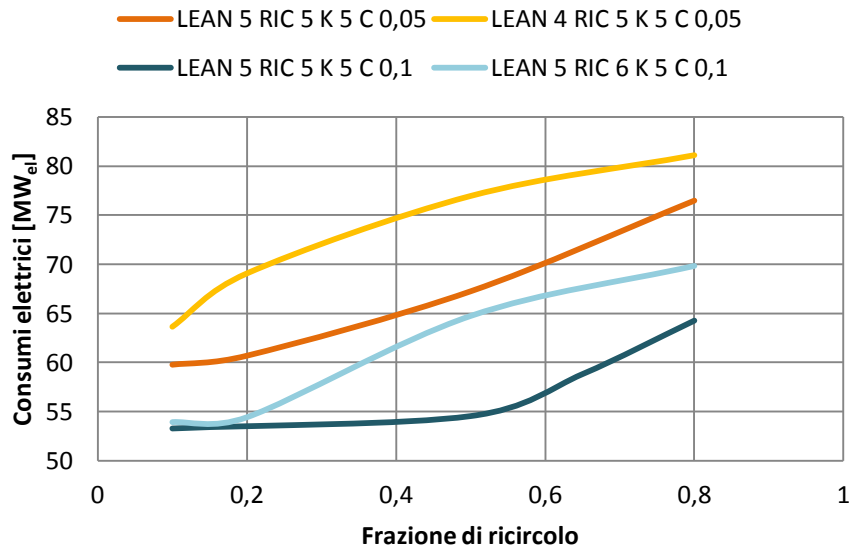


Figura 4.15 Consumi elettrici al variare della frazione di ricircolo-caso cooled

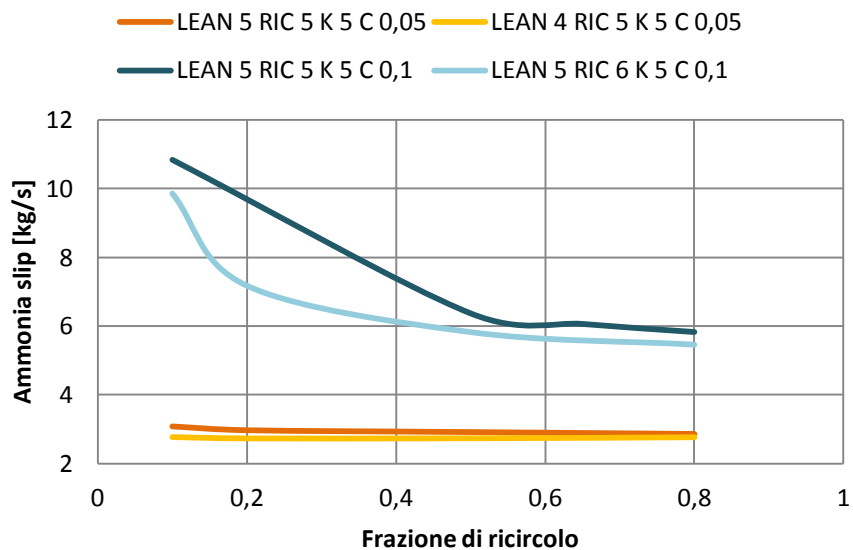


Figura 4.16 Ammonia slip al variare della frazione di ricircolo-caso cooled

Dai risultati si nota che il LEAN sul quinto piatto è nuovamente vincente sul quarto per la concentrazione 0.05: a quasi parità di fughe i consumi sono molto inferiori. Per la concentrazione 0.1 si è scelto di confrontare invece la soluzione “LEAN e ricircolo sul quinto piatto” con una nuova “LEAN sul quinto e ricircolo su un eventuale sesto piatto”: quest’ultima dovrebbe presentare le stesse fughe della soluzione “LEAN sul quarto e ricircolo sul quinto piatto”, ma aggiungendo un piatto la cattura dovrebbe aumentare. Anche per la concentrazione 0.1 però risulta essere migliore la medesima soluzione dello 0.05: le fughe crescono un poco, ma la potenza elettrica spesa è molto minore. Il comportamento delle due concentrazioni è molto differente invece al variare della frazione di ricircolo. Si scelgono quindi le tre seguenti configurazioni:

- Per concentrazione di ammoniaca al 5 % il LEAN e il ricircolo sono posti in testa e si adotta una frazione di ricircolo del 10%;
- Per concentrazione di ammoniaca al 10 % il LEAN e il ricircolo sono posti in testa e si adotta una frazione di ricircolo del 10%;
- Per concentrazione di ammoniaca al 10 % il LEAN e il ricircolo sono posti in testa e si adotta una frazione di ricircolo del 50%.

Per la concentrazione al 10% si adotta una doppia frazione di ricircolo per dimostrare l’incidenza che le fughe di ammoniaca possono avere sui consumi, essendo la soluzione con ricircolo al 10% molto peggiore per le prime ma leggermente migliore per i secondi. Una concentrazione di ammoniaca maggiore non è stata presa in considerazione in quanto si è verificato che le fughe sarebbero inaccettabili e la cattura sarebbe inferiore, come mostrato in Figura 4.4 e in Figura 4.6. Le configurazioni più promettenti sembrano essere la prima e la terza, una che garantisce fughe molto basse e l’altra che presenta consumi più contenuti; con il successivo processo di ottimizzazione si avranno le idee più chiare su quale sia la migliore.

4.3 Variazione dei parametri principali

Una volta determinate le posizioni dei flussi e la frazione di ricircolo, si procede alla scelta dei parametri principali, ovvero fattore stechiometrico, concentrazione iniziale di ammoniaca nel LEAN e pressione di rigenerazione. L’analisi viene inoltre condotta a tre diverse percentuali di cattura (90%, 85% e 80%) in funzione di una successiva valutazione dei consumi specifici, essendo la variabile in questione a discrezione del progettista dell’impianto.

In questa fase si considera un impianto di base, come illustrato in Figura 4.17.

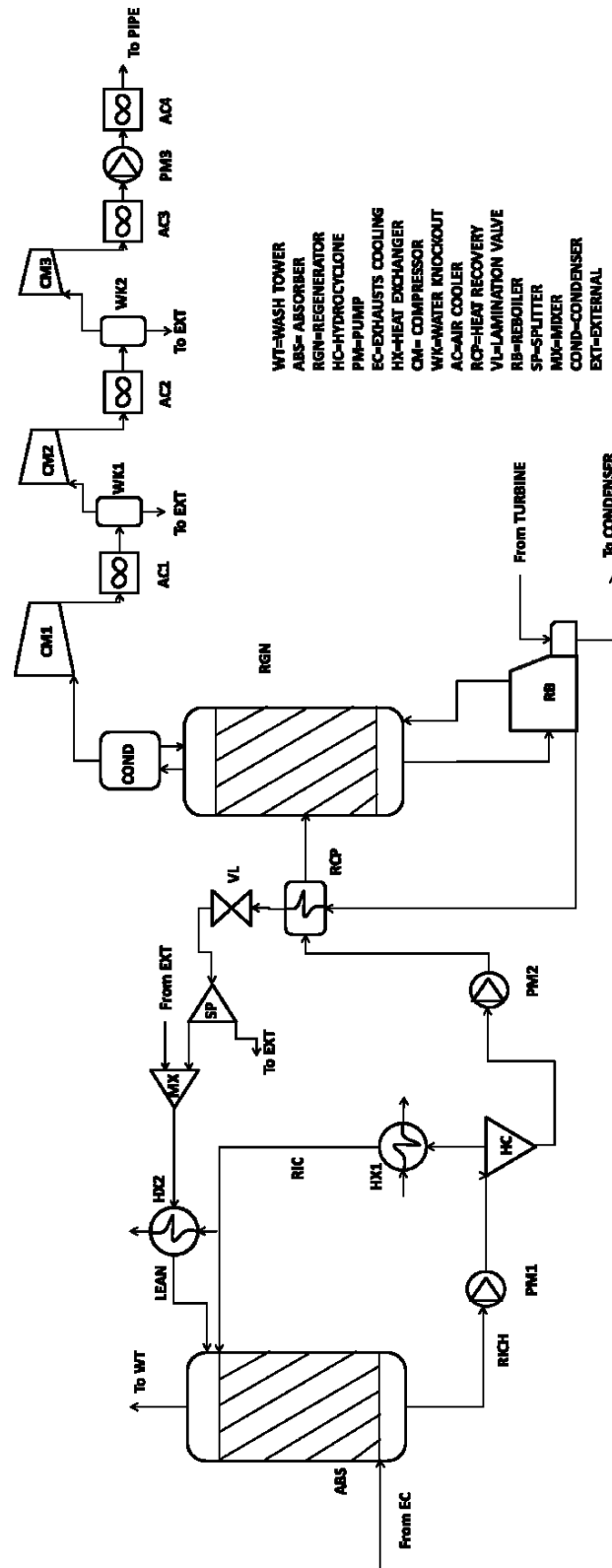


Figura 4.17 Schema impianto di base: assorbitore, rigeneratore e compressione

Il flusso di RICH uscente dal ciclone viene pressurizzato dalla pompa PM2 fino alla pressione di rigenerazione e prima di entrare nel rigeneratore si preriscalda con il flusso uscente dal fondo di esso. Il rigeneratore è modellizzato anch'esso con 5 flash: sul piatto centrale entra il RICH, sul fondo esce il flusso rigenerato e in testa esce il prodotto desiderato. Il reboiler è il componente che fornisce il calore necessario sfruttando uno spillamento di vapore dalla turbina. I lavaggi vengono in questo caso simulati da un condensatore che opera a 35°C, raffreddato tramite air cooler, permettendo di abbattere in modo consistente le fughe di ammoniaca e facendo riciclare acqua nel rigeneratore, evitandone l'asciugatura. La fase di compressione è divisa in tre stadi interrefrigerati, con il medesimo rapporto di compressione; all'uscita dei primi due stadi avviene uno spurgo dell'acqua condensata durante il processo. Raggiunti gli 80 bar all'uscita del CM3, la CO₂ ora allo stato supercritico viene pompata a 110 bar e raffreddata per essere fornita a 25 °C. Tornando al flusso povero uscente dal fondo del rigeneratore, dopo essere passato attraverso il recuperatore, viene depressurizzato e con uno spurgo e un reintegro viene riportato nella composizione di design fissata dall'utente mediante il fattore stechiometrico e la concentrazione di ammoniaca. Lo scambiatore HX2 raffredda poi il LEAN fino alla temperatura di assorbimento. Gli scambiatori HX1 e HX2 sono in questa parte l'unica differenza, che si dimostrerà non di poco conto, tra la configurazione chilled e cooled: per la prima elaborano fluido frigorifero, per la seconda sono semplici air cooler.

I parametri che si utilizzano per verificare la bontà del procedimento sono:

- le fughe di ammoniaca dall'assorbitore;
- i consumi elettrici, somma di vari contributi: potenza persa dalla turbina per la rigenerazione del solvente, compressori, pompe, chiller ed air coolers.

I parametri da variare sono gli stessi per entrambe le configurazioni, ma hanno intervalli differenti. Nel paragrafo precedente sono state già determinate le frazioni di ricircolo per ogni concentrazione di ammoniaca considerata. Per ognuno di questi casi si variano pressione di rigenerazione e fattore stechiometrico. La strategia utilizzata per definire l'intervallo di quest'ultimo parametro è la ricerca di un minimo nei consumi quando possibile, altrimenti, in caso di andamento asintotico, si adotta un limite superiore o inferiore a seconda degli scostamenti dei risultati. Si pone inoltre un limite in caso di un andamento asintotico verticale delle fughe di ammoniaca.

4.3.1 Caso chilled

Si valutano quindi varie combinazioni dei parametri, considerando:

- per il fattore stechiometrico valori compresi tra il 2.5 e il 5;
- per la concentrazione i valori 0.1, 0.15 e 0.2 ;
- per la pressione di rigenerazione i valori 5, 10 e 15 bar.
- per l'efficienza di cattura i valori 80%, 85% e 90%.

Per il fattore stechiometrico si è utilizzato un passo di simulazione di 0.5, ridotto a 0.25 intorno ai valori che mostrano risultati più interessanti.

I risultati dell'ammonia slip sono riportati in Figura 4.18 e i consumi in Figura 4.19.

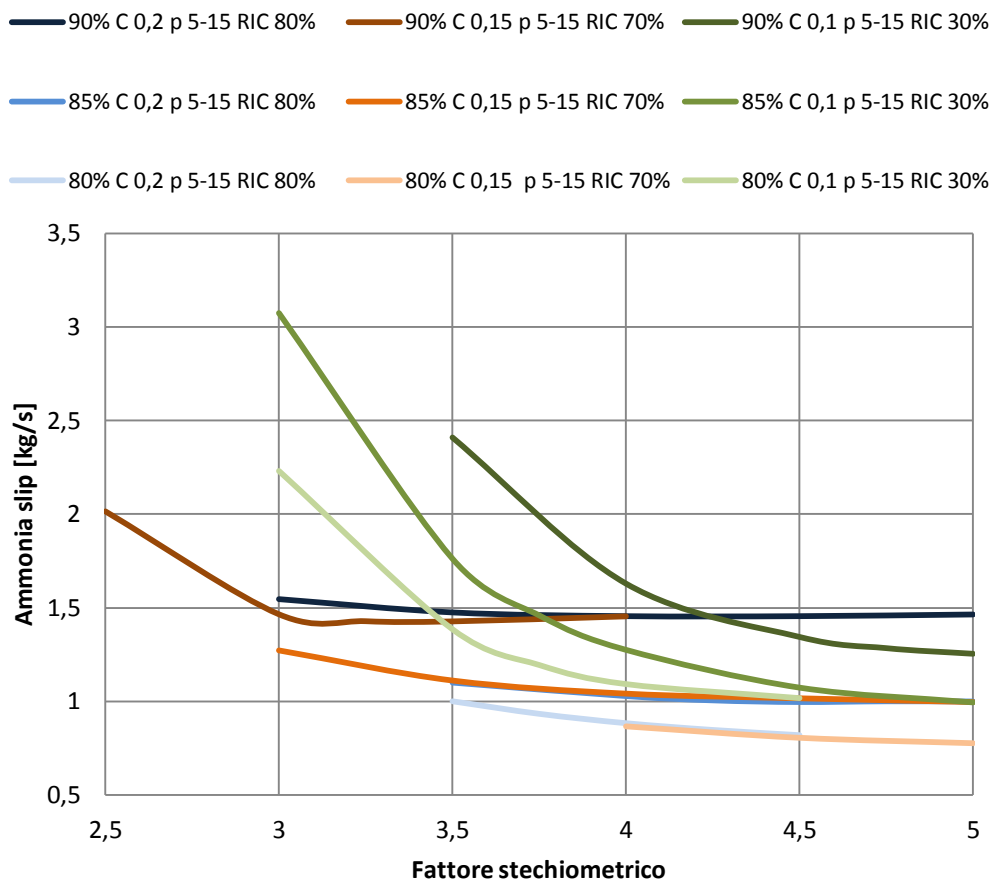


Figura 4.18 Ammonia slip per lo schema di base-caso chilled

Le fughe di ammoniaca dall'assorbitore, dipendendo unicamente dalle condizioni di funzionamento di questo componente, sono indipendenti dalla pressione di rigenerazione e sono quindi rappresentate con un'unica tendenza. Dal grafico si nota immediatamente che c'è un andamento generale di decrescita delle fughe all'aumentare del fattore stechiometrico. Ciò è spiegabile con il fatto che l'assorbimento della CO_2 dipende dalle proporzioni dei tre composti e dalla temperatura del processo: ad una data temperatura c'è quindi una proporzione ottimale dei reagenti che massimizza le reazioni di assorbimento, quindi pur aumentando la presenza di ammoniaca in queste condizioni le fughe diminuiscono. Per lo stesso motivo accade che, a parità di fattore stechiometrico, ad una concentrazione di ammoniaca inferiore possano corrispondere fughe superiori.

Per il caso chilled comunque, date le basse temperature, la volatilità dell'ammoniaca si manifesta meno, con valori assoluti dell'ammonia slip relativamente contenuti.

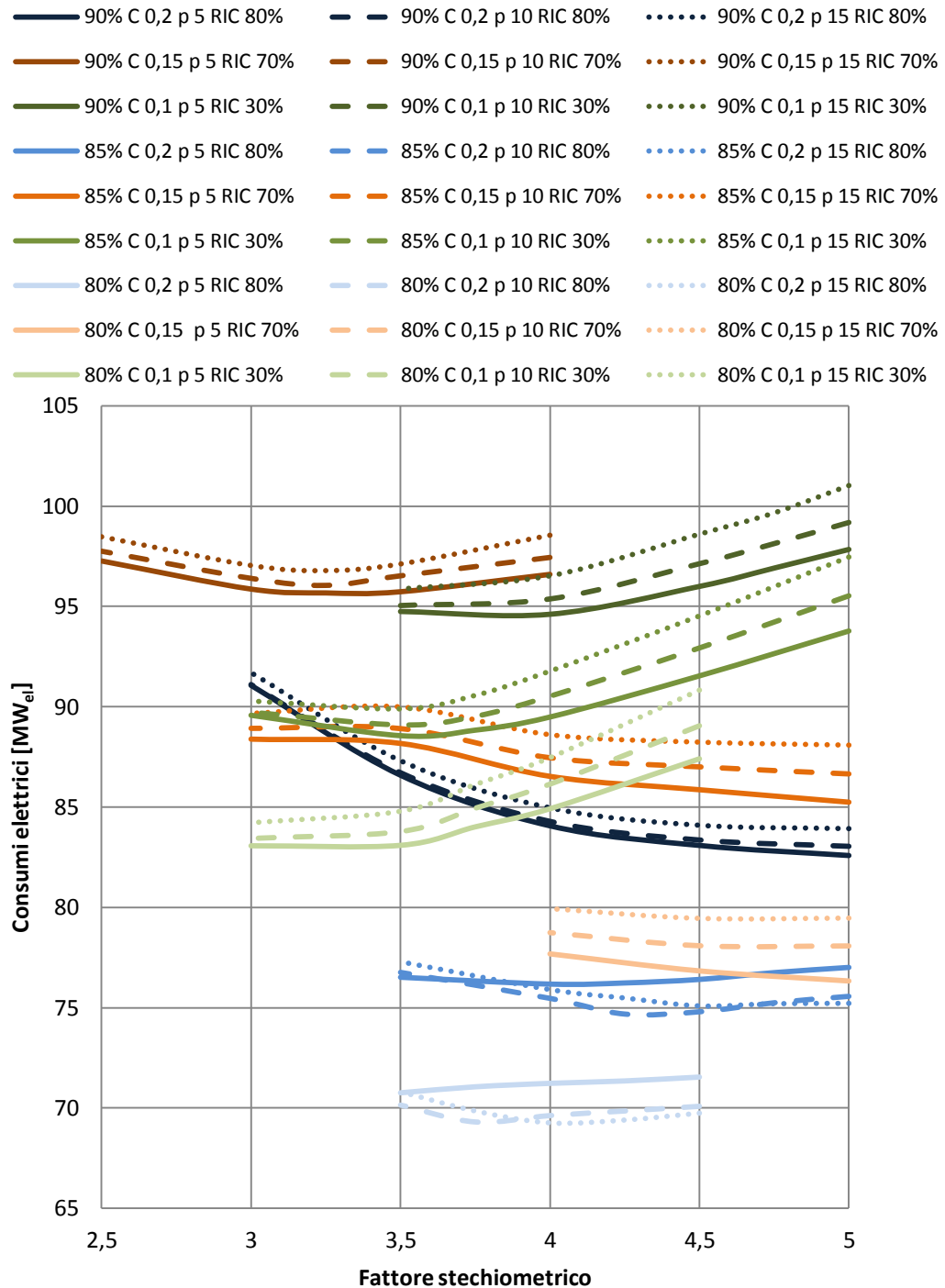


Figura 4.19 Consumi elettrici per lo schema di base-caso chilled

Per quanto riguarda i consumi elettrici, l'andamento è piuttosto vario come si può notare. Sicuramente un fattore che determina questa irregolarità nelle tendenze è il consumo rilevante dei chiller: se la spesa di compressione è costante a parità di pressione di rigenerazione e a parità di target di cattura, la variazione dei consumi segue l'interazione tra gli andamenti della spesa di rigenerazione e del consumo degli scambiatori frigoriferi, che hanno lo stesso ordine di grandezza; gli altri ausiliari non hanno invece un'influenza significativa. L'Heat Duty specifico, definito come richiesta termica della rigenerazione per chilogrammo di CO₂ rigenerata, ha variazioni inferiori al 10% tra tutte le configurazioni; i grandi scostamenti di potenza persa dalla turbina derivano quindi dalla variazione della temperatura di rigenerazione, che richiede vapore più o meno pregiato alla turbina. La temperatura di rigenerazione è proporzionale alla pressione di rigenerazione, quindi pressioni minori garantiscono meno potenza persa in turbina; pressioni minori però comportano spese di compressione maggiori, soprattutto considerando che per i 5, 10 e 15 bar in questione il rapporto di compressione totale è rispettivamente di 16, 8 e 5.33.

Generalmente conviene operare a 5 bar, essendo il risparmio di vapore per la turbina prevalente sull'aggravio dei consumi di compressione. Pressioni inferiori non sono state prese in considerazione, in quanto si rischierebbe di invertire questa tendenza e di far aumentare in modo molto consistente l'Heat Duty a causa dell'evaporazione di una frazione maggiore della molta acqua presente. Tra i risultati però ci sono due eccezioni a questa tendenza generale: i casi con concentrazione 0.2 e cattura all'85% e all'80%, per i quali risultano più performanti pressioni di rigenerazione rispettivamente di 10 bar e 15 bar. Ciò avviene perché a concentrazione 0.2 si opera a temperature di rigenerazione molto basse: in questi due casi sono comprese, per tutte le pressioni, tra i 63 °C e gli 84 °C. Al variare del fattore stechiometrico le temperature non possono scendere infinitamente, c'è un limite fisico-chimico: per questo motivo se per la cattura al 90% gli andamenti delle temperature sono gli stessi per tutte e tre le pressioni, al decrescere della cattura c'è un appiattimento delle stesse per i 5 bar all'85% di cattura e per i 5 e 10 bar all'80% di cattura. Questo fa sì che la sezione di compressione nei casi specifici assuma un ruolo determinante per la scelta della pressione di rigenerazione.

Per quanto riguarda il consumo del chiller, il suo consumo aumenta con il fattore stechiometrico perché, a parità di concentrazione di ammoniaca, questo significa più portata di ammoniaca e soprattutto di acqua da raffreddare. L'influenza sui consumi complessivi si nota per la concentrazione 0.1 dove si ha, oltre un certo valore, un andamento fortemente crescente con il fattore stechiometrico: a causa delle maggior portate, il peso del chiller è maggiore rispetto a quello della potenza persa. Per le concentrazioni 0.15 e 0.2 si ha generalmente una tendenza opposta, in quanto prevale l'effetto di una minore potenza persa in turbina, a causa delle temperature di rigenerazione comprese tra i 60 °C e i 90 °C circa. Fa eccezione il caso a concentrazione 0.15 con cattura al 90%, per il quale le portate in gioco e le temperature di rigenerazione tra i 95 °C e i 125 °C rendono questa soluzione affine a quelle con concentrazione 0.1: si forma quindi un minimo a un fattore stechiometrico

relativamente basso. La particolarità di questa combinazione si manifesta anche nell'andamento delle fughe, che sembra intermedio tra quello a concentrazione 0.2 e quello a 0.1. I casi con concentrazione 0.15 con cattura all'85% e all'80% seguono invece lo stesso andamento dello 0.2. Una tendenza leggermente diversa è presentata anche dai casi a concentrazione 0.2 con cattura all'85% e ancor più all'80%, per gli stessi motivi sopra riportati: arrivati al limite della temperatura di rigenerazione, l'aumento dei consumi dei chiller al crescere del fattore stechiometrico prevale sulla minima, se non assente, decrescita del consumo legato alla rigenerazione.

Il caso chilled, che è quello di riferimento dalla letteratura per il CAP, come si vede dai risultati, ha delle fughe di ammoniaca relativamente basse e in molte combinazioni temperature di rigenerazione piuttosto contenute: tutto ciò deriva dalla formazione dei sali in condizione gelide, che permettono una CO₂ loading alta e quindi spese di rigenerazione contenute e minor volatilità dell'ammoniaca. Lo svantaggio è però il consumo dell'impianto frigorifero per operare in queste condizioni, molto consistente come già sottolineato.

Considerando gli andamenti generali, a parità di efficienza di cattura la soluzione più performante appare sicuramente quella con concentrazione di ammoniaca al 20%: i consumi sono nettamente inferiori, mentre per il solo caso al 90% di cattura si ha un'ammonia slip di poco superiore alle altre configurazioni.

In ogni caso, prima di scegliere i parametri univoci che caratterizzeranno la configurazione d'impianto ad una certa percentuale di cattura, occorre fare un ulteriore passaggio: si adotterà un impianto più complesso, più simile a quello definitivo, dove si introducono i lavaggi e la sezione di stripping in modo da poter quantificare il contributo di abbattimento e stripping delle fughe nei consumi.

Per questo motivo si selezionano le migliori soluzioni ricavate per ogni concentrazione ad ogni efficienza di cattura: se i risultati hanno tendenze uniformi a parità di questi fattori, si assume che selezionando i casi migliori per ogni loro combinazione non si tralasci alcuna soluzione potenzialmente interessante per i passaggi successivi.

Per compiere questa selezione si adotta il seguente metodo: in presenza di un'unica soluzione che presenti un minimo relativo sia nei consumi sia nelle fughe, è l'unica selezionata per quella combinazione di concentrazione e cattura; se per la medesima combinazione il minimo per i consumi e per le fughe non coincidono, si selezionano uno o più casi a seconda della proporzionalità tra l'incremento delle fughe e la diminuzione dei consumi elettrici. Si scelgono quindi le seguenti combinazioni:

- cattura al 90%, concentrazione al 20%: K 5, pressione 5 bar; K 4.5, pressione 5 bar;
- cattura al 90%, concentrazione al 15%: K 3.25, pressione 5 bar;
- cattura al 90%, concentrazione al 10%: K 4.75, pressione 5 bar; K 4, pressione 5 bar;
- cattura all'85%, concentrazione al 20%: K 4.25, pressione 10 bar;

- cattura all'85%, concentrazione al 15%: K 5, pressione 5 bar;
- cattura all'85%, concentrazione al 10%: K 3.75, pressione 5 bar;
- cattura all'80%, concentrazione al 20%: K 4.25, pressione 15 bar; K 4, pressione 15 bar;
- cattura all'80%, concentrazione al 15%: K 5, pressione 5 bar;
- cattura all'80%, concentrazione al 10%: K 3.5, pressione 5 bar.

Ristringendo le successive analisi a questi casi, si nota che, escludendo la combinazione cattura al 90% e concentrazione 0.15 che è un'eccezione come già spiegato, al diminuire dell'efficienza di cattura i casi ottimali si presentano a coefficienti stechiometrici leggermente inferiori. Questo dimostra che quando gli andamenti rimangono uniformi con la cattura, c'è un rapporto ottimizzato tra fattore stechiometrico ed efficienza di cattura che rimane circa costante.

4.3.2 Caso cooled

Si valutano ora altre combinazioni dei parametri, considerando:

- per il fattore stechiometrico valori compresi tra il 4 e il 5.5;
- per la concentrazione i valori 0.05 e 0.1;
- per la pressione di rigenerazione i valori 5, 10 e 15 bar.
- per l'efficienza di cattura i valori 80%, 85% e 90%.

Per i motivi anticipati nel paragrafo 4.2.3, la concentrazione 0.1 viene valutata con una frazione di ricircolo al 10% e al 50%.

Anche per il caso cooled il passo utilizzato per la variazione del fattore stechiometrico è di 0.5, dimezzandolo a 0.25 ove i risultati si mostrino più interessanti.

In caso di efficienza di cattura all'80% si riportano inoltre i soli risultati della pressione di rigenerazione a 5 bar, essendo quelli a 10 bar e 15 bar poco significativi, per i motivi che si spiegheranno in seguito nel commento dei risultati.

Questi sono riportati in Figura 4.20 e Figura 4.21.

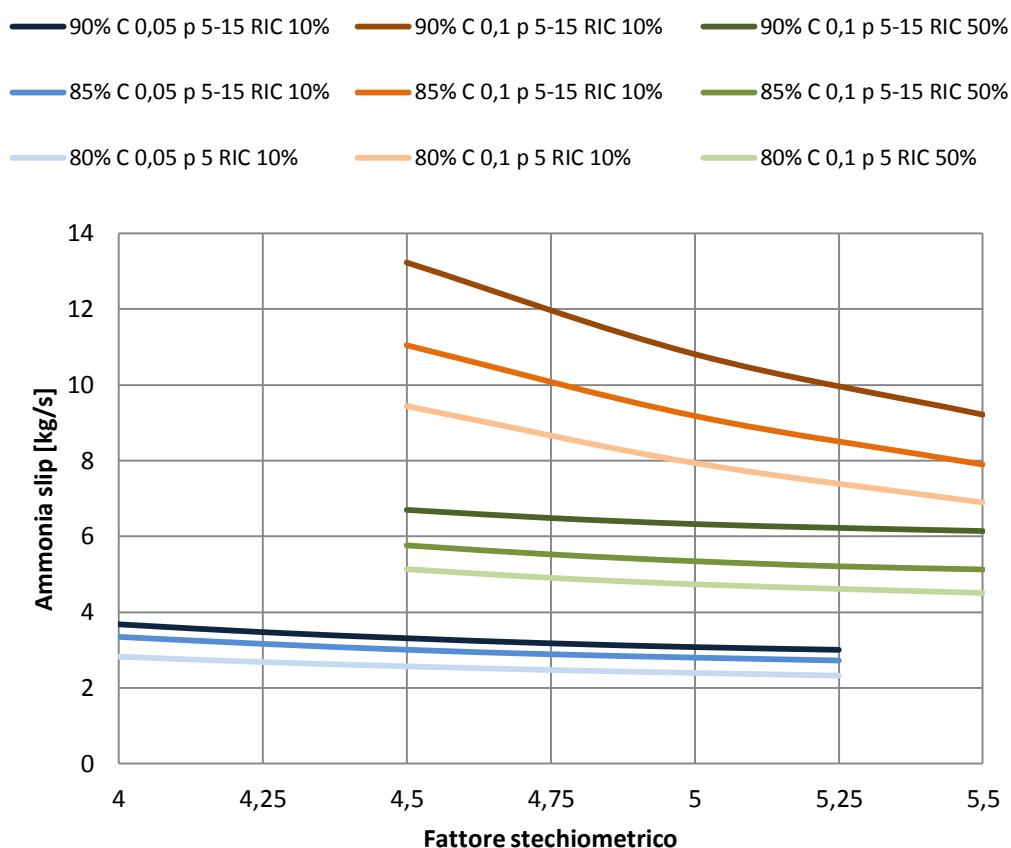


Figura 4.20 Ammonia slip per lo schema di base-caso cooled

Anche in questo caso le fughe sono indipendenti dalla pressione di rigenerazione e vengono rappresentate nella stessa serie. Si nota immediatamente che la tendenza, più o meno marcata in tutti casi, è quella di una diminuzione delle fughe al crescere del fattore stechiometrico. Il motivo, come spiegato nel paragrafo precedente, è la proporzione tra i reagenti che regola le reazioni di assorbimento. In termini di valori assoluti, le fughe sono molto più consistenti rispetto al caso chilled, a causa dell'assenza dei sali e dall'aumento di volatilità dell'ammoniaca (la temperatura operativa è 20 °C). È inoltre evidente l'uniformità delle tre configurazioni al variare dell'efficienza di cattura, segno che sono governate dagli stessi fenomeni chimico-fisici; tuttavia la riduzione delle fughe al diminuire dell'efficienza di cattura è minore per la concentrazione 0.05. Come si è notato inoltre nel paragrafo 4.2.2, al diminuire della concentrazione si ha una maggiore efficienza di cattura e minori fughe, mantenendo una tendenza regolare: questo sta a significare che in condizioni ambiente, in assenza di sali, una maggior diluizione in acqua favorisce le reazioni di assorbimento. I risultati della Figura 4.20 confermano infine che per la concentrazione di ammoniaca 0.1 un aumento della frazione di ricircolo dal 10% e al 50% permette una consistente riduzione delle fughe.

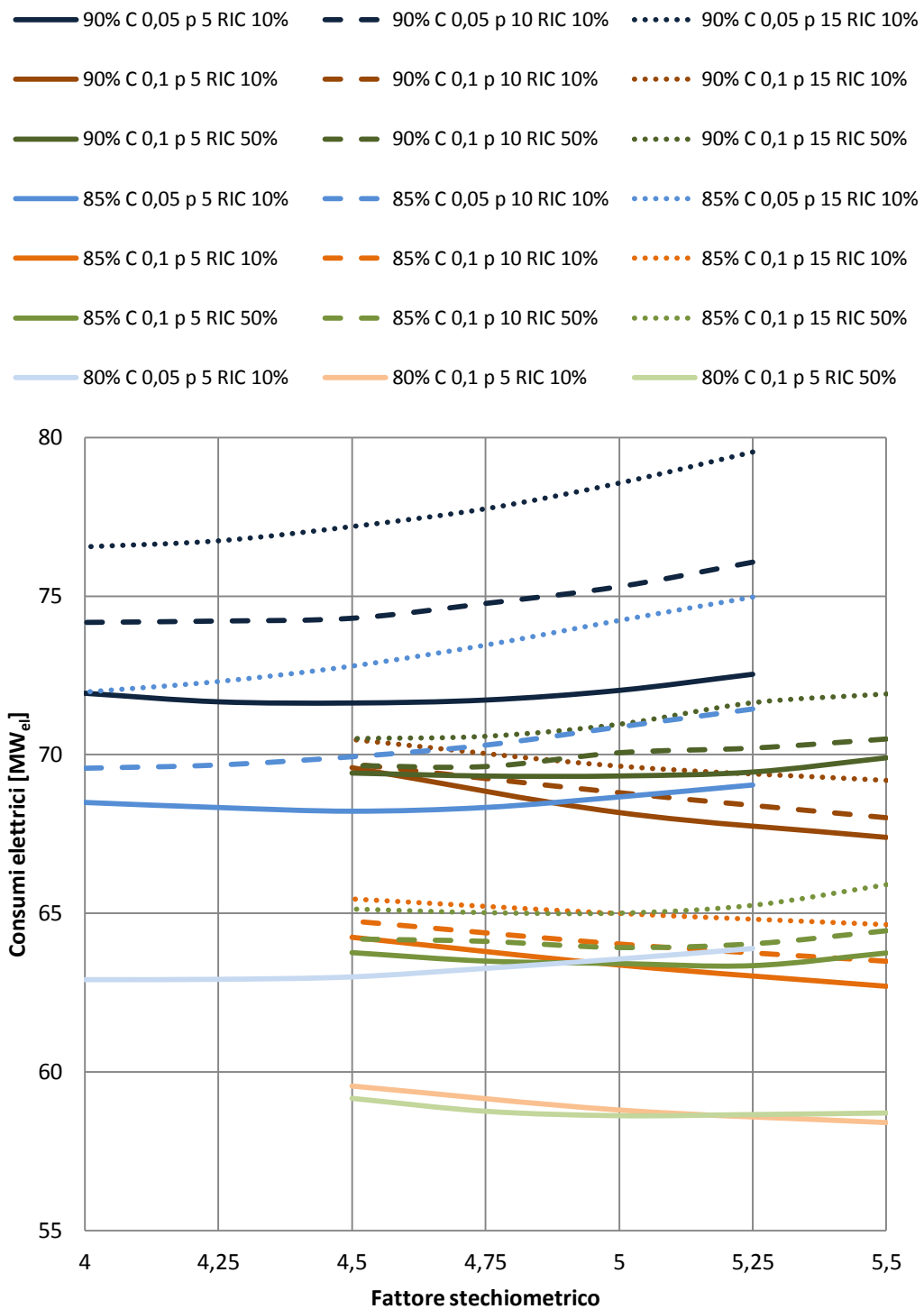


Figura 4.21 Consumi elettrici per lo schema di base-caso cooled

Riguardo all'analisi dei consumi, gli andamenti sono uniformi al variare dell'efficienza di cattura; a parità di configurazione, sembrano quasi traslati verticalmente. Per il caso cooled infatti le tendenze sono determinate sostanzialmente dalla variazione della potenza persa dalla turbina a vapore, essendo la spesa di compressione costante a parità di cattura e essendo la somma di tutti gli ausiliari un ordine di grandezza inferiore alle altre voci. La pressione migliore è sempre quella a 5 bar, in quanto l'effetto di riduzione del rapporto di compressione risulta meno importante rispetto all'aumento degli altri contributi; per questo motivo si è evitato di considerare le combinazioni all'80% di cattura a 10 bar e a 15 bar. Ciò è dovuto anche al fatto che le temperature di rigenerazione sono mediamente più alte della maggior parte delle combinazioni trattate nel caso chilled: complessivamente sono comprese tra i 100 °C e 130 °C circa e un incremento di 5 bar di pressione, a parità di tutto il resto, comporta un aumento medio di 10 °C. L'andamento della temperatura, al crescere del fattore stechiometrico, è decrescente a causa dell'aumento dell'efficienza di assorbimento. Questa decrescita tuttavia non compensa sempre, per i casi a concentrazione 0.05 e a concentrazione 0.1 con ricircolo al 50%, la crescita dell'Heat Duty. Le portate in gioco infatti sono enormi, migliaia di chilogrammi al secondo per il LEAN e il RICH, e questo fa sì che una variazione anche minima del fattore stechiometrico aumenti le portate di centinaia di chilogrammi al secondo. Si formano pertanto dei minimi quando l'aumento dell'Heat Duty supera il contributo che ha la diminuzione della temperatura di rigenerazione sulla potenza persa alla turbina. In ragione di questo fenomeno si è preferito per il caso cooled utilizzare più frequentemente un passo di simulazione di 0.25 sul fattore stechiometrico, pur mantenendo più limitato l'intervallo considerato. Andare a K superiori avrebbe infatti permesso probabilmente di trovare un minimo anche per le soluzioni a concentrazione 0.1 e frazione di ricircolo al 10%, ma sarebbe stato poco interessante e produttivo: le minime variazioni sui consumi e sulle fughe fino al K 5.5 lasciano intendere che i valori assoluti cambierebbero di poco e resterebbero davvero pessimi per l'ammonia slip.

Il caso cooled si caratterizza quindi per fughe di ammoniaca assai consistenti e temperature di rigenerazione notevoli; dovendo operare a basse concentrazioni di ammoniaca l'Heat Duty è conseguentemente più importante. L'impatto sul ciclo a vapore è pertanto maggiore rispetto al caso chilled, rispetto al quale però il consumo degli ausiliari è notevolmente ridotto.

Dai risultati delle simulazioni emerge una netta prevalenza delle soluzioni a concentrazione 0.05 sulle fughe di ammoniaca, mentre per quanto riguarda i consumi sono migliori le soluzioni a concentrazione 0.1; per determinare quali siano le migliori, anche a seconda dell'efficienza di cattura richiesta, è necessario compiere un'analisi più accurata. Nel successivo passaggio si introdurranno nell'impianto le sezioni di lavaggio e di stripping, riuscendo a valutare l'impatto che hanno sui consumi le fughe di ammoniaca.

La metodologia per la scelta delle combinazioni da portare avanti nelle simulazioni è analoga a quella usata nel caso chilled. Si scelgono quindi le seguenti:

- cattura al 90%, concentrazione al 5%: K 5.25, pressione 5 bar; K 4.75, pressione 5 bar; K 4.5, pressione 5 bar;
- cattura al 90%, concentrazione al 10%, frazione di ricircolo al 10%: K 5.5, pressione 5 bar;
- cattura al 90%, concentrazione al 10%, frazione di ricircolo al 50%: K 5.5, pressione 5 bar; K 5, pressione 5 bar;
- cattura all'85%, concentrazione al 5%: K 4.75, pressione 5 bar; K 4.5, pressione 5 bar;
- cattura all'85%, concentrazione al 10%, frazione di ricircolo al 10%: K 5.5, pressione 5 bar;
- cattura all'85%, concentrazione al 10%, frazione di ricircolo al 50%: K 5.5, pressione 5 bar; K 5.25, pressione 5 bar;
- cattura all'80%, concentrazione al 5%: K 4.5, pressione 5 bar; K 4.25, pressione 5 bar;
- cattura all'80%, concentrazione al 10%, frazione di ricircolo al 10%: K 5.5, pressione 5 bar;
- cattura all'80%, concentrazione al 10%, frazione di ricircolo al 50%: K 5.25, pressione 5 bar; K 5, pressione 5 bar.

Come per il caso chilled, anche qui si nota come, per lo stesso motivo, ci sia una leggera diminuzione del fattore stechiometrico ottimale al decrescere dell'efficienza di cattura richiesta. Fa eccezione per quanto spiegato in precedenza il caso a concentrazione 0.1 e ricircolo al 10%, dove probabilmente si raggiunge una condizione di minimo per la combinazione scelta con cattura all'80%.

4.4 Impianto semplificato: introduzione lavaggi e stripper

In questa fase si adopera per le simulazioni un impianto più evoluto del precedente, molto simile a quello definitivo. L'obiettivo è quello di racchiudere in unico parametro, il consumo elettrico, le prestazioni della sezione di cattura. Si valutano pertanto ora anche i contributi delle sezioni di lavaggio e rigenerazione dell'ammoniaca, che servono a mantenere le specifiche richieste dai due flussi di output: quello di CO₂ e quello dei restanti gas combustibili.

L'impianto considerato è riportato in Figura 4.22 e in Figura 4.23 in ambiente Aspen.

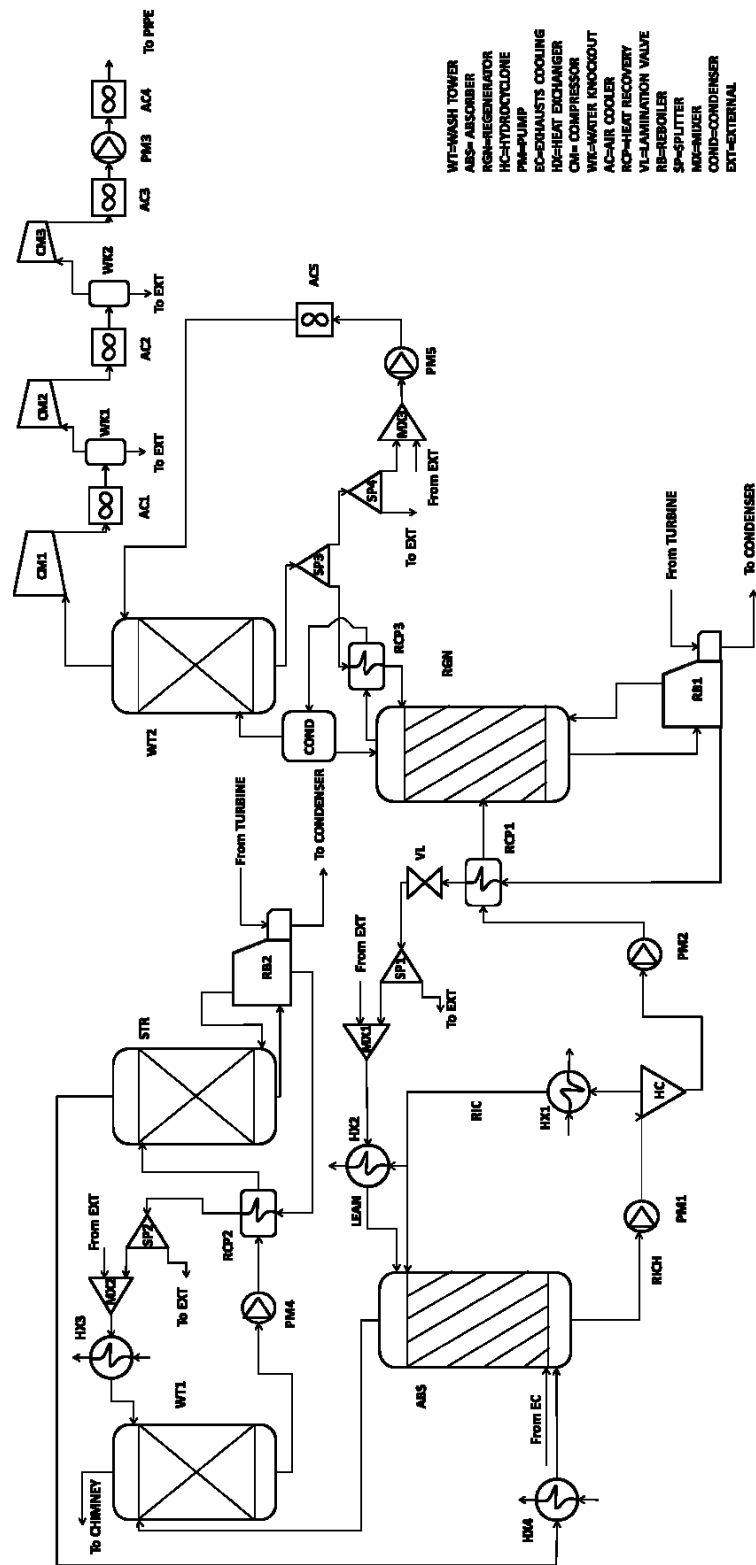


Figura 4.22 Schema d'impianto semplificato

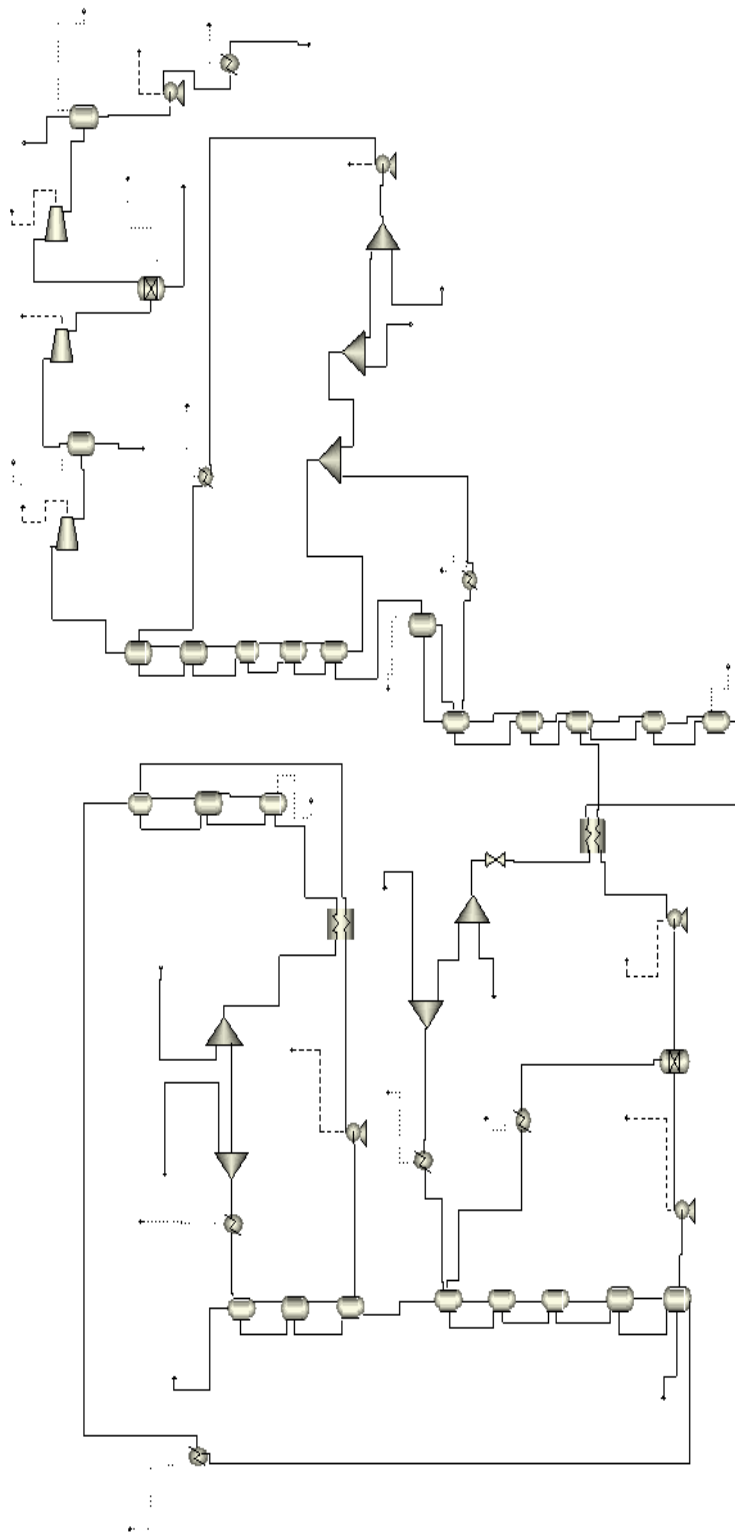


Figura 4.23 Schema d'impianto semplificato in ambiente Aspen

La sezione di lavaggio dell'assorbitore viene modellizzata con l'utilizzo di tre flash, numero ottimale individuato da Gatti [22]: in quello di testa entra la portata d'acqua di lavaggio e sul fondo esce l'acqua satura di ammoniaca da trattare. Per un efficiente lavaggio è necessario che l'acqua entri in colonna a 7 °C, quindi anche il caso cooled deve prevedere un piccolo chiller per questa porzione d'impianto. L'acqua e l'ammoniaca separate vengono quindi pompate alla pressione di stripping richiesta. Il fenomeno dello stripping è favorito a basse pressioni e, essendo una reazione endotermica, ad alte temperature; pressione e temperatura sono univocamente legati e nel caso considerato ad 1 bar corrispondono circa 98 °C. Il calore per la sezione di stripping (modellizzata con tre flash) viene fornito tramite un reboiler, pertanto si tratta nuovamente di una richiesta di vapore spillato alla turbina di potenza. Si è scelto quindi di andare alla pressione più bassa possibile, sapendo comunque che a tali valori evapora una frazione maggiore di acqua, aumentando un poco l'Heat Duty dello stripper, ottenendo però complessivamente un risparmio energetico. Un recuperatore contribuisce a preriscaldare il flusso in ingresso a spese di quello in uscita sul fondo, per il quale, prima di entrare nella sezione di lavaggio, vengono ripristinate la portata d'acqua selezionata e le condizioni gelide. Si è definita inoltre una funzione obiettivo che garantisca un'efficienza di stripping del 90%. Il flusso di ammoniaca e vapore uscente dallo stripper viene reimpresso nell'assorbitore, dopo essere stato raffreddato alla temperatura di funzionamento di quella sezione d'impianto. Lo scambiatore HX4 è quindi un air cooler nel caso cooled, mentre nel caso chilled rappresenta due componenti: il flusso da raffreddare a 7 °C esce dallo stripper 90 °C circa e un delta di temperatura così elevato giustifica l'utilizzo di un air cooler per il raffreddamento fino a 20 °C e un chiller per i restanti 13 °C. L'immissione di questo flusso nell'assorbitore è un vantaggio non di poco conto, perché a fronte di una spesa di raffreddamento non eccessiva, date le portate in gioco, permette di svincolare la pressione di stripping da quella di rigenerazione. La soluzione adottata nell'articolo di riferimento [19] prevedeva invece l'immissione del flusso in questione nel rigeneratore, recuperando in quel modo un contributo termico; bisogna tenere conto che comunque in quel caso la portata di ammoniaca e vapore era differente da quella che ci trova a trattare, essendo stato imposto un limite severo sulle fughe ammesse. La normativa prevede infatti un limite di emissioni di pari a 100 [mg/Nm³]_{@6%O₂-secco}, che solitamente viene raggiunto anche con un lavaggio con acido solforico a formare un fertilizzante, il solfato d'ammonio. Il presente impianto di cattura è integrato con IGCC, quindi si è deciso di far reagire lo zolfo separato sotto forma di H₂S nell'AGR con le fughe di ammoniaca: si ottiene così un prodotto utile e soprattutto si consentono molte più fughe rispetto al caso di letteratura, in proporzione allo zolfo a disposizione. Questo aspetto viene approfondito più avanti nel lavoro, per il momento si imposta una quantità di ammoniaca di riferimento che cambia a seconda della configurazione.

Riguardo le fughe di ammoniaca dal rigeneratore, il limite consentito nel flusso finale di CO₂ è di 20 ppmv. La colonna di lavaggio è quindi composta da 5 piatti, ottimizzata sempre nel lavoro di Gatti [22], la quale viene preceduta da un condensatore raffreddato a 35 °C da un air cooler. Questo componente permette infatti un efficiente

abbattimento delle fughe di ammoniaca, consentendo di ridurre in modo molto consistente la portata di lavaggio necessaria nella successiva colonna. Il suo funzionamento è analogo all'altra presente nell'impianto: viene fornita una portata d'acqua in testa, in modo che dalla stessa esca il flusso purificato diretto alla sezione di compressione e in coda il liquido saturo di ammoniaca. Quest'ultimo flusso viene in parte rinviato nel rigeneratore, in modo da reintegrare l'acqua persa mediante l'evaporazione, e in parte spurgato verso l'esterno. Un successivo mixer MX3 (facendo riferimento alla didascalia riportata in Figura 4.22) reintegra la portata d'acqua pulita, per raggiungere il valore designato, ed infine completano la sezione una pompa per vincere le perdite di carico e un air cooler a 25 °C per raffreddare il liquido venuto a contatto con i gas più caldi. Lo splitter SP4 che gestisce la quantità di liquido da spurgare deve garantire, fissata una portata d'acqua che entra in testa alla colonna di lavaggio, che non venga superato il limite dei 20 ppmv di ammoniaca nel flusso di CO₂. In presenza di una differenza di temperatura consistente, compresa tra i 30 °C e i 50 °C a seconda della configurazione, e di una portata di gas di un centinaio di chilogrammi al secondo, si è inoltre sfruttato il flusso che collega il rigeneratore al condensatore per riscaldare il reintegro dell'acqua proveniente dai lavaggi, che si trova ad una temperatura intorno ai 30 °C ed è una portata molto inferiore.

Il presente paragrafo si occupa quindi di valutare gli impatti che hanno sui consumi elettrici queste nuove sezioni d'impianto, permettendo di scegliere in modo univoco, per una data efficienza di cattura, i parametri che ne massimizzano le prestazioni per ogni configurazione.

4.4.1 Caso chilled

Per tramutare le fughe di ammoniaca in un parametro di consumo è necessario impostare un valore di fughe ammesse, in modo che tutte le soluzioni siano confrontabili a parità di ammoniaca slip. Il valore prescelto è 0.2 kg/s: la scelta di tale numero è puramente arbitraria, l'unica caratteristica che deve avere è che sia inferiore alle fughe mostrate da tutte le simulazioni. Il valore esatto si utilizzerà solo nella successiva integrazione con l'impianto IGCC e dipende dalla quantità di H₂S disponibile. Si assume ragionevole che, aldilà di quanto il valore fissato si discosti da quello esatto, il consumo del processo di stripping sia proporzionale a tale scostamento nello stesso modo per tutte le combinazioni considerate.

Per la configurazione chilled le combinazioni allo studio sono quelle selezionate nel paragrafo 4.3.1. Tra queste ci sono alcune combinazioni in cui, per una data efficienza di cattura e una data concentrazione di ammoniaca, non c'è un unico fattore stechiometrico che minimizza sia i consumi che le fughe e quindi se ne sono scelti più di uno. I risultati riportati in Figura 4.24 appartengono a tutte le simulazioni svolte in questa fase del lavoro, illustrando anche per merito di quali contributi alcune soluzioni sono performanti o meno. I risultati riportati in Figura 4.25 sono invece solo le combinazioni migliori, ovvero quelle che hanno i consumi più bassi per le specifiche determinate.

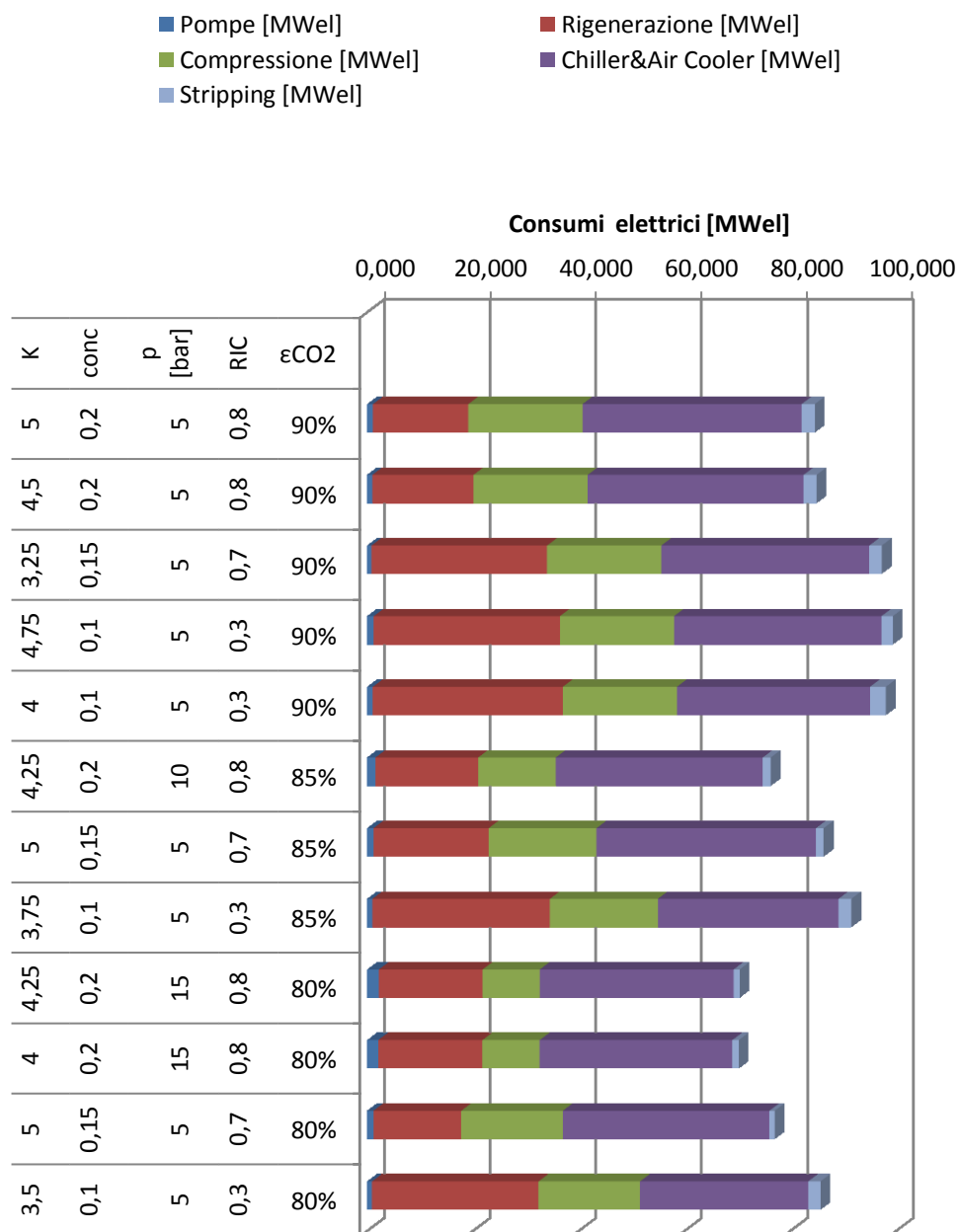


Figura 4.24 Consumi elettrici parziali per impianto semplificato-caso chilled

Da questi risultati si nota che la spesa per gli impianti frigoriferi, assieme agli air cooler che però rappresentano una frazione minima, è quella prevalente per tutte le combinazioni ed ha scostamenti relativi modesti, riducendosi in modo visibile solo quando la frazione di ricircolo è più bassa. Il consumo del rigeneratore è invece fortemente variabile con la concentrazione: assume valori nettamente più elevati per la concentrazione 0.1 e per la combinazione concentrazione 0.15 e cattura al 90%, per

gli stessi motivi spiegati nel paragrafo 4.3.1. Il consumo della sezione di compressione è terzo per importanza e si riduce nei casi a pressione 10 bar e 15 bar; le pompe sono invece quasi trascurabili, assumendo valori sensibili solo nei casi a pressione di rigenerazione più alta. I consumi delle sezioni di lavaggio sono inclusi nelle voci delle pompe e degli scambiatori, ma sono di poco conto: l'unico consumo aggiuntivo rilevante sarebbe il chiller che raffredda l'acqua di lavaggio, ma la portata in questione è dell'ordine delle decine di chilogrammi al secondo, quindi l'assorbimento del componente non è rilevante. Il consumo della sezione di stripping è mediamente di 2 MW elettrici, avendo un impatto modesto sui consumi finali: la sua importanza cresce un poco solo nei casi con bassa frazione di ricircolo e alta efficienza di cattura. Ciò accade perché, essendo la temperatura del processo fissata dalla pressione a 98 °C circa, la richiesta termica è piccola a causa della portata di lavaggio contenuta; questa condizione di vantaggio si manifesta, oltre che per un'ammortizzazione slip bassa, anche a causa di una temperatura dei gas da trattare intorno ai 7 °C, che agevola il processo di lavaggio.

Per le combinazioni dell'impianto di base precedente in dubbio tra una minor consumo elettrico e minori fughe, risulta più conveniente operare con un poco di fughe in più se gli altri consumi sono minimizzati. Il vantaggio in questione però, in riferimento alla Figura 4.24, non è molto evidente nella scala rappresentata, perché si stanno comunque considerando condizioni di funzionamento piuttosto simili.

Si intuisce inoltre che le prestazioni migliori corrispondono ad una concentrazione di ammoniacale al 20%, ma per considerare questi aspetti è più comodo utilizzare la Figura 4.25.

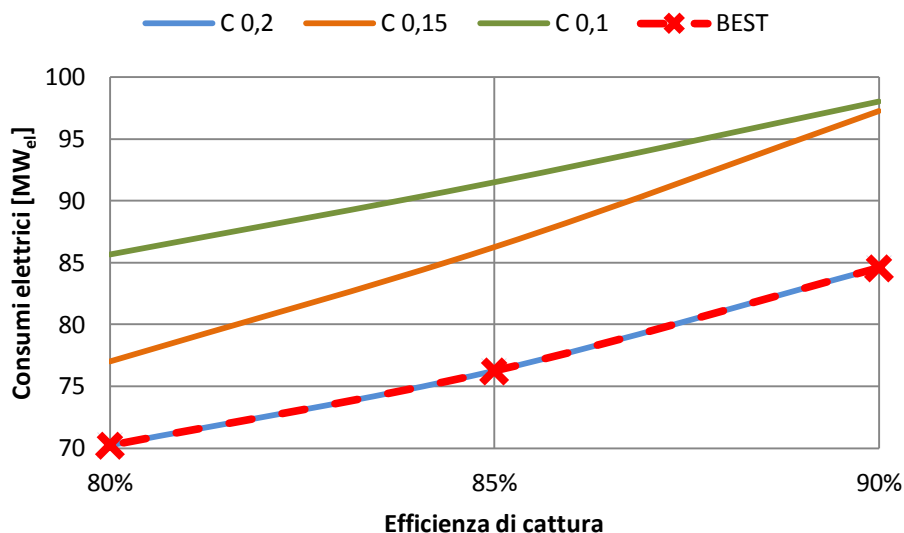


Figura 4.25 Consumi elettrici al variare dell'efficienza di cattura-caso chilled

Su questo grafico sono quindi riportate le tendenze al variare dell'efficienza di cattura, in modo da evidenziare la presenza di effetti di scala dell'impianto. Gli andamenti sono tutti piuttosto lineari, sebbene il caso 0.15 abbia una pendenza molto maggiore, sempre a causa delle sue particolari condizioni di funzionamento con cattura al 90%.

Per tutte e tre i target di cattura la soluzione vincente è quella a concentrazione al 20%, pertanto si può definire conclusa questa parte di analisi. Per il proseguo del lavoro, per la configurazione chilled, i parametri considerati sono:

- per cattura al 90%: concentrazione 0.2, K 5, pressione di rigenerazione 5 bar, frazione di ricircolo 80%, pressione di stripping 1 bar;
- per cattura all'85%: concentrazione 0.2, K 4.25, pressione di rigenerazione 10 bar, frazione di ricircolo 80%, pressione di stripping 1 bar;
- per cattura all'80%: concentrazione 0.2, K 4, pressione di rigenerazione 15 bar, frazione di ricircolo 80%, pressione di stripping 1 bar.

Queste soluzioni verranno utilizzate nel capitolo seguente per le simulazioni dell'impianto completo e per le integrazioni termodinamiche e chimiche con l'IGCC.

4.4.2 Caso cooled

Anche per il caso cooled, per lo svolgimento delle simulazioni, è necessario impostare un valore di riferimento per le fughe ammesse ed è di 1 kg/s. Si ricorda che la sua scelta è arbitraria ed è stata compiuta in ragione dell'ammonia slip molto più elevata rispetto al caso chilled.

Per la configurazione cooled le combinazioni allo studio sono quelle selezionate nel paragrafo 4.3.2. Anche in questo caso ci sono delle combinazioni con più fattori stechiometrici scelti per le medesime specifiche, anzi sono in numero maggiore a causa della più alta variabilità delle fughe in termini assoluti. I risultati riportati in Figura 4.26 appartengono a tutte le simulazioni svolte in questa fase del lavoro, illustrando anche per merito di quali contributi alcune soluzioni sono performanti o meno. I risultati riportati nella Figura 4.27 sono invece solo le combinazioni migliori, ovvero quelle che hanno i consumi più bassi per le specifiche determinate.

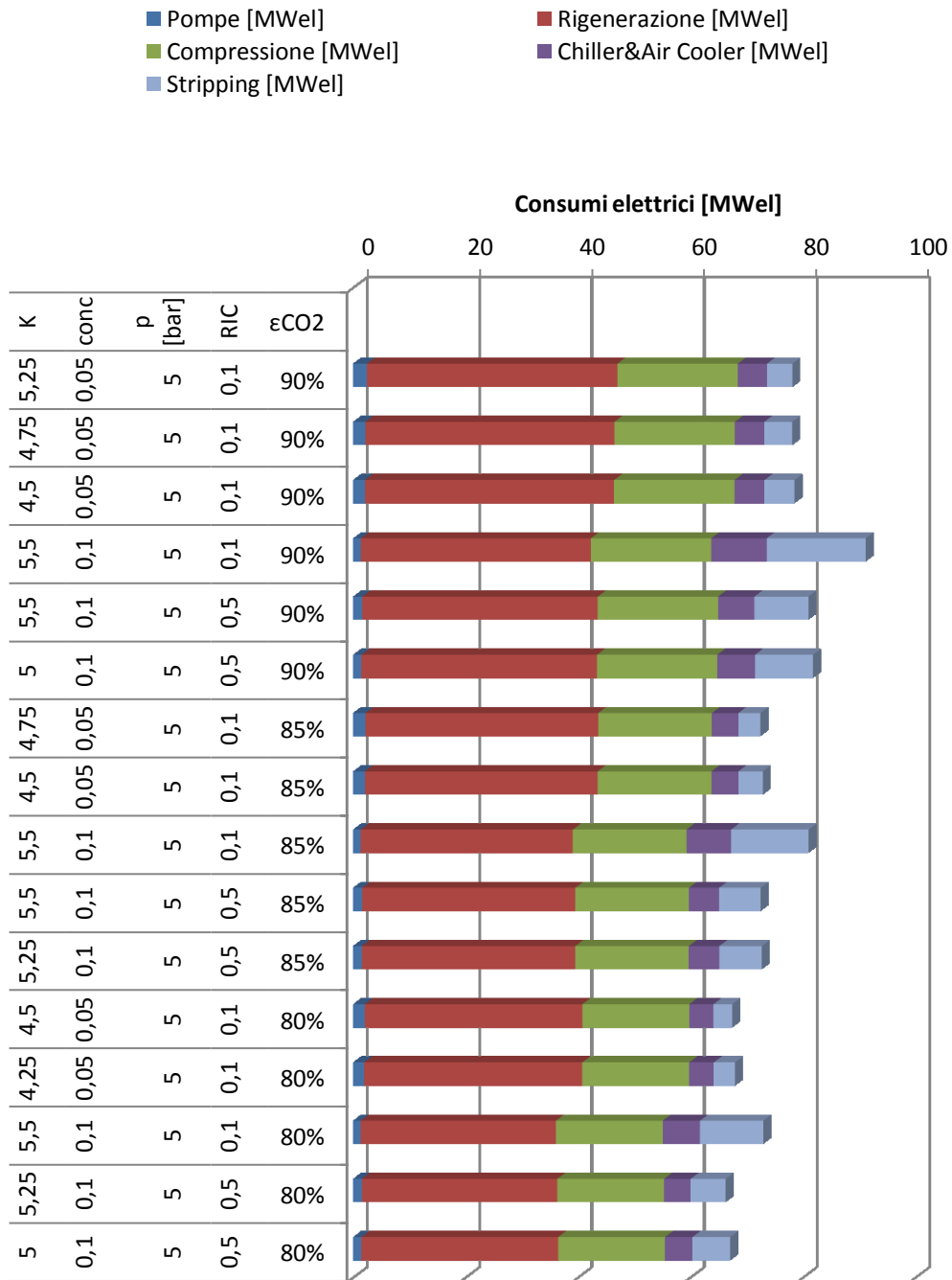


Figura 4.26 Consumi elettrici parziali per impianto semplificato-caso cooled

Il consumo principale è nettamente quello per la rigenerazione, a causa di temperature che si aggirano mediamente sui 105 °C e di Heat Duty che superano abbondantemente i 200 MW_{th}. Una leggera diminuzione si ha comunque al crescere della concentrazione di ammoniaca e al decrescere dell'efficienza di cattura, ovvero al diminuire delle portate in gioco. Il secondo contributo per importanza è la compressione che, essendo la pressione di rigenerazione di 5 bar per tutte le simulazioni, ha variazioni minime solo al cambiare del target di cattura. C'è poi la spesa per lo stripping, di maggiore importanza rispetto al caso chilled nonostante il valore di riferimento per le fughe scelto qui sia più alto. Ciò è dovuto a portate di lavaggio dell'ordine delle centinaia di chilogrammi al secondo, necessarie per due motivi: una quantità di ammoniaca da lavare maggiore ed una temperatura dei gas intorno ai 20°C che rende l'ammoniaca più volatile. Si notano in figura dei picchi di consumo dello stripping in corrispondenza delle soluzioni con concentrazione 0.1 e frazione di ricircolo al 10%, per le quali le fughe sono molto superiori rispetto alle altre. Gli scambiatori sono invece solo la quarta voce, dato il consumo degli air coolers contenuto ed essendo presente un unico chiller; l'influenza di quest'ultimo però è avvertibile per le combinazioni in cui aumentano sensibilmente i consumi per lo stripping. Il contributo minore è dato infine dalle pompe, le quali operano tutte con gli stessi delta di pressione, ma hanno una variazione visibile quando la concentrazione di ammoniaca scende al 5%.

Da questi risultati non appare chiara la presenza di una soluzione nettamente migliore alle altre, si passa quindi ad analizzare la Figura 4.27.

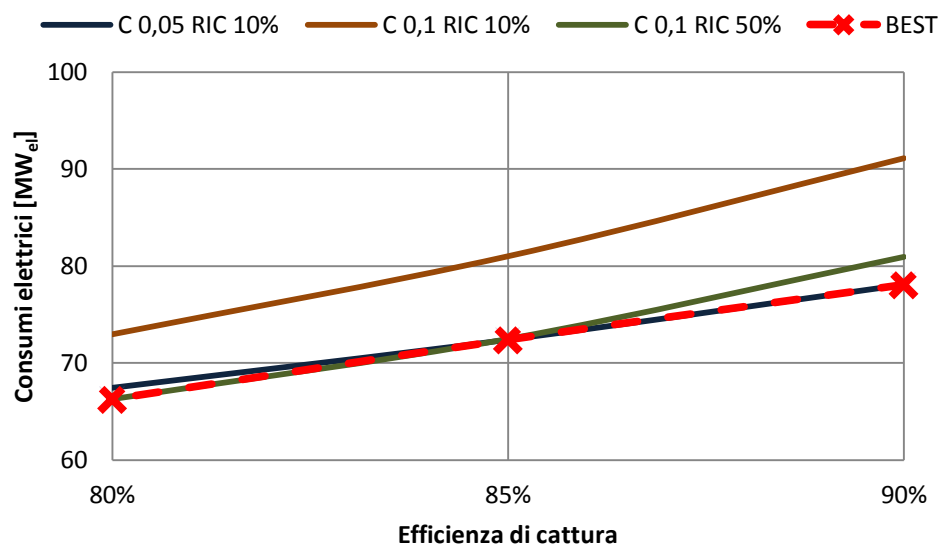


Figura 4.27 Consumi elettrici al variare dell'efficienza di cattura-caso cooled

I consumi appaiono con tendenza lineare al variare dell'efficienza di cattura, con pendenze differenti. Il caso con concentrazione di ammoniaca al 10% e con una bassa frazione di ricircolo è risultato il peggiore, secondo le attese iniziali, a causa delle sue elevate fughe di ammoniaca. Gli altri due casi hanno invece dei risultati simili e la soluzione migliore cambia a seconda del target di cattura: al 90% conviene operare con una soluzione iniziale più diluita, che ha dei consumi di rigenerazione superiori e di stripping inferiori; al diminuire dell'efficienza di cattura, come si è notato nella precedente Figura 4.20, le fughe diminuiscono in modo maggiore per la concentrazione di ammoniaca al 10% e la spesa energetica dello stripping va di pari passo. Questo comporta che, per un target dell'80%, la riduzione del consumo di rigenerazione in modo più accentuato sopperisce ad un consumo dello stripping ancora superiore alla concentrazione al 5%. Ad efficienza di cattura 85% si ha un sostanziale pareggio delle due soluzioni, con un leggero margine ancora a favore della soluzione più diluita.

Pertanto per il proseguo del lavoro, per la configurazione cooled, i parametri considerati sono:

- per cattura al 90%: concentrazione 0.05, K 4.75, pressione di rigenerazione 5 bar, frazione di ricircolo 10%, pressione di stripping 1 bar;
- per cattura all'85%: concentrazione 0.05, K 4.75, pressione di rigenerazione 5 bar, frazione di ricircolo 10%, pressione di stripping 1 bar;
- per cattura all'80%: concentrazione 0.1, K 5.25, pressione di rigenerazione 5 bar, frazione di ricircolo 50%, pressione di stripping 1 bar.

Queste soluzioni verranno utilizzate nel capitolo seguente per le simulazioni dell'impianto completo e per le integrazioni termodinamiche e chimiche con l'IGCC.

4.5 Conclusioni preliminari

I risultati del presente capitolo possono essere riassunti in delle tabelle che diano una indicazione sui parametri principali da adottare per ogni configurazione. Questi andamenti sono da considerarsi generali in quanto, come si è detto in precedenza, la particolarità di alcuni casi rendono il quadro complessivo più articolato. La simbologia adottata è la seguente:

- “↑” valori più alti tra quelli considerati;
- “↓” valori più bassi tra quelli considerati;
- “↑↓” non c'è un'indicazione univoca per il parametro.

La Tabella 4.2 mostra come conviene variare i parametri per efficienze di cattura crescenti.

Tabella 4.2 Riepilogo andamenti dell'analisi parametrica-efficienza di cattura

configurazione	ϵ cattura	pressione	conc.	K
CHILLED	↑	↓	↑	↑
COOLED	↑	↓	↓	↑

La Tabella 4.3 mostra invece come variare i parametri per ottenere i minimi consumi specifici.

Tabella 4.3 Riepilogo andamenti dell'analisi parametrica-consumi specifici

configurazione	consumi specifici	pressione	conc.	K
CHILLED	↓	↑↓	↑	↑↓
COOLED	↓	↓	↓	↑↓

Capitolo 5. Discussione risultati finali

In questo capitolo si presentano gli impianti di cattura completi, specificandone i consumi definitivi. Si spiega poi come è stata eseguita l'integrazione termodinamica e chimica tra l'impianto IGCC ad aria e la sezione di cattura. Analizzando i risultati ottenuti con un carbone "Douglas Premium", si scelgono quindi le configurazioni più convenienti da confrontare, a parità di tutti gli altri parametri, con le simulazioni relative all'uso di un carbone "Illinois#6", più ricco di zolfo.

5.1 Gli impianti di cattura della CO₂ completi

Rispetto agli impianti di cattura analizzati nel precedente capitolo, ora si considerano tutte le sezioni presenti, anche quelle non considerate ai fini della parametrizzazione. È il caso della sezione di raffreddamento dei gas combusti, che ha dei consumi elettrici non trascurabili e soprattutto che cambiano a seconda della configurazione: se per il caso cooled l'obiettivo da raggiungere è una temperatura di 20 °C per l'ingresso nell'assorbitore, per il caso chilled si rende necessario l'utilizzo di ulteriori chiller per avere una temperatura finale di 7 °C. L'altra differenza con l'impianto semplificato è che si pone l'attenzione, oltre che sui consumi termodinamici, anche sulla gestione dei flussi che entrano ed escono dall'impianto. Una loro ottimizzazione può infatti garantire una riduzione degli spurghi e al tempo stesso dei composti da fornire all'impianto, con implicazioni economiche significative. Si è svolta infine un'operazione di recupero termico più affinata, considerando che le temperature per ogni flusso sono quelle definitive.

Si presenta quindi la configurazione definitiva chilled in Figura 5.1 e quella definitiva cooled in Figura 5.2.

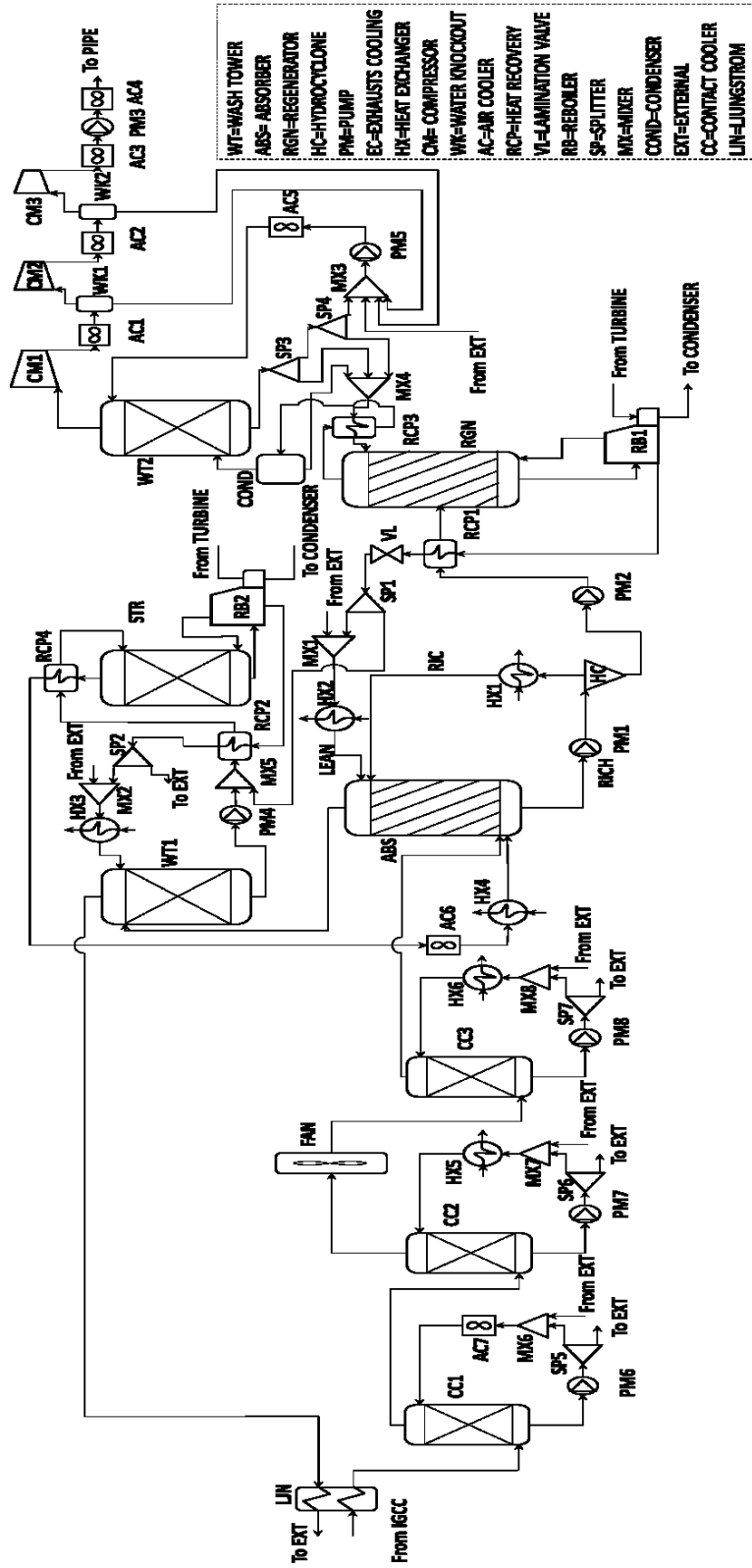


Figura 5.1 Schema impianto di cattura completo-caso chilled

Riguardo alla Figura 5.1, i gas provenienti dall'IGCC entrano in uno scambiatore Ljungstrom, raffreddandosi a spese dei gas uscenti dall'impianto di cattura. La sezione di raffreddamento è composta da tre contact coolers, con una graduale riduzione di temperatura da circa 40 °C fino ai 7 °C finali. Per ognuno di essi sono previsti una pompa per movimentare l'acqua, uno splitter ed un mixer per mantenere il bilancio dell'acqua costante nel componente e uno scambiatore per il raffreddamento. Nel primo stadio si può utilizzare un air cooler che opera a 20 °C, per il secondo ed il terzo sono necessari dei fluidi frigoriferi provenienti dal chiller, operando rispettivamente a 10 °C e 5 °C. Tra il secondo e il terzo stadio è presente un fan per vincere le perdite di carico dei gas nelle colonne di assorbimento e lavaggio; il fan, oltre a rappresentare un consumo elettrico, riscalda moderatamente il flusso gassoso, aggravando il carico termico sui contact coolers. Se i delta di temperatura possono sembrare ridotti in certi casi, bisogna tener presente che la portata da raffreddare è comunque di 665 kg/s.

Le altre modifiche apportate all'impianto semplificato sono le seguenti:

- È stato inserito un recuperatore RCP4 in testa allo stripper in modo da preriscaldare il flusso di acqua e ammoniaca da strappare a spese del flusso di testa; quest'ultimo infatti, seppur di portata relativamente modesta, è a circa 94 °C e contiene vapor saturo: grazie al calore latente liberato anche con pochi gradi di raffreddamento si riesce a ridurre l'Heat Duty della colonna fino a 10 MW termici;
- È stato modificato il recuperatore RCP3 in testa alla colonna di rigenerazione: il flusso uscente da tale colonna e diretto al condensatore preriscalda l'acqua satura di ammoniaca proveniente dagli splitter SP3 e SP4 e il flusso di ritorno proveniente dal condensatore: l'acqua aiuta a disciogliere i pochi sali formati nel condensatore, sollevando il rigeneratore da una parte del suo carico termico; in questo modo, inoltre, si evita di dover trattare esternamente il flusso di acqua sporco di ammoniaca dello splitter SP4, che è tra i 3 e i 10 chilogrammi al secondo;
- Sono stati integrati gli spurghi di acqua della sezione di compressione con la sezione di lavaggio: l'acqua che condensa durante la compressione della CO₂ e il suo raffreddamento a 35 °C viene recuperata nella sezione di lavaggio, riducendo il fabbisogno di acqua proveniente dall'esterno.
- È stato integrato lo spurgo dello splitter SP1 con la sezione di stripping: la funzione di questo spurgo è eliminare l'eccesso d'acqua per ripristinare, assieme al mixer MX1 successivo, le condizioni iniziali del LEAN; il flusso contiene quindi soprattutto acqua ma è anche presente una frazione di ammoniaca non trascurabile che ne richiederebbe il trattamento: si preferisce pertanto strapparla, aggravando però l'Heat Duty dello stripper.

Tutte queste modifiche, come visto, non sempre comportano dei benefici ai consumi dell'impianto, ma complessivamente si è osservato un miglioramento anche se modesto.

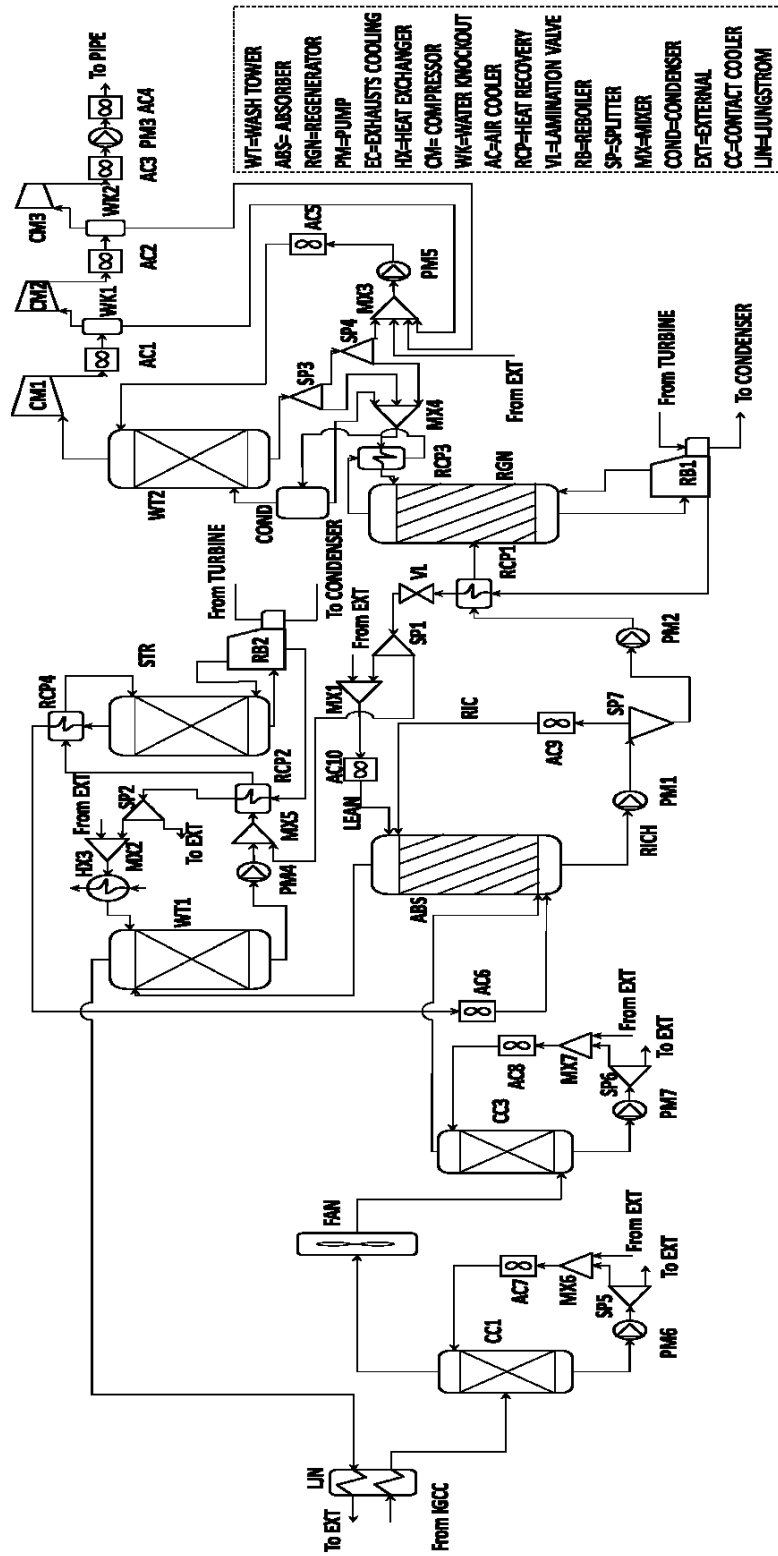


Figura 5.2 Schema impianto di cattura completo-caso cooled

Per il caso cooled, la sezione di raffreddamento è composta anch'essa inizialmente da uno scambiatore Ljungstrom che però opera un raffreddamento meno spinto, in quanto i gas freddi sono ad una temperatura d'ingresso di 21 °C circa contro i 9 °C circa del caso precedente. I contact coolers sono però soltanto due: operando un raffreddamento ad aria, il carico termico può essere gestito in modo più energeticamente agevole; si ricorda poi che questo carico termico si tramuta in un consumo elettrico molto più contenuto rispetto al caso chilled. Il primo stadio smaltisce la maggior parte di questo carico, raffreddando fino a 20 °C i gas, mentre il secondo deve solo compensare il riscaldamento di alcuni gradi provocato dal fan.

Rispetto alla figura dell'impianto semplificato precedente, tutti gli scambiatori HX, ad eccezione di quello del lavaggio, sono stati sostituiti con degli air coolers AC: si tratta di una modifica unicamente grafica, in quanto si era già precisato che quegli scambiatori funzionassero a 20 °C per il caso cooled. Con la stessa logica è stato inoltre sostituito l'idrociclone, che funzionava in presenza di sali, con un semplice splitter.

Per il resto, tutte le modifiche di recupero termico e di gestione dei flussi già illustrati per la Figura 5.1 valgono anche per il caso cooled. Le portate in gioco nei vari flussi sono all'incirca le stesse, con due variazioni che vale la pena di considerare:

- Il recupero termico in testa allo stripper, essendoci per il caso cooled una portata di ammoniaca, e quindi di vapore, maggiore, è molto più significativo e riesce a garantire una diminuzione dell'Heat Duty tra i 10 e i 20 MW termici;
- Lo spurgo dello splitter SP1 è più consistente, a causa delle maggiori portate d'acqua che girano nell'impianto per avere una bassa concentrazione iniziale di ammoniaca nel LEAN: l'aggravio per lo stripper è quindi superiore.

I due effetti tendono comunque a compensarsi e si ha un leggero miglioramento complessivo delle prestazioni come nel caso chilled.

Dopo aver descritto gli impianti finali, si passa ora all'integrazione con l'impianto di potenza.

5.2 Integrazione tra impianto di cattura e impianto di potenza

L'impianto di riferimento adottato per il lavoro è riportato in Figura 5.3.

Rispetto a quello presentato in precedenza in Figura 2.3, a livello di componenti, è presente uno scambiatore che raffredda l'aria che esce dal compressore del turbogas fino a 350 °C per aumentare la produzione di vapore nei syngas coolers. Per quanto riguarda le prestazioni, sono presentate più avanti nel paragrafo a confronto con gli impianti integrati con la cattura.

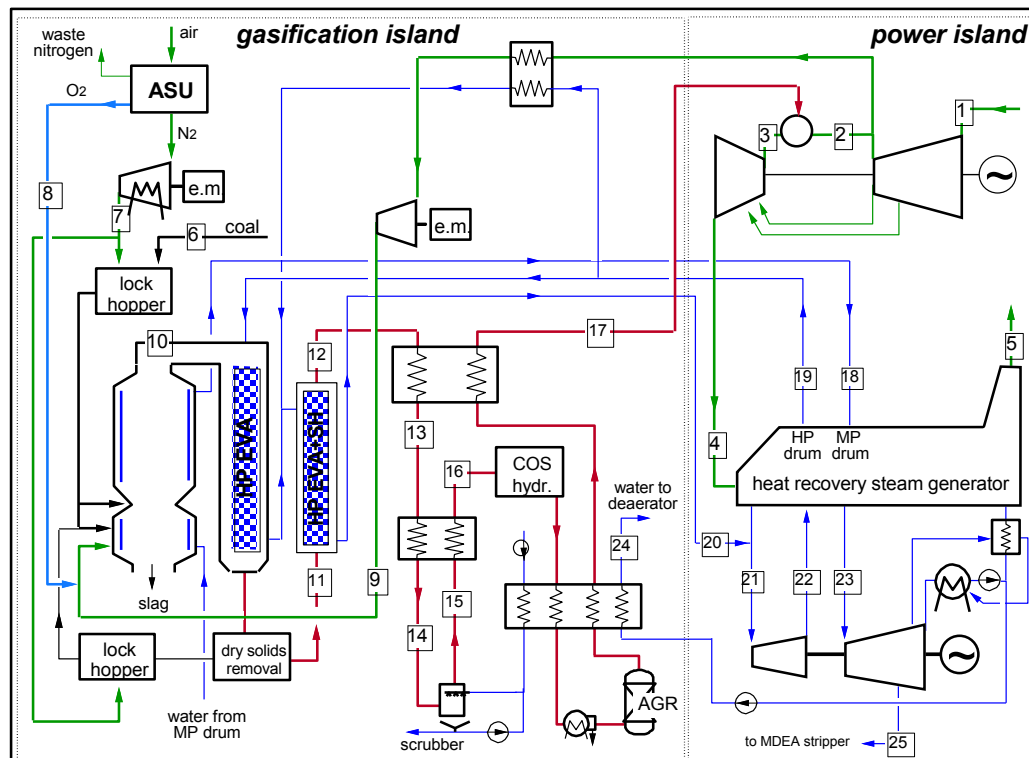


Figura 5.3 Schema d'impianto dell'IGCC di riferimento

Lo scopo del presente lavoro è stabilire l'impatto che la tecnica di cattura della CO₂ ad ammoniacale acquosa ha su un impianto IGCC con gassificazione ad aria. Essendo una tecnologia di post-combustione, l'impianto di produzione di potenza non subisce modifiche sostanziali; ci sono tuttavia degli adattamenti che si rendono convenienti e necessari.

La carica del carbone nel gassificatore, innanzitutto, si effettua con la CO₂ in pressione, in quanto disponibile nella configurazione con cattura. Questo comporta l'eliminazione dell'ASU, sebbene questo fosse già di piccola taglia, permettendo un consistente risparmio economico. Per quanto riguarda l'efficienza termodinamica del sistema, ciò viene compensato in negativo da una leggera diminuzione della Cold Gas Efficiency: eliminando l'ASU, si rinuncia al lieve arricchimento dell'aria (25% di

ossigeno) che questo riusciva a garantire, peggiorando un po' l'efficienza di gassificazione.

Va poi considerato che per lo stripping dell'ammoniaca dai gas e per la rigenerazione della soluzione RICH è necessario spillare del vapore dalla turbina di bassa pressione, che è successivamente reintegrato condensato al degasatore. Questo contributo si somma al vapore già spillato per la rigenerazione della MDEA per l'AGR. La perdita di potenza netta che ne deriva dipende dalla temperatura alla quale avviene il prelievo di vapore e dalla quantità necessaria per soddisfare la richiesta termica. Le specifiche cambiano quindi a seconda delle configurazioni o addirittura dei singoli casi se questi due parametri variano molto. Generalmente, comunque, l'ordine di grandezza dell'Heat Duty per la rigenerazione è di 200 MW termici e visto che il calore latente dell'acqua è per una pressione di 1 bar di 2.258 MJ/kg, si intuisce che la quantità di vapore spillato è importante. Si gestisce quindi un recupero termico ad un livello di pressione inferiore per diminuire lo spillamento dalla turbina e ottimizzare il sistema.

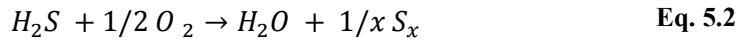
Un'ulteriore integrazione è invece di tipo chimico. L'AGR separa l'H₂S presente nel syngas, trasformandolo poi in zolfo solido con un processo Claus-SCOT che evita di produrre ossidi di zolfo. Si è pensato quindi di recuperare lo zolfo presente nel syngas facendolo reagire con le fughe di ammoniaca dell'impianto di cattura; si forma così un sottoprodotto, il solfato d'ammonio (NH₄)₂SO₄, che ha un valore economico in quanto fertilizzante. Utilizzando una reazione a partire direttamente da H₂S e consumandolo totalmente, si potrebbero eliminare i componenti d'impianto e gli ausiliari per i processi Claus e SCOT; questo vantaggio sarebbe tuttavia compensato dalla mancata produzione di vapore che le reazioni esotermiche dei processi consentono. L'utilizzo o meno della sezione Claus-SCOT si assume pertanto di valenza neutra, considerando anche che le energie in gioco in questi processi sono poche in un impianto di grande taglia. Bisogna quindi valutare la quantità di fughe ammissibili nell'impianto di cattura. L'output del programma GS restituisce la portata dell'H₂S separata dall'AGR. Aldilà delle specifiche delle reazioni in gioco, che si approfondiranno in seguito, è intuitivo che per formare (NH₄)₂SO₄ sia necessario un rapporto molare N/S pari a 2. Per avere la portata massica di ammoniaca slip tollerata per l'impianto di cattura si applica perciò la seguente equazione:

$$\dot{m}_{NH_3} = 2 \cdot \dot{n}_{H_2S} \cdot MM_{NH_3} \quad \text{Eq. 5.1}$$

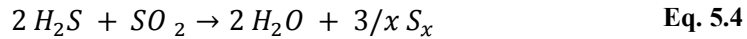
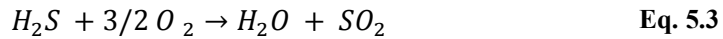
Considerato che la massa molecolare dell'ammoniaca è di 17.03 kg/kmol, per il carbone di tipo Douglas finora impiegato la portata molare di H₂S risulta essere di 6.2153 mol/s; applicando l'equazione 5.1 si calcola pertanto una portata di ammoniaca di 211.7 g/s che può essere catturata con il quantitativo di zolfo presente nella reazione.

5.2.1 Gestione dell'H₂S

Per la gestione dell'H₂S, che è un gas tossico e pericoloso, il processo Claus ne consente la trasformazione in zolfo, un prodotto solido e facilmente stoccabile. La reazione principale è la seguente:



Il processo avviene però secondo due reazioni consecutive, derivate dalla precedente:



La prima reazione è fortemente esotermica, la seconda è invece endotermica ad alta temperatura ed esotermica a bassa temperatura. Questo comportamento, giustificato dalle diverse entalpie di formazione delle varie specie di S, implica pertanto una prima parte del processo svolta ad alta temperatura (utilizzando un bruciatore) e una seconda parte a bassa temperatura (utilizzando dei letti catalitici) per raggiungere alte efficienze di conversione. Per lo stesso motivo l'alimentazione al bruciatore viene regolata in modo da ottenere un rapporto SO₂/H₂S uguale a 0.5 all'uscita del processo. Come illustrato in Figura 5.4 [23] tra un reattore e l'altro lo zolfo prodotto viene separato per condensazione, allo scopo di aumentare la conversione all'equilibrio, e allo stesso tempo producendo del vapore. C'è però un limite alla temperatura minima raggiungibile, in quanto lo zolfo ha un punto di rugiada poco superiore ai 200°C, al di sotto del quale condensa nei pori del catalizzatore inibendone l'azione.

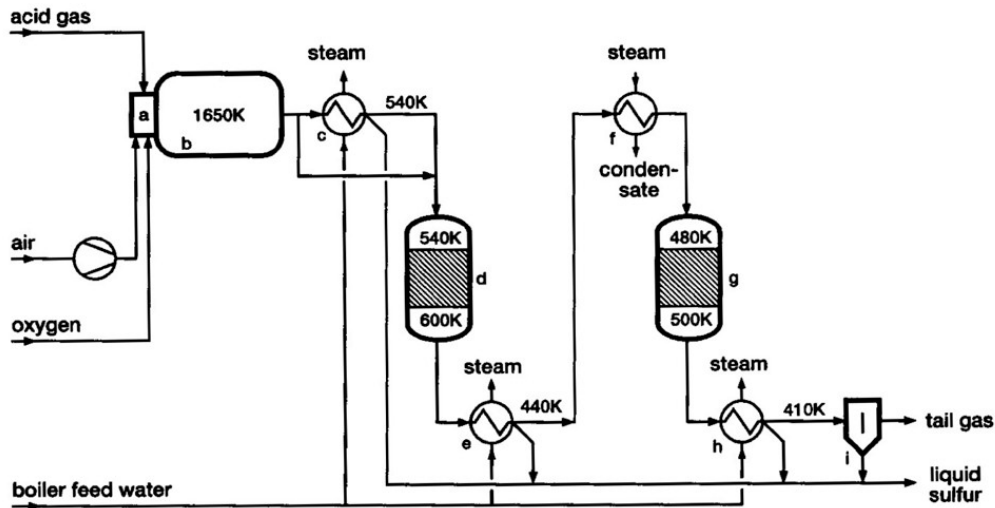
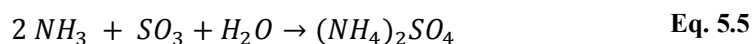
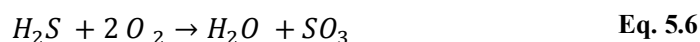


Figura 5.4 Schema d'impianto del processo Claus

Per la reazione desiderata tra NH_3 e H_2S invece, al posto del Claus è prevista una nuova sezione d'impianto dedicata alla produzione di H_2S . La reazione principale è la seguente:



Per ottenere quindi l' SO_3 necessario per la reazione, si ricorre ad un processo di combustione dell' H_2S , secondo la reazione seguente:



La temperatura deve essere mantenuta inferiore ai 770 °C, al di sopra dei quali l' SO_3 tenderebbe a ridursi a SO_2 , per cui si opera con un forte eccesso d'aria. I prodotti di quest'ultima reazione vengono quindi addizionati ai gas combusti poveri di CO_2 , permettendo la formazione del solfato d'ammonio. Essendo questa seconda parte del processo esotermica, è necessario un raffreddamento che potrebbe consentire un recupero termico come nel processo Claus. Per questo processo però i gas provenienti dal lavaggio della sezione di cattura hanno una portata elevata (oltre 570 kg/s) e sono a 9 °C circa (in caso di configurazione chilled) o 21 °C circa (in caso di configurazione cooled), quindi miscelandosi a H_2O e SO_3 che hanno portate molto minori forniscono già un importante contributo di raffreddamento.

Si procede a questo punto all'analisi dei risultati per le due configurazioni.

5.2.2 Caso chilled-Douglas

Si riassumono Tabella 5.1 le configurazioni definitive definite precedentemente con l'analisi parametrica: si specificano il fattore stechiometrico (definito come flusso molare di ammoniaca nel LEAN diviso il flusso molare di CO_2 nei fumi da trattare), la concentrazione iniziale di ammoniaca nel LEAN, la pressione di rigenerazione e la frazione di ricircolo dell'assorbitore da adottare per ogni target di cattura considerato.

Tabella 5.1 Parametri definitivi-caso chilled

Parametri	U.d.m.	Cattura 90%	Cattura 85%	Cattura 80%
Fattore stechiometrico	moli/moli	5	4.25	4
Conc. ammoniaca LEAN	%wt	20	20	20
Pressione rigenerazione	bar	5	10	15
Frazione di ricircolo	%wt	80	80	80

Nella Tabella 5.2 si riportano invece i risultati dell'integrazione: nella prima parte della tabella si espongono le voci della sezione di cattura che comprendono i consumi elettrici e termici, indicando per questi ultimi a quale temperatura vengono richiesti; nella seconda parte, invece, ci sono invece i consumi e le prestazioni finali dell'intero impianto. Per quanto riguarda le colonne invece nella prima c'è il caso di riferimento

“RIF” senza cattura, nelle successive “C 90%”, “C 85%”, “C 80%” ci sono i casi alle diverse efficienze di cattura richieste.

Riguardo all’impianto complessivo, bisogna specificare che è composto da due treni di gassificazione: due turbogas ed un’unica turbina a vapore; tutti i risultati considerati finora sull’impianto di cattura si riferiscono invece ad un singolo treno di gassificazione. Nella Tabella 5.2 tutti i consumi elettrici e gli Heat Duty sono quindi tenuti in conto per due volte nei risultati globali sottostanti. La voce “ausiliari” comprende sia quelli appena menzionati che quelli delle sezioni di potenza e gassificazione; questi ultimi, rispetto al caso di riferimento senza cattura, per i motivi già spiegati, diminuiscono del 30% circa.

La bontà del processo di integrazione si valuterà sulla base di tre parametri fondamentali:

- La potenza elettrica netta d’impianto [MW_{el}];
- Il rendimento netto calcolato sul potere calorifico inferiore (LHV) [%];
- Lo SPECCA [$MJ/kgCO_2$], definito come:

$$SPECCA = \frac{3600 \cdot \left(\frac{1}{\eta_{el,CCS}} - \frac{1}{\eta_{el,RIF}} \right)}{(E_{RIF} - E_{CCS})} \quad \text{Eq. 5.7}$$

Dove “CCS” indica l’impianto con cattura, “ η_{el} ” indica il rendimento netto [%] e “E” indica le emissioni specifiche dell’impianto [$kgCO_2/MWh_{el}$].

Se i primi due parametri sono tra quelli che si utilizzano solitamente per gli impianti di potenza, lo SPECCA è specifico per quelli che utilizzano tecnologie CCS e permette di valutare la spesa di energia primaria associata alla cattura sulla massa di anidride carbonica che non è stata emessa grazie ad essa.

I risultati in Tabella 5.2 confermano innanzitutto che la sezione di raffreddamento fumi ha dei consumi costanti: le piccolissime variazioni che si notano tra i casi sono dovute alle leggere variazioni della temperatura dei gas che vanno dai lavaggi al Ljungstrom e della portata di CO_2 . Questa prima sezione, per il caso chilled, ha dei consumi assolutamente paragonabili con le altre.

Tabella 5.2 Risultati della sezione di cattura (un treno di gassificazione) e risultati globali-caso chilled

	RIF	C 90%	C 85%	C 80%
Raffreddamento fumi				
Chiller e Air Coolers, MW _{el}	-	7,56	7,54	7,55
Fan, MW _{el}	-	5,93	5,93	5,93
Pompe, MW _{el}	-	0,21	0,21	0,21
Assorbimento, rigenerazione e lavaggi				
Heat Duty rigeneratore, MW _{th}	-	204,28	191,10	178,98
Temperatura di rigenerazione, °C	-	63,9	70,1	73,7
Heat Duty stripper, MW _{th}	-	13,43	8,24	6,80
Temperatura di strippaggio, °C	-	96,9	96,9	96,9
Chiller e Air Coolers, MW _{el}	-	38,53	36,37	34,09
Pompe, MW _{el}	-	0,99	1,44	1,93
Compressione CO₂				
Compressori e pompa, MW _{el}	-	19,86	13,37	9,76
Air Coolers, MW _{el}	-	0,69	0,56	0,47
Risultati globali				
Potenza elettrica lorda, MW _{el}	1059,4	1000,3	1006,1	1005,5
Ausiliari, MW _{el}	101,1	217,3	200,9	190,2
Potenza elettrica netta, MW _{el}	958,3	783,1	805,2	815,4
Rendimento netto LHV, %	50,03	40,59	41,74	42,27
Emissioni CO ₂ specifiche, g/kWh _{el}	695,0	95,0	137,6	181,2
SPECCA, MJ/kgCO ₂	-	2,79	2,56	2,57

Avendo già analizzato precedentemente gli andamenti delle altre sezioni dell'impianto di cattura, ci si concentra ora sui risultati globali. Le tecnologie CCS comportano inevitabilmente una perdita di potenza netta e di rendimento a fronte di una riduzione di emissioni. Per i casi chilled si nota che la perdita di potenza lorda non è significativa (circa il 6%): ciò deriva da un'integrazione termica molto efficiente. Si premette che per gli spillamenti dalla turbina a vapore si è sempre rispettato un delta di temperatura di pinch point di almeno 10 °C allo scambiatore e si è considerato un ulteriore margine cautelativo per tenere conto delle perdite di carico lungo la linea di spillamento. La turbina, prima dell'integrazione, aveva già uno spillamento, necessario per la rigenerazione del solvente MDEA per l'AGR e la temperatura richiesta è di 102 °C circa: è previsto quindi uno spillamento di vapore a 2 bar. Lo stripper richiede una temperatura di circa 97 °C e quindi si sfrutta lo stesso spillamento; si ricorda inoltre che la configurazione chilled ha un Heat Duty molto contenuto per tale stripper, quindi il vapore spillato a 2 bar non ha grandi variazioni rispetto al caso di riferimento. La temperatura di rigenerazione è invece molto più bassa, tra i 63 °C e i 73°C a seconda dell'efficienza di cattura, e ciò giustifica uno spillamento a 0.5 bar: c'è infatti tra i due

spillamenti un rapporto di espansione di 4 che motiva la presenza di più stadi. Questa configurazione permette quindi ad una portata di vapore compresa tra i 155 kg/s e i 178 kg/s, a seconda dell'Heat Duty, di proseguire l'espansione in turbina e fornire quindi ulteriore potenza, rispetto al caso con un solo spillamento. Lo spillamento di vapore in depressione necessita poi di una pompa che riporti l'acqua condensata alla pressione del degasatore (1.5 bar), con consumi tuttavia limitatissimi. Per il caso con cattura all'80%, a causa della temperatura di rigenerazione leggermente superiore, si estrae vapore a 0.6 bar: ciò nonostante, tutte le considerazioni fatte finora rimangono valide. La conseguenza è però che la potenza lorda è leggermente maggiore per il caso all'85%, seppur l'Heat Duty minore si abbia per il caso 80%.

Il peso degli ausiliari è invece molto alto a causa dei chiller e aumenta proporzionalmente con il target di cattura richiesto. L'andamento finale di potenza netta e rendimento è, come prevedibile, crescente al diminuire del livello di cattura, anche se in termini relativi si nota che la soluzione al 90% è più penalizzata. Lo SPECCA rende ciò ancora più evidente, evidenziando che i casi C 85% e C 80% hanno un valore simile (leggermente a favore del C 85%) mentre il caso C 90% presenta un valore più alto. Aldilà dei confronti tra i tre casi però, questi valori di SPECCA sono interessanti se si considera che per una tecnologia CCS di post-combustione si superano solitamente i 3 MJ/kgCO₂; il caso chilled riportato nella Tabella 3.2, riferito alla pubblicazione presentata [19], per una cattura al 90% presenta uno SPECCA di 4.18 MJ/kgCO₂. Sicuramente la distanza da quest'ultimo valore si spiega anche con il fatto che era stato calcolato, come per tutti gli altri casi del medesimo lavoro, con una concentrazione iniziale di ammoniaca nel LEAN del 10%. Come si è visto nel corso dell'analisi parametrica, tale concentrazione risulta peggiore a causa delle temperature di rigenerazione più alte e del maggior Heat Duty allo stripper. Molto positivi sono anche i rendimenti in generale considerando che, sebbene calino mediante tra i 7 e i 10 punti percentuali, sono tutti almeno maggiori del 40%.

Questi risultati sono ora confrontati con quelli ottenuti, per il medesimo target di cattura, con una configurazione cooled.

5.2.3 Caso cooled-Douglas

Anche per la configurazione cooled si riassumono innanzitutto i parametri definitivi scelti con l'analisi parametrica, in Tabella 5.3.

In Tabella 5.4 si riportano invece i risultati definitivi dell'integrazione: la struttura è la medesima della Tabella 5.2 e valgono gli stessi ragionamenti fatti sui parametri da considerare.

Tabella 5.3 Parametri definitivi-caso cooled

Parametri	U.d.m.	Cattura 90%	Cattura 85%	Cattura 80%
Fattore stechiometrico	moli/moli	4.75	4.75	5.25
Conc. ammoniaca LEAN	%wt	5	5	10
Pressione rigenerazione	bar	5	5	5
Frazione di ricircolo	%wt	10	10	50

Tabella 5.4 Risultati della sezione di cattura (un treno di gassificazione) e risultati globali-caso cooled

	RIF	C 90%	C 85%	C 80%
Raffreddamento fumi				
Air Coolers, MW _{el}	-	0,74	0,74	0,80
Fan, MW _{el}	-	5,50	5,50	5,50
Pompe, MW _{el}	-	1,14	1,14	1,14
Assorbimento, rigenerazione e lavaggi				
Heat Duty rigeneratore, MW _{th}	-	230,16	219,07	183,28
Temperatura di rigenerazione, °C	-	105,9	104,7	103,9
Heat Duty stripper, MW _{th}	-	66,62	53,85	82,31
Temperatura di strippaggio, °C	-	98,8	98,8	98,3
Chiller e Air Coolers, MW _{el}	-	7,39	6,45	7,36
Pompe, MW _{el}	-	2,05	2,05	1,47
Compressione CO₂				
Compressori e pompa, MW _{el}	-	19,69	18,61	17,47
Air Coolers, MW _{el}	-	0,67	0,63	0,59
Risultati globali				
Potenza elettrica lorda, MW _{el}	1059,4	939,3	948,2	951,0
Ausiliari, MW _{el}	101,1	143,1	139,3	137,9
Potenza elettrica netta, MW _{el}	958,3	796,2	808,9	813,1
Rendimento netto LHV, %	50,03	41,27	41,93	42,15
Emissioni CO ₂ specifiche, g/kWh _{el}	695,0	93,0	136,7	181,9
SPECCA, MJ/kgCO ₂	-	2,54	2,49	2,62

La sezione di raffreddamento fumi per il caso cooled presenta dei consumi molto più contenuti, come prevedibile; per quanto riguarda le piccole variazioni che ci sono, il motivo è nuovamente la diversa temperatura e portata dei gas che dal lavaggio sono diretti al Ljungstrom.

A proposito invece delle tendenze dei consumi per le restanti parti dell'impianto di cattura, si ricorda che il caso C 80% ha una concentrazione di ammoniaca iniziale nel LEAN del 10% rispetto al 5% delle altre due soluzioni: per questo motivo possono sembrare incongruenti alcuni valori con gli altri due casi. In realtà per questa soluzione, dall'analisi parametrica, è risultato più conveniente avere un Heat Duty al rigeneratore molto più basso a fronte di una spesa maggiore per lo stripper e per il chiller connesso al processo di lavaggio.

Dai risultati globali è subito evidente che la penalizzazione sulla potenza lorda è consistente: in tutti e tre i casi si perdono ben oltre 100 MW_{el} di potenza dalla turbina a vapore. Il primo motivo è che gli Heat Duty sia del rigeneratore sia dello stripper sono molto alti, rispettivamente il primo per i casi C 90% e C 85% è di circa 30 MW_{th} maggiore rispetto alla configurazione chilled e il secondo è addirittura dai 45 ai 75 MW_{th} superiore. Il secondo fattore penalizzante è la temperatura di rigenerazione mediamente di 104 °C, che impone di sfruttare un vapore più pregiato rispetto agli analoghi casi chilled: si ha quindi un unico spillamento a 2 bar che deve soddisfare al contempo le richieste termiche di AGR, rigeneratore e stripping.

Per contro l'aggravio dei consumi degli ausiliari è modesto ed è composto per oltre il 50% dai compressori di CO₂. Di conseguenza la potenza elettrica netta e il rendimento elettrico sono perfettamente in linea se non migliori per i casi C 90% e C 85% rispetto agli analoghi chilled; il caso C 80% è invece leggermente peggiore. Gli SPECCA sono pertanto sempre interessanti, intorno ai 2.5 MJ/kgCO₂, e dato che il riferimento e i target di cattura sono gli stessi, valgono gli stessi confronti fatti per i rendimenti. Il risultato dello SPECCA è in linea inoltre a quello riportato come caso C3 nella Tabella 3.2: i leggeri scostamenti sono dovuti alle prestazioni dell'impianto di potenza che sono cambiate, in quanto la composizione del carbone utilizzato è leggermente differente, e alle variazioni apportate alla sezione di cattura.

Per entrambe le configurazioni, i casi con efficienza di cattura all'85% hanno quindi lo SPECCA migliore. Si è deciso pertanto di replicare questi due casi e quelli di maggior interesse nello stesso impianto ma considerando un carbone "Illinois#6", più ricco di zolfo, al gassificatore.

5.3 Il caso dell'impiego di un altro carbone

L'impianto complessivo resta il medesimo del carbone Douglas, anche se cambiano le prestazioni. Il potere calorifico del carbone Illinois#6 è infatti leggermente minore e bisogna alimentare l'impianto con una portata di combustibile maggiore. Un altro svantaggio è il consumo dell'AGR che aumenta in modo quasi proporzionale alla quantità di zolfo presente nel combustibile, ovvero di 7 volte circa in questo caso. Questa nuova configurazione d'impianto è interessante proprio per questo motivo: l' H_2S separato in maggiore quantità permette di aumentare le fughe di ammoniaca ammesse per formare solfato d'ammonio. Bisogna valutare quindi se il risparmio per lo stripper compensa l'aggravio per l'AGR e la penalizzazione di rendimento dell'impianto in generale. L'interesse è anche di natura economica: la legislazione italiana ad esempio consente la combustione di carbone con un contenuto di zolfo fino all'1% perché in una centrale a polverino le emissioni di ossidi di zolfo sarebbero troppo elevate; l'IGCC invece, potendo separare prima della combustione gli inquinanti, potrebbe utilizzare questo carbone con circa il 3.5% di zolfo massico che, avendo per questi motivi poco mercato, consentirebbe di diminuire in modo non trascurabile il costo del combustibile.

Si hanno pertanto 42 mol/s di H_2S disponibili che, applicando nuovamente l'equazione 5.1, corrispondono ad una ammonia slip ammessa di 1.43 kg/s per ogni linea di gassificazione.

Cambia inoltre la composizione dei fumi da trattare, anche se leggermente; la portata è invece sempre costante a 665 kg/s per linea.

Tabella 5.5 Confronto tra i fumi dei due carboni utilizzati

Molecole	U.d.m	Douglas	Illinois
Ar	%mol	0.898	0.894
CO ₂	%mol	10.469	9.971
H ₂ O	%mol	3.740	4.361
N ₂	%mol	75.474	75.096
O ₂	%mol	9.419	9.679

Si nota infatti che c'è meno anidride carbonica nei fumi dell'impianto con carbone Illinois e questo comporta che, a parità di target di cattura, la portata di CO₂ catturata è effettivamente inferiore, riducendo ad esempio i consumi di compressione; essendo inoltre sia il fattore stechiometrico che la concentrazione iniziale di ammoniaca nel LEAN riferite alla portata di CO₂ in ingresso, tutte le portate diminuiscono leggermente: ci si aspetta un miglioramento dei consumi quantomeno degli Heat Duty.

Si ripetono quindi nuovamente i calcoli d'integrazione sia per il caso chilled che per il caso cooled.

5.3.1 Caso chilled-Illinois

Come anticipato, l'analisi si ripete al fine di confrontare il caso risultato con lo SPECCA migliore per il carbone Douglas con l'analogo caso per il carbone Illinois. Nel fare ciò si sono utilizzati gli stessi parametri che sono stati ottimizzati per quell'efficienza di cattura, riportati nella seguente tabella:

Tabella 5.6 Parametri utilizzati per il carbone Illinois-caso chilled

Parametri	U.d.m.	Cattura 85%
Fattore stechiometrico	moli/moli	4.25
Conc. ammoniaca LEAN	%wt	20
Pressione rigenerazione	bar	10
Frazione di ricircolo	%wt	80

Per il caso chilled però, disponendo solo di 0.963 kg/s di ammoniaca per linea, si ha meno ammoniaca di quanto sarebbe necessaria per far reagire tutto l' H_2S a disposizione con questo carbone. Quindi l'impianto di cattura viene modificato eliminando la sezione di lavaggio in testa all'assorbitore e la sezione di stripping, come riportato in Figura 5.5. Non avviene pertanto il recupero di acqua e ammoniaca nell'assorbitore e lo spurgo dello splitter SP1 non viene trattato, anche se per questa configurazione risulta avere portata nulla. La semplificazione impiantistica è notevole e, aldilà della riduzione dei consumi, sembra quindi presupporre un vantaggio economico sulla componentistica.

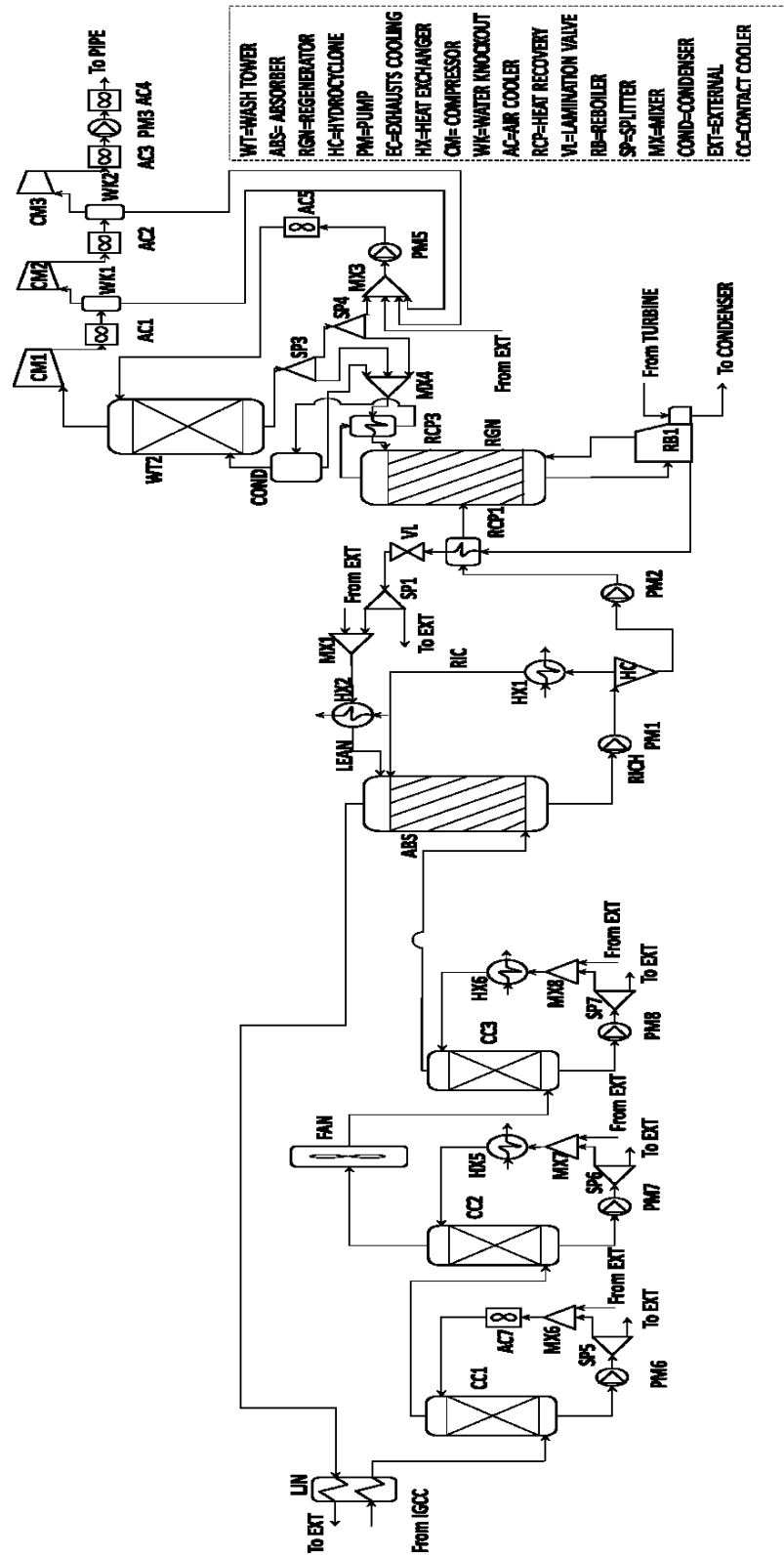


Figura 5.5 Schema d'impianto configurazione chilled con carbone Illinois

Riguardo ai consumi invece, la struttura della successiva Tabella 5.7 è la stessa della Tabella 5.2, con le uniche differenze che il caso di riferimento è ora con carbone Illinois e che l'unico caso indagato è quello con efficienza di cattura all'85%.

Tabella 5.7 Risultati della sezione di cattura (un treno di gassificazione) e risultati globali-caso chilled-Illinois

	RIF	C 85%
Raffreddamento fumi		
Chiller e Air Coolers, MW _{el}	-	7,64
Fan, MW _{el}	-	5,92
Pompe, MW _{el}	-	0,21
Assorbimento, rigenerazione e lavaggi		
Heat Duty rigeneratore, MW _{th}	-	182,81
Temperatura di rigenerazione, °C	-	71,1
Heat Duty stripper, MW _{th}	-	-
Temperatura di strippaggio, °C	-	-
Chiller e Air Coolers, MW _{el}	-	35,14
Pompe, MW _{el}	-	1,38
Compressione CO₂		
Compressori e pompa, MW _{el}	-	12,77
Air Coolers, MW _{el}	-	0,53
Risultati globali		
Potenza elettrica lorda, MW _{el}	1046,8	999,2
Ausiliari, MW _{el}	95,1	199,4
Potenza elettrica netta, MW _{el}	951,7	799,8
Rendimento netto LHV, %	48,95	40,78
Emissioni CO ₂ specifiche, g/kWh _{el}	663,3	115,5
SPECCA, MJ/kgCO ₂	-	2,78

Il caso Illinois di riferimento ha prestazioni peggiori rispetto al Douglas, sia in termini di potenza netta che di rendimento; tuttavia le emissioni sono inferiori a causa della minor percentuale di carbonio nel combustibile. Una minor portata di CO₂ da trattare fa diminuire proporzionalmente tutti i consumi, sia termici sia elettrici, della sezione di cattura. Come per il caso chilled con carbone Douglas, una temperatura di rigenerazione di 71.1 °C consente una configurazione a doppio spillamento di vapore dalla turbina: il primo è effettuato sempre a 2 bar e soddisfa la richiesta del solo AGR, che però è aumentata di molto rispetto ai casi visti finora; il secondo è effettuato a 0.5 bar per l'Heat Duty del rigeneratore. L'impatto della sezione di cattura sulla potenza lorda è quindi contenuto, ma il peso degli ausiliari è sempre molto consistente. La penalizzazione di rendimento netto è pertanto di circa 8 punti e lo SPECCA, seppur buono in termini assoluti, è relativamente uno dei peggiori visti finora nel lavoro. Ciò è attribuibile al fatto che il vantaggio che ci si aspettava dall'utilizzo del carbone Illinois,

dovuto all'aumento delle fughe ammissibili, per il caso chilled non si concretizza pienamente: il reagente limitante diventa l'ammoniaca e non si riesce a sfruttare appieno l' H_2S disponibile. La semplificazione impiantistica dovuta all'eliminazione delle sezioni di lavaggio e stripping viene perciò vanificata dal ripristino del sistema Claus-SCOT per la trasformazione dell' H_2S non utilizzato in zolfo solido.

Questi risultati sono ora confrontati con quelli ottenuti, con i target di cattura opportuni, con una configurazione cooled.

5.3.2 Caso cooled-Illinois

Una configurazione cooled con carbone Illinois permette invece di sfruttare tutto l' H_2S messo a disposizione dall'AGR, in quanto le fughe di ammoniaca dall'assorbitore sono superiori al valore calcolato precedentemente di 1.43 kg/s circa. Questo implica la presenza della sezione di lavaggio e stripping e la configurazione impiantistica rimane la stessa dell'analogo caso con carbone Douglas, ovvero quella di Figura 5.2.

Alla luce di questa premessa, è lecito aspettarsi che il carbone Illinois abbia prestazioni migliori con una configurazione cooled, quindi si sceglie di indagare quattro configurazioni parametriche, come in Tabella 5.8

Tabella 5.8 Parametri delle configurazioni cooled-Illinois

Parametri	U.d.m.	Cattura 90%	Cattura 85%	Cattura-1 80%	Cattura-2 80%
Fattore stechiometrico	moli/moli	4.75	4.75	4.75	5.25
Conc. ammoniaca LEAN	%wt	5	5	5	10
Pressione rigenerazione	bar	5	5	5	5
Frazione di ricircolo	%wt	10	10	10	50

I casi con cattura al 90% e all'85% sono gli stessi della Tabella 5.3, ovvero i parametri utilizzati per il caso cooled con carbone Douglas. Per l'efficienza di cattura all'80% si è deciso di esaminare due casi:

- Il caso 1 ha la stessa configurazione parametrica degli altri al 90% e all'85%, in modo da verificare la tendenza dei risultati a parità di tutti i parametri;
- Il caso 2 utilizza invece gli stessi parametri ottimizzati per quell'efficienza di cattura con il carbone Douglas, verificando in questo modo se risulta conveniente anche per il carbone Illinois.

Nella Tabella 5.9 si riportano pertanto i risultati dell'integrazione dei quattro casi con le prestazioni dell'impianto di riferimento.

Tabella 5.9 Risultati della sezione di cattura (un treno di gassificazione) e risultati globali-caso cooled-Illinois

	RIF	C 90%	C 85%	C1 80%	C2 80%
Raffreddamento fumi					
Air Coolers, MW _{el}	-	0,83	0,86	0,88	0,83
Fan, MW _{el}	-	5,48	5,48	5,48	5,48
Pompe, MW _{el}	-	1,14	1,14	1,14	1,14
Assorbimento, rigenerazione e lavaggi					
Heat Duty rigeneratore, MW _{th}	-	221,67	210,14	199,64	177,30
Temperatura di rigenerazione, °C	-	106,5	105,3	104,2	104,6
Heat Duty stripper, MW _{th}	-	18,82	13,57	10,35	29,39
Temperatura di strippaggio, °C	-	97,9	97,8	97,8	97,0
Chiller e Air Coolers, MW _{el}	-	4,31	3,85	3,52	3,91
Pompe, MW _{el}	-	1,95	1,95	1,95	1,39
Compressione CO₂					
Compressori e pompa, MW _{el}	-	18,86	17,77	16,74	16,74
Air Coolers, MW _{el}	-	0,64	0,61	0,57	0,57
Risultati globali					
Potenza elettrica lorda, MW _{el}	1046,8	955,6	960,7	966,0	968,5
Ausiliari, MW _{el}	95,1	137,9	134,5	132,5	132,2
Potenza elettrica netta, MW _{el}	951,7	817,7	826,2	833,4	836,3
Rendimento netto LHV, %	48,95	41,69	42,13	42,49	42,64
Emissioni CO ₂ specifiche, g/kWh _{el}	663,3	86,4	128,0	170,5	170,3
SPECCA, MJ/kgCO ₂	-	2,22	2,22	2,27	2,21

Il consumo della sezione di raffreddamento è circa costante per tutti e quattro i casi, una leggera variazione si ha per il secondo e per il terzo che sono quelli ad avere l'Heat Duty dello stripper minore. Per il caso cooled la temperatura di strippaggio rappresenta infatti il livello termico di recupero più basso, essendo la temperatura di rigenerazione superiore ai 104 °C; ciò significa che se il calore da recuperare a questo livello è limitato, i fumi escono dall'impianto di potenza ad una temperatura leggermente superiore a 115 °C. Gli andamenti dei consumi delle altre sezioni sono in linea a quelli visti al paragrafo 5.2.3, ridotti pressoché proporzionalmente a causa della minor portata di CO₂. Alle temperature indicate, è previsto un unico spillamento di vapore dalla turbina a 2 bar, che soddisfa le richieste dell'AGR, del rigeneratore e dello stripper. Il "C2 80%", rispetto al "C1 80%", conferma quanto verificato con la precedente analisi parametrica: un aumento della concentrazione iniziale di ammoniaca nel LEAN, per il caso cooled, diminuisce sensibilmente l'Heat Duty del rigeneratore, aumentando al contempo il contributo dello stripper. Questo

bilanciamento però si traduce in una richiesta termica complessiva inferiore per il “C2 80%”, che risulta quindi quello con le prestazioni migliori e con lo SPECCA inferiore. Se l’aumento di rendimento e potenza netta sono inversamente proporzionali all’efficienza di cattura, lo SPECCA sembra non variare per i tre migliori casi tra i quattro presentati. Al momento non ci si sente quindi di indicare un caso preferenziale per la configurazione cooled con carbone Illinois; sicuramente un’analisi parametrica svolta su questi fumi avrebbe permesso di avere risultati più precisi a riguardo. D’altronde gli SPECCA presentati in Tabella 5.9 sono davvero notevoli in termini di valori assoluti e sicuramente meritevoli di uno studio più approfondito.

5.4 Risultati finali

Nel presente paragrafo si riassumono i risultati dettagliati in questo capitolo, comparando graficamente i parametri prestazionali più importanti, il rendimento netto e lo SPECCA. I confronti sulla variazione della potenza netta si considerano ridondanti, in quanto a parità di carbone utilizzato si ha lo stesso input termico nel sistema: le informazioni che può fornire la potenza netta d’impianto sono quindi riassunte già dal rendimento netto.

In Figura 5.6 sono riportate le prestazioni ottenute con il carbone Douglas, mentre in Figura 5.7 sono riportate quelle riferite al carbone Illinois. Per ogni grafico è indicato, quando presente, il parallelismo a parità di target di cattura tra configurazione chilled e cooled.

Avendo a disposizione un carbone Douglas, i risultati dello SPECCA indicano un minimo per entrambe le configurazioni impostando l’efficienza di cattura all’85%, per i motivi illustrati precedentemente. Gli andamenti però si sovrappongono: assumendo come parametro progettuale un target del 90% o dell’85%, conviene adottare una sezione di cattura raffreddata; se invece si assume un target dell’80%, è preferibile una soluzione refrigerata. Ciò accade poiché il peso energetico degli ausiliari diminuisce più rapidamente con l’efficienza di cattura per il caso chilled piuttosto che per il cooled: gli scambiatori frigoriferi, avendo consumi molto maggiori rispetto agli air coolers, hanno variazioni assolute più consistenti; per il caso chilled c’è inoltre un’apprezzabile riduzione delle spese di compressione, a causa dell’aumento della pressione di rigenerazione al diminuire dell’efficienza di cattura. Se si analizzano i rendimenti infatti, sono ovviamente crescenti al diminuire della cattura, ma sono analogamente superiori per la configurazione cooled per i casi al 90% e all’85% e superiore per la configurazione chilled per il caso all’80%. Si ricorda però che un aumento di rendimento non comporta sempre un aumento dello SPECCA, ma dipende dalla relazione che si ha con l’aumento di emissioni: ad esempio per il caso cooled il rendimento aumenta molto meno rispetto alle emissioni tra i casi 85% e 80%.

In generale, comunque, delle sei soluzioni presentate per il carbone Douglas il caso chilled al 90% è nettamente il peggiore, seguito dal caso cooled all’80%, mentre il caso cooled all’85% è il migliore, seguito dagli altri tre casi con cifre di merito simili.

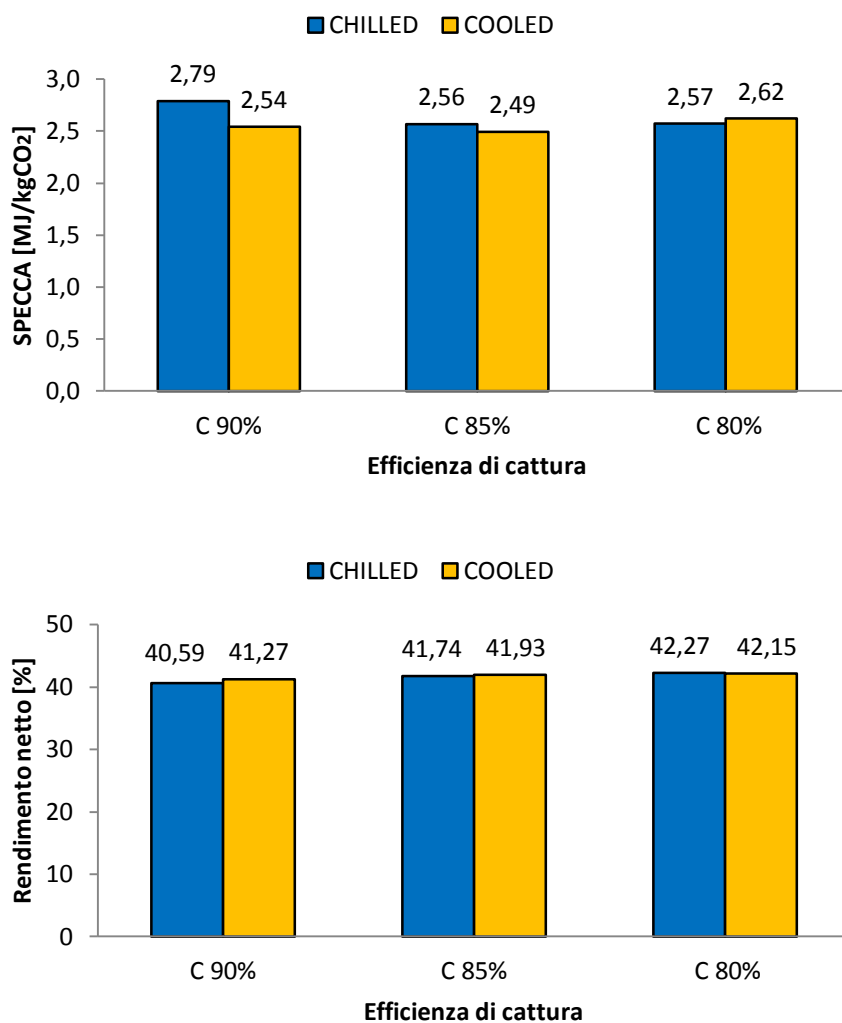


Figura 5.6 Cifre di merito calcolate con il carbone Douglas

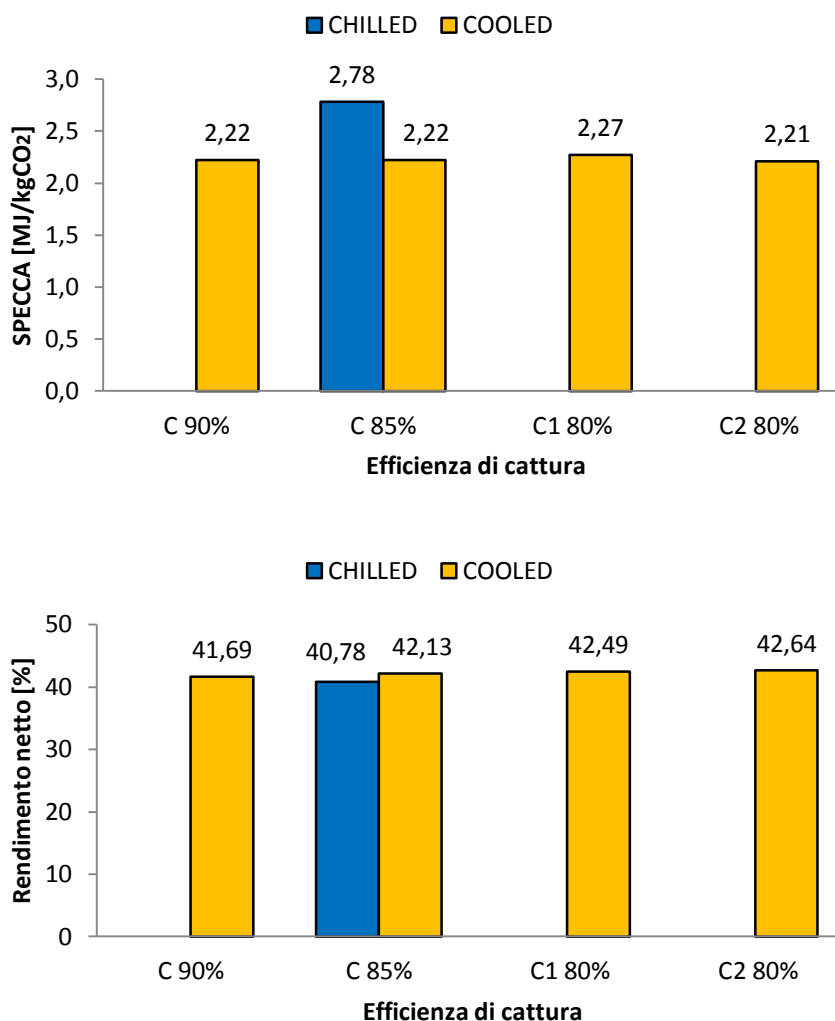


Figura 5.7 Cifre di merito calcolate con il carbone Illinois

Per il carbone Illinois i casi considerati sono cinque, in base alla scelta fatta di approfondire l'indagine sui casi cooled, che presentando più fughe di ammoniaca hanno un maggior guadagno energetico dall'integrazione chimica con l'H₂S. Il caso chilled valutato all'85% di cattura ha infatti prestazioni nettamente peggiori: la sezione di stripping nell'analogo caso con carbone Douglas richiedeva meno di 10 MW_{th}, che con carbone Illinois non sono più necessari e scompaiono le sezioni di lavaggio e stripping; i casi cooled invece riducono l'Heat Duty dello stripper mediamente di 40 MW_{th}. Considerando che l'AGR per il carbone Douglas richiede circa 5.8 MW_{th} e per l'Illinois circa 37.5 MW_{th}, risulta ancora più chiaro perché la configurazione cooled si adatti meglio a questo carbone.

Lo SPECCA è praticamente lo stesso per tutti i casi cooled considerati ad eccezione del "C1 80%": come già illustrato, infatti, questa soluzione paga il fatto di avere l'Heat Duty dello stripper minore, che comporta un minore recupero termico dai fumi nell'HRSG (entrano a circa 120 °C nella sezione di cattura). Per gli altri tre casi cooled, questo significa quindi che c'è una perfetta proporzionalità tra l'aumento di rendimento e l'aumento di emissioni.

Avendo a disposizione un combustibile Illinois, si suggerisce di scegliere pertanto una configurazione cooled, mentre non c'è un'indicazione precisa sul target di cattura da adottare; la scelta si potrà quindi basare esclusivamente sulla quantità di CO₂ che si deciderà di emettere.

In Tabella 5.10 è riportato un riassunto dei consumi termici delle quattro soluzioni considerate.

Tabella 5.10 Confronti tra i consumi termici delle configurazioni considerate (HD: Heat Duty)

configurazione	carbone	HD rigeneratore	HD stripper	Carico termico freddo
CHILLED	DOUGLAS	↓	↓	↑↑
	ILLINOIS	↓↓	-	↑
COOLED	DOUGLAS	↑↑	↑↑	↓
	ILLINOIS	↑	↑	↓↓

La simbologia adottata è la seguente:

- "↑↑" valore più alto rispetto all'altra tipologia di carbone nella stessa configurazione;
- "↑" valore più alto rispetto all'altra tipologia di configurazione;
- "↓" valore più basso rispetto all'altra tipologia di configurazione;
- "↓↓" valore più basso rispetto all'altra tipologia di carbone nella stessa configurazione;
- "-" valore non presente.

I valori sono stati adottati per i confronti sono al medesimo target di cattura. Non rilevando particolari anomalie, un'interpretazione più immediata, anche se meno rigorosa, può essere quella di considerare le frecce nell'elenco come una scala decrescente di valori, dal più alto in assoluto al più basso in assoluto o al nullo.

Nella tabella Tabella 5.11 si riepilogano invece, per la configurazione chilled e quella cooled (rappresentate in termini di temperatura dell'assorbitore), quale carbone

conviene utilizzare e quali andamenti hanno i parametri che minimizzano lo SPECCA a parità di configurazione.

Tabella 5.11 Riepilogo dell'influenza dei parametri sullo SPECCA

carbone		T ABS	ε cattura	pressione	concentrazione	K
SPECCA ↓	DOUGLAS	↓	85%	↑↓	↑	↑↓
	ILLINOIS	↑	↓	↓	↑↓	↑

La simbologia ha in questo caso tali significati:

- “↑” valore maggiore;
- “↓” valore inferiore;
- “↑↓” non c’è un’indicazione univoca per il parametro;

In conclusione, nel caso in cui si possa scegliere il carbone da gassificare, indipendentemente dal target di cattura, la soluzione migliore è un impianto alimentato con carbone Illinois abbinato ad una sezione di cattura con configurazione cooled; ciò in virtù di SPECCA molto inferiori agli altri e rendimenti netti d’impianto superiori. L’importanza di questa considerazione aumenta se si tiene conto che l’impianto di riferimento Douglas ha prestazioni migliori di quello Illinois: passando ad una configurazione di impianto con CCS si inverte quindi il rapporto di convenienza dei combustibili. La conseguenza è che, per un impianto con questa modalità di cattura, il contributo del combustibile sul COE (Cost of Electricity) [€/MWh_e] diminuisce sia per la riduzione del costo del carbone [€/t], sia per l’aumento di efficienza dell’impianto.

Conclusioni e lavori futuri

Il sistema di cattura dell'anidride carbonica, mediante soluzioni acquose di ammoniaca, integrato ad un impianto IGCC con gassificazione ad aria, come descritto nel presente elaborato, mostra risultati promettenti. Infatti la tecnologia di riferimento per la cattura di CO₂ con metodi post-combustione, la MEA, ha per lo stesso tipo di impianto di potenza uno SPECCA di 3.14 MJ/kgCO₂ e un rendimento netto del 38.84% [19]. Le soluzioni presentate in questo studio invece hanno tutte uno SPECCA inferiore ai 3 MJ/kgCO₂ e un rendimento netto superiore al 40%. Questi risultati sono il frutto di un'analisi parametrica che ha permesso, in vari passaggi, di esplicitare una configurazione ottimale, sulla posizione dei flussi e sui parametri di progetto, per i tre target di cattura studiati: l'80%, l'85% e il 90%. La bontà di questi risultati è dovuta inoltre al lavoro di integrazione tra la sezione di cattura e l'impianto di potenza sia sul piano termodinamico, sia sul piano chimico; lo sfruttamento dell'H₂S disponibile all'AGR ha permesso infatti di modulare la quantità delle fughe di ammoniaca per la produzione di solfato di ammonio.

La stessa analisi è stata svolta sia su una configurazione refrigerata, che è quella di riferimento per il processo, che raffreddata. Lo studio di quest'ultima soluzione ha mostrato i risultati indicativamente attesi, dimostrandosi competitiva con la chilled quando l'impianto processa un carbone di tipo Douglas, con tenore di zolfo inferiore all'1%. Le prestazioni migliori si hanno infatti per una configurazione cooled con efficienza di cattura all'85%, che mostra uno SPECCA di 2.49 MJ/kgCO₂ e un rendimento netto del 41.93%.

La scelta di esaminare anche configurazioni di un impianto alimentato con carbone Illinois, più ricco di zolfo e quindi più economico alla fonte, si è dimostrata sensata: la soluzione cooled è in questo caso nettamente migliore rispetto alla chilled, potendosi avvantaggiare maggiormente della più alta ammoniaca slip tollerata; le prestazioni migliori sono state ottenute per un target all'80%, che mostra uno SPECCA di 2.21 MJ/kgCO₂ e un rendimento netto del 42.64%; gli altri target di cattura riportano comunque risultati simili in termini di SPECCA. Questi valori sono stati ottenuti utilizzando le stesse configurazioni parametriche del carbone Douglas, pertanto sarebbe interessante per uno sviluppo futuro svolgere un'analisi parametrica appositamente per il carbone Illinois. Tenendo conto che il rendimento d'impianto è superiore e che il costo del combustibile è minore, sarebbe interessante anche un'analisi sul COE, comparativa tra l'utilizzo del carbone Illinois e del carbone Douglas; ci sarebbe inoltre il contributo aggiuntivo sul COE della vendita del solfato d'ammonio, prodotto in misura maggiore con il carbone Illinois.

La configurazione chilled, complessivamente, ha quindi mostrato prestazioni leggermente inferiori o in linea con la cooled per il carbone Douglas e nettamente inferiori per il carbone Illinois; pur avendo una potenza lorda vicina al caso di riferimento, paga infatti l'alto consumo degli ausiliari necessari alla refrigerazione. Un

lavoro potenzialmente interessante sarebbe quello di provare a ridurre il carico termico da refrigerare mediante cicli ad assorbimento, recuperando del calore ad esempio dalla sezione di compressione. L'interrefrigerazione della CO₂ nei vari stadi di compressione avviene infatti mediante air coolers a 35 °C, quindi il consumo elettrico è molto contenuto, ma le potenze termiche in gioco sono oltre i 40 MW_{th} e le temperature sono comprese tra i 110 °C e i 125 °C quando la pressione di rigenerazione è di 5 bar. Nei casi con pressione di rigenerazione maggiore, essendo il rapporto di compressione su ogni stadio inferiore, diminuiscono di qualche MW_{th} le potenze e le temperature scendono sotto i 100 °C. Le temperature e i carichi termici possono comunque essere ottimizzati agendo sul numero di stadi di compressione, che nel presente lavoro è stato assunto sempre di tre, indipendentemente dalla pressione di rigenerazione. Sfruttando questi margini di miglioramento la soluzione chilled potrebbe pertanto recuperare competitività.

Bibliografia

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change , [Online]. Available: www.IPCC.ch.
- [2] IEA, *Energy Technology Perspective*, 2008.
- [3] M. Vellini, «Appunti per le lezioni di sistemi energetici avanzati,» *Università degli studi di Roma "Tor Vergata"*.
- [4] A. Giuffrida, M. Romano e G. Lozza, «Thermodynamic analysis of air-blown gasification for IGCC applications,» *Applied Energy*, pp. 3949-3958, 2011.
- [5] P.Arnold, «CO₂ – a Value Product generated from Flue gas Sources,» *Alstom*, 2013.
- [6] J. Figueroa e altri, «Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program,» *International Journal of Greenhous Gas control*, pp. 8-20, 2007.
- [7] M. Potebriand, «The Power-Gen Europe Conference,» *Alstom*, Vienna, Austria, 2013.
- [8] J. Askander e altri, «Chilled Ammonia Process at Technology Centre Mongstad-First Results,» *Alstom*, 2013.
- [9] Politecnico di Milano, Dipartimento di energetica, «GS User manual,» 2009.
- [10] P.Debye e E.Hückel, «The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena.,» *Physikalische Zeitschrift*, n. 24, 1923.
- [11] D.S.Abrams e J.M.Prausnitz, «Statistical thermodynamics of liquid mixture: a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible system,» *AICHE*, 1975.
- [12] H. Renon e J. Prausnitz, «Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures,» *AICHE Journal*, pp. 135-144, January 1968.
- [13] K. Thomsen, «Report on upgrading the Extended Uniquac model based on existing data for the CO₂-NH₃-H₂O system and CO₂-K₂CO₃-H₂O system up to 200°C/100 bar,» *Aqueous Solutions ApS, Anogegaardsvej 149, Soborg, Denmark*, 15 May 2014.

- [14] H. Bai e A. Yeh, «Removal of greenhouse gas by ammonia scrubbing,» *American Chemical Society*, pp. 1-2, 1997.
- [15] F. Kurz, B. Rumpf e G. Maurer, «Vapor-liquid-solid equilibria in the system NH₃-CO₂-H₂O from around 310 to 470 K: New experimental data and modelling,» *Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Universität Kaiserslautern*, 1994.
- [16] Kawazuishi, «Correlation of Vapor-Liquid Equilibria for System Ammonia-Carbon Dioxide-Water,» 1987.
- [17] U. Goppert e G. Maurer, «Vapor liquid equilibria in aqueous solutions of ammonia and carbon dioxide at temperature between 333 and 393 K and pressure up to 7 MPa,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 153-185, 1988.
- [18] P. E. Holmes e altri, «Ion concentration in the CO₂-NH₃-H₂O system from ¹³C NMR Spectroscopy,» *Chemical Engineering Department, University of Toledo, Ohio*, 1998.
- [19] D. Bonalumi, A. Giuffrida e G. Lozza, «A study of CO₂ capture in advanced IGCC systems by ammonia,» *Energy Procedia*, pp. 663-670, 2014.
- [20] G. Lozza, «Bottoming steam cycles for combined gas-steam power plants: a theoretical estimation of steam turbines performances and cycle analysis,» *Dipartimento di idraulica e ingegneria ambientale, Università di Pavia*.
- [21] LU-VE S.p.A, «Report sui raffreddatori a liquido».
- [22] D. Gatti, «Confronto di schemi d'impianto per la cattura dell'anidride carbonica tramite soluzione acquosa di ammoniaca in condizioni gelide,» *Tesi di Laurea Magistrale*, 2011-12.
- [23] G. Groppi, «Appunti del corso di Processi Chimici,» *Politecnico di Milano*.

Nomenclatura

ABS	Assorbitore
AC	Air Cooler
AGR	Acid Gas Removal
ASU	Air Separation Unit
BOP	Balance Of Plant
CAP	Chilled Ammonia Process
CCS	Carbon Capture and Storage
CGE	Cold Gas Efficiency
CM	Compressore
COE	Cost Of Electricity
conc	Concentrazione iniziale di ammoniaca nel LEAN
COP	Coefficient Of Performance
CT	Combustion Turbine
E	Emissioni specifiche di CO ₂ [kgCO ₂ /MWh _{el}]
ECBM	Enhanced Coal Bed Methane
EGR	Enhanced Gas Recovery
EOR	Enhanced Oil Recovery
G	Energia libera di Gibbs
g	Energia libera di Gibbs specifica [J/mole]
GS	Gas-Steam Cycle Simulation Code
HD	Heat Duty

HGCU	Hot Gas Clean Up
HRSR	Heat Recovery Steam Generator
HT	High Temperature
HX	Heat Exchanger
IEA	International Energy Agency
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
K	Fattore stechiometrico
LEAN	Soluzione rigenerata
LHV	Lower Heating Value
LT	Low Temperature
\dot{m}	Portata massica
MDEA	MetilDiEtanoloAmmine
MEA	MonoEtanolAmmine
MHI	Mitsubishi Heavy Industries
MM	Massa molecolare
MX	Mixer
n	Numero di moli
\dot{n}	Portata molare
NRTL	Non Random Two Liquid
PM	Pompa
R	Costante universale dei gas
RCP	Heat recovery
RIC	Flusso di ricircolo

RICH	Soluzione da rigenerare
RIF	Riferimento
SCOT	Shell Claus Offgas Treatment
SP	Splitter
SPECCA	Specific Primary Energy for CO ₂ Consumption
TCM	Technology Centre Mongstad
TIT	Turbine Inlet Temperature
UNIQUAC	UNiversal QUAsi Chemical theory
USC	Ultra Super Critical
VIGV	Variable Inlet Guide Vanes
VLE	Equilibrio liquido-vapore
VM	Volatile Matter
WGS	Water Gas Shift
x	Frazione molare
γ	Coefficiente di attività
ε	Efficienza di cattura
η	Rendimento

Allegato 1-Parametri generali

Gasifier	
Gasification pressure, bar	28.1
Combustor/reductor temperature, °C	1900/1200
Heat to membrane walls, % of input coal LHV	2
Carbon conversion, %	99.9
Pressure/temperature of gasifying air, bar/°C	33/477.2
N ₂ pressure at lock hoppers, bar	50.6
N ₂ to coal mass ratio at lock hoppers	0.53
ASU	
O ₂ purity, % mol.	95
O ₂ pressure/temperature, bar/°C	48/15
N ₂ pressure/temperature, bar/°C	1.2/15
ASU electric consumption, kWh/kgO ₂	0.423
CGCU station	
COS hydrolizer temperature, °C	180
Temperature of absorption tower, °C	35
CO ₂ removed along with H ₂ S, molar ratio	1.1
MDEA regeneration stripper (net of Claus plant), MJ of steam at 6 bar per kg of removed H ₂ S	20
Auxiliaries for sulfur removal and recovery, MJ _{el} /kgH ₂ S	2
Sour water stripper, kJ of steam at 6 bar per MJ of input coal LHV	15
Other auxiliaries	
Coal milling and handling, kJ _{el} /kg _{coal}	50
Slag handling, kJ _{el} /kg _{slag}	100
BOP, % of input coal LHV	0.15
Combustion turbine	
Compressor pressure ratio	18.1
Compressor polytropic efficiency, %	92.5
Turbine cooled/uncooled stage efficiency, %	91.15/92.15
Turbine inlet temperature, °C	1360
Air filter pressure lost, %	1
Air pressure loss, %	3
Compressor leakage, % of the inlet flow	0.75
CT auxiliaries, % of gross power	0.35
Turbine/compressor mechanical efficiency, %	99.865
Electric generator efficiency, %	98.7
Mass flow rate at CT outlet, kg/s	665
Pressure drop at the CT fuel valve, bar	5

Recovery Steam Cycle	
HRSG gas side pressure loss, kPa	3
Heat loss, % of transferred heat	0.7
Pressure levels, bar	144/36
Maximum live steam temperature, °C	565
Minimum pinch point ΔT , °C	10
Subcooling ΔT , °C	5
Minimum stack temperature, °C	115
Pressure losses in HP/IP economizers, bar	16/25
Pressure loss in super-heaters, %	8
Condensing pressure, kPa	4
Power for heat rejection, MW_{el}/MW	0.01
Pumps hydraulic efficiency, %	80
Turbine mechanical efficiency, %	99.5
Electric generator efficiency, %	98.7

Air coolers	
Ambient temperature, °C	15
Fluid end temperature, °C	25
Relative pressure drop, %	1
Specific electric consumption, $kW_e \cdot MW_{th}^{-1}$	15.9
Heat exchangers and chilling plant	
Minimum temperature difference, °C	5
Coefficient of performance, $MW_{th} \cdot MW_e^{-1}$	5
Fans, pumps and motors	
Fan polytropic efficiency, %	0.85
Fan pressure ratio	1.1
Pumps hydraulic/mech.-electric efficiency, %	80/95

CO₂ compression	
Compressor isentropic efficiency, %	85
Last compressor end pressure, bar	80
Final delivery pressure, bar	110
Common capture condition	
Pressure drop in contact coolers, bar	0.01
Pressure drop in other columns, bar	0.03
Maximum ammonia in CO ₂ to storage, ppmv	20

Allegato 2-Indice delle figure

Figura 1.1 Emissioni globali di CO ₂ [2]	2
Figura 1.2 Schema IGCC semplificato [3].....	4
Figura 1.3 Diagramma a blocchi dei sistemi di cattura [6]	7
Figura 1.4 Schema d'impianto semplificato Alstom [5]	9
Figura 2.1 Schema di un gassificatore a doppio stadio [4]	14
Figura 2.2 Syngas cooler radiativo e convettivo	16
Figura 2.3 Schema d'impianto per un IGCC con gassificazione ad aria [4].....	19
Figura 2.4 Diagramma Sankey di un IGCC ad aria	20
Figura 3.1 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 313 K a molalità di ammoniaca 6.3.....	27
Figura 3.2 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 313 K a molalità di ammoniaca 11.8.....	28
Figura 3.3 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 333 K a molalità di ammoniaca 6.....	29
Figura 3.4 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 333 K a molalità di ammoniaca 11.9.....	30
Figura 3.5 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 353 K a molalità di ammoniaca 6.8.....	31
Figura 3.6 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 353 K a molalità di ammoniaca 11.9.....	32
Figura 3.7 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 140 °C a molalità di ammoniaca 4.01	33
Figura 3.8 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 160 °C a molalità di ammoniaca 7.66	34
Figura 3.9 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 80 °C a molalità di ammoniaca 0.591	35
Figura 3.10 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 80 °C a molalità di ammoniaca 1.087	36

Figura 3.11 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 100 °C a molalità di ammoniaca 0.95	36
Figura 3.12 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 100 °C a molalità di ammoniaca 1.99	37
Figura 3.13 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 120 °C a molalità di ammoniaca 0.7	37
Figura 3.14 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 120 °C a molalità di ammoniaca 1.83	38
Figura 3.15 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 80 °C a molalità di ammoniaca 5.93, pressione CO ₂	38
Figura 3.16 Confronto tra dati sperimentali VLE e valori Extended Uniquac alla temperatura di 80 °C a molalità di ammoniaca 5.93, pressione NH ₃	39
Figura 3.17 Impianto di cattura di riferimento [19].....	41
Figura 4.1 Schema d’impianto della sezione di assorbimento	46
Figura 4.2 Schema d’impianto della sezione di assorbimento in ambiente Aspen	47
Figura 4.3 Efficienza di cattura al variare del LEAN-caso chilled	49
Figura 4.4 Efficienza di cattura al variare del LEAN-caso cooled	49
Figura 4.5 Ammonia slip al variare del LEAN-caso chilled.....	50
Figura 4.6 Ammonia slip al variare del LEAN-caso cooled	50
Figura 4.7 Efficienza di cattura al variare del ricircolo-caso chilled.....	51
Figura 4.8 Efficienza di cattura al variare del ricircolo-caso cooled.....	51
Figura 4.9 Ammonia slip al variare del ricircolo-caso chilled	52
Figura 4.10 Ammonia slip al variare del ricircolo-caso cooled	52
Figura 4.11 Consumo scambiatore al variare del LEAN-caso chilled	53
Figura 4.12 Consumo scambiatore al variare del ricircolo-caso chilled.....	53
Figura 4.13 Consumi elettrici al variare della frazione di ricircolo-caso chilled	54
Figura 4.14 Ammonia slip al variare della frazione di ricircolo-caso chilled	55
Figura 4.15 Consumi elettrici al variare della frazione di ricircolo-caso cooled	56
Figura 4.16 Ammonia slip al variare della frazione di ricircolo-caso cooled	56

Figura 4.17 Schema impianto di base: assorbitore, rigeneratore e compressione	58
Figura 4.18 Ammonia slip per lo schema di base-caso chilled	60
Figura 4.19 Consumi elettrici per lo schema di base-caso chilled	61
Figura 4.20 Ammonia slip per lo schema di base-caso cooled	65
Figura 4.21 Consumi elettrici per lo schema di base-caso cooled	66
Figura 4.22 Schema d'impianto semplificato	69
Figura 4.23 Schema d'impianto semplificato in ambiente Aspen	70
Figura 4.24 Consumi elettrici parziali per impianto semplificato-caso chilled	73
Figura 4.25 Consumi elettrici al variare dell'efficienza di cattura-caso chilled	74
Figura 4.26 Consumi elettrici parziali per impianto semplificato-caso cooled.....	76
Figura 4.27 Consumi elettrici al variare dell'efficienza di cattura-caso cooled	77
Figura 5.1 Schema impianto di cattura completo-caso chilled.....	82
Figura 5.2 Schema impianto di cattura completo-caso cooled	84
Figura 5.3 Schema d'impianto dell'IGCC di riferimento	86
Figura 5.4 Schema d'impianto del processo Claus.....	88
Figura 5.5 Schema d'impianto configurazione chilled con carbone Illinois	97
Figura 5.6 Cifre di merito calcolate con il carbone Douglas	102
Figura 5.7 Cifre di merito calcolate con il carbone Illinois	103

Allegato 3-Indice delle tabelle

Tabella 2.1 Prestazioni IGCC ad aria.....	19
Tabella 2.2 Caratteristiche energetiche e composizione elementare dei carboni	22
Tabella 3.1 Le concentrazioni sono in moli per litro di solvente e i valori sperimentali e numerici sono stati trovati alla temperatura di 25°C.....	40
Tabella 3.2 Risultati impianto di cattura con IGCC, riferiti ad un treno di gassificazione [19]	43
Tabella 4.1 Risultati per la scelta del CO ₂ loading.....	48
Tabella 4.2 Riepilogo andamenti dell'analisi parametrica-efficienza di cattura.....	79
Tabella 4.3 Riepilogo andamenti dell'analisi parametrica-consumi specifici.....	79
Tabella 5.1 Parametri definitivi-caso chilled	89
Tabella 5.2 Risultati della sezione di cattura (un treno di gassificazione) e risultati globali-caso chilled.....	91
Tabella 5.3 Parametri definitivi-caso cooled	93
Tabella 5.4 Risultati della sezione di cattura (un treno di gassificazione) e risultati globali-caso cooled.....	93
Tabella 5.5 Confronto tra i fumi dei due carboni utilizzati	95
Tabella 5.6 Parametri utilizzati per il carbone Illinois-caso chilled	96
Tabella 5.7 Risultati della sezione di cattura (un treno di gassificazione) e risultati globali-caso chilled-Illinois.....	98
Tabella 5.8 Parametri delle configurazioni cooled-Illinois	99
Tabella 5.9 Risultati della sezione di cattura (un treno di gassificazione) e risultati globali-caso cooled-Illinois	100
Tabella 5.10 Confronti tra i consumi termici delle configurazioni considerate (HD: Heat Duty).....	104
Tabella 5.11 Riepilogo dell'influenza dei parametri sullo SPECCA.....	105