

Il ciclo “ZECOMIX”: la sfida ENEA per l’Energia Zero Emission da combustibili fossili

Molte delle tecnologie necessarie per la cattura e il sequestro della CO₂ sono già oggi disponibili e commercialmente mature; tuttavia lo sforzo cooperativo del mondo della ricerca è volto allo sviluppo di tecnologie più avanzate, che siano caratterizzate da una maggiore efficienza e quindi da penalizzazioni energetiche e costi inferiori. L’ENEA, nell’ambito di programmi di ricerca finanziati dal MiSE e in collaborazione con gruppi di ricerca universitari attivi nel settore delle CCS, sviluppa la tecnologia ZECOMIX (Zero Emission COal MIXed technology) con l’obiettivo di dimostrare, attraverso una serie di attività modellistiche e sperimentali, queste ultime svolte su una piattaforma sperimentale molto avanzata, la fattibilità di un innovativo processo per la produzione di energia elettrica ed idrogeno a “zero emission” da carbone

■ Antonio Calabrò

La produzione di energia *Zero Emission* da combustibili fossili rappresenta una delle sfide tecnologiche più rilevanti nel campo dell’impiantistica energetica, per limitare, nel breve e medio termine, gli effetti negativi dell’emissione di CO₂ nell’ambiente.

L’aumento dell’efficienza delle centrali energetiche, avvenuto con continuità negli ultimi decenni, ha contribuito notevolmente alla diminuzione delle emissioni specifiche di CO₂; tuttavia è evidente che, per continuare ad utilizzare i combustibili fossili per i prossimi decenni senza aumentare in modo sensibile l’effetto serra, è necessario ricorrere a processi che consentano di annullare del tutto o quasi le emissioni in atmosfera; tali processi sono alla base delle tecnologie di cattura e sequestro della CO₂ (tecnologie CCS).

L’affermazione commerciale delle tecnologie CCS può avvenire solamente minimizzando le penalizzazioni energetiche ed economiche che la loro applicazione agli impianti energetici comporta. La ricerca di innovative tecnologie, che vadano verso lo sviluppo di nuovi materiali ed una maggiore integrazione e semplicità impiantistica, è la strada obbligata per assicurare, a medio termine, costi e prestazioni energetiche paragonabili a quelli degli attuali processi di produzione di energia. L’impianto ZECOMIX rappresenta la proposta ENEA a questa sfida e si annovera tra le infrastrutture di ricerca più innovative in Europa.

Introduzione

Nel luglio del 2005, con l’avvio di un programma finanziato dal MiUR, denominato TEPSI, partono ufficialmente le attività del progetto ZECOMIX (Zero Emission Coal Mixed Technology), con l’obiettivo di dimo-

■ Antonio Calabrò

ENEA, Unità Tecnica Tecnologie Avanzate per l’Energia e l’Industria,
Laboratorio Processi per la Combustione Sostenibile

strare, attraverso una serie di attività modellistiche e sperimentali, la fattibilità di un nuovo processo innovativo per la produzione di energia elettrica ed idrogeno “zero emission” da carbone.

In sostanza ZECOMIX si presenta come un mix di diversi processi, che vanno dalla gassificazione del carbone alla pulizia del syngas, alla cattura e sequestro della CO₂, alla combustione dell'idrogeno in turbina a gas (figura 1), la cui integrazione rappresenta il fattore chiave delle sue elevate prestazioni energetiche e della sua ottimizzazione impiantistica.

Gli studi preliminari, effettuati negli anni precedenti da ENEA su una configurazione di impianto che coniugava un processo di decarbonizzazione e *clean-up* del syngas senza raffreddamenti ad un ciclo termodinamico H₂/O₂/vapore ad elevata efficienza, avevano fornito risultati eccezionalmente positivi in termini di rendimento elettrico netto, con valori prossimi al 50%. Le analisi sono state in seguito affinate, ricorrendo anche alla col-

laborazione degli Istituti Universitari di maggiore esperienza nel campo dell'analisi dei cicli energetici, ed hanno confermato pienamente le incoraggianti prospettive che tale ciclo energetico aveva preannunciato: almeno dieci punti di rendimento in più rispetto ad un impianto a carbone con tecnologia di cattura *post-combustion* realizzabile con le attuali tecnologie.

L'impresa sicuramente più impegnativa sia dal punto di vista tecnico che finanziario è stata la progettazione e realizzazione di una complessa piattaforma sperimentale atta a testare il nuovo processo di cattura della CO₂ e produzione di idrogeno.

La taglia di impianto fissata, 50 kg/h di carbone, e la scelta di operare a pressione atmosferica (dettata principalmente da motivi legati alla minore onerosità progettuale ed autorizzativa) hanno portato ad una dimensione impiantistica tale da permettere di testare tutti i processi su scala significativa; per tale motivo l'impianto può catalogarsi come pilota.

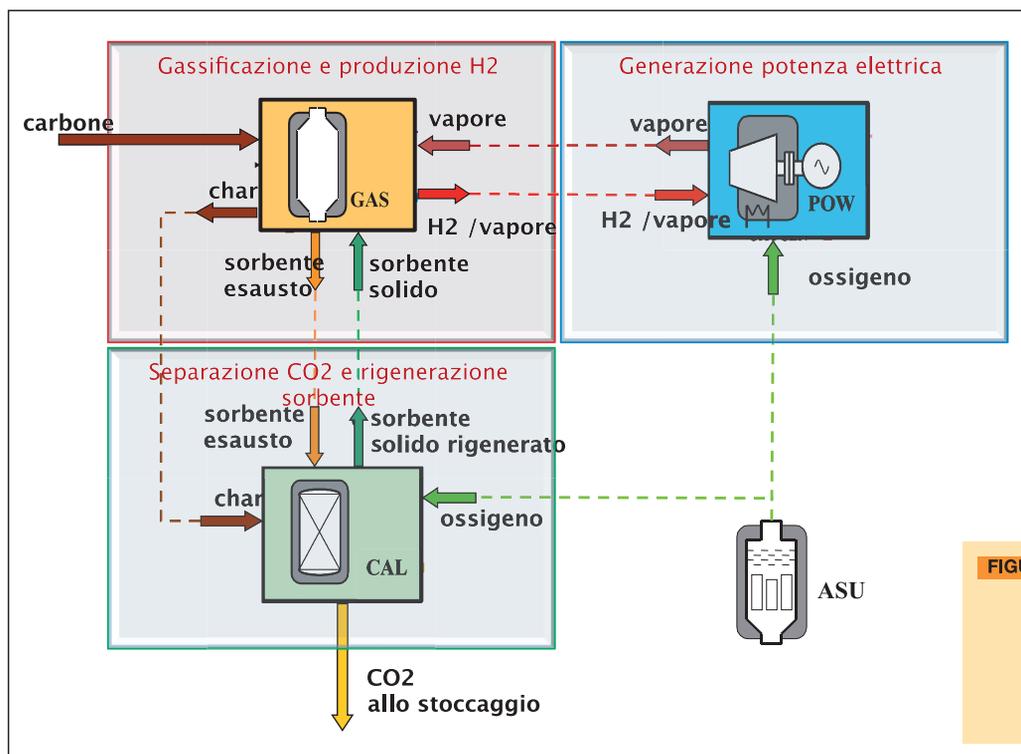


FIGURA 1 Rappresentazione schematica del processo ZECOMIX
Fonte: ENEA

Le numerose tematiche di ricerca avanzata associate al processo, dalla gassificazione con idrogeno (idrogassificazione) alla cattura contemporanea della CO_2 e dell' H_2S ad elevata temperatura mediante sorbenti solidi, al ciclo di produzione di energia elettrica tramite turbina a gas alimentata ad idrogeno e vapore (ciclo Zecotech), preannunciavano un progetto molto impegnativo e sicuramente ad alto rischio. La scelta di andare avanti è stata dunque coraggiosa e oggi pienamente ripagata dai risultati già ora ottenuti: da una parte il coinvolgimento dei principali attori della ricerca di base italiana, con l'attivazione di filoni di ricerca nel campo della modellistica di sistemi complessi, della sperimentazione su nuovi processi di gassificazione del carbone e su nuovi materiali sorbenti della CO_2 ; dall'altra il forte *know how* conquistato con anni di attività di ricerca sia di laboratorio che modellistica, che colloca l'intero gruppo in un ruolo di primo piano tra i gruppi scientifici europei ed internazionali orientato allo studio di queste tecnologie, considerate oggi tra le più promettenti per l'utilizzo sostenibile dei combustibili fossili nel prossimo futuro.

Il ciclo energetico innovativo ZECOMIX

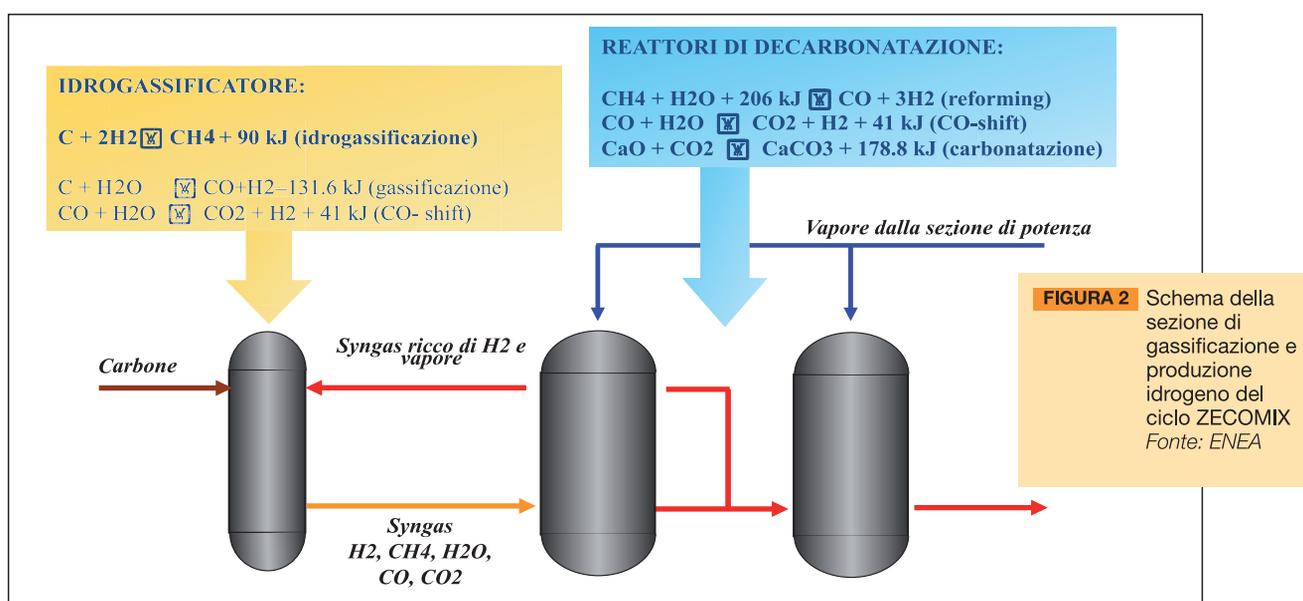
L'idea di base del nuovo ciclo è quella di utilizzare due processi non convenzionali, uno di gassificazione del carbone e l'altro di decarbonizzazione del syngas, caratterizzati da forte integrazione e sinergia che determinano, da una parte, una notevole efficienza energetica, dall'altra una maggiore semplicità impiantistica rispetto ai sistemi "convenzionali".

Sezione di produzione di H_2

Lo schema di principio del processo di gassificazione e decarbonizzazione del syngas è mostrato in figura 2. La gassificazione del carbone viene effettuata utilizzando una percentuale (dal 30 al 50%) del syngas ad alto contenuto di idrogeno prodotto a valle del processo di decarbonizzazione, piuttosto che ossigeno e vapore come nei gassificatori convenzionali. La reazione chiave è nel nostro caso la reazione di idrogassificazione del carbone



Tale reazione contribuisce a produrre, all'uscita del reattore di idrogassificazione, un syngas ricco di me-



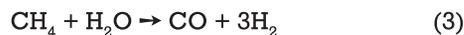
tano (circa il 15% in volume) ad una temperatura di circa 800 °C.

L'idrogassificazione è un processo in realtà già noto, su cui si è rivolta l'attenzione attorno alla metà del secolo scorso per produrre metano da carbone, ma presto abbandonato perché le rese da questo punto di vista si sono rivelate non sufficientemente elevate. Diversa è la situazione nel nostro caso, in cui appare sufficiente una resa in metano del 15-20% per sostenere il ciclo nelle condizioni volute.

La decarbonizzazione del syngas viene effettuata mediante un processo di *reforming* del metano prodotto nell'idrogassificatore, accoppiato con un processo di assorbimento della CO₂ mediante ossido di calcio; quest'ultima reazione, essendo fortemente esotermica, sostiene energeticamente il *reforming* del metano e ne sposta tra l'altro l'equilibrio verso temperature più basse (da 800-900 °C a 500-600 °C). Più in dettaglio, tramite l'aggiunta di vapore si realizzano contemporaneamente le reazioni di *CO-shift*:



di *reforming* del metano:



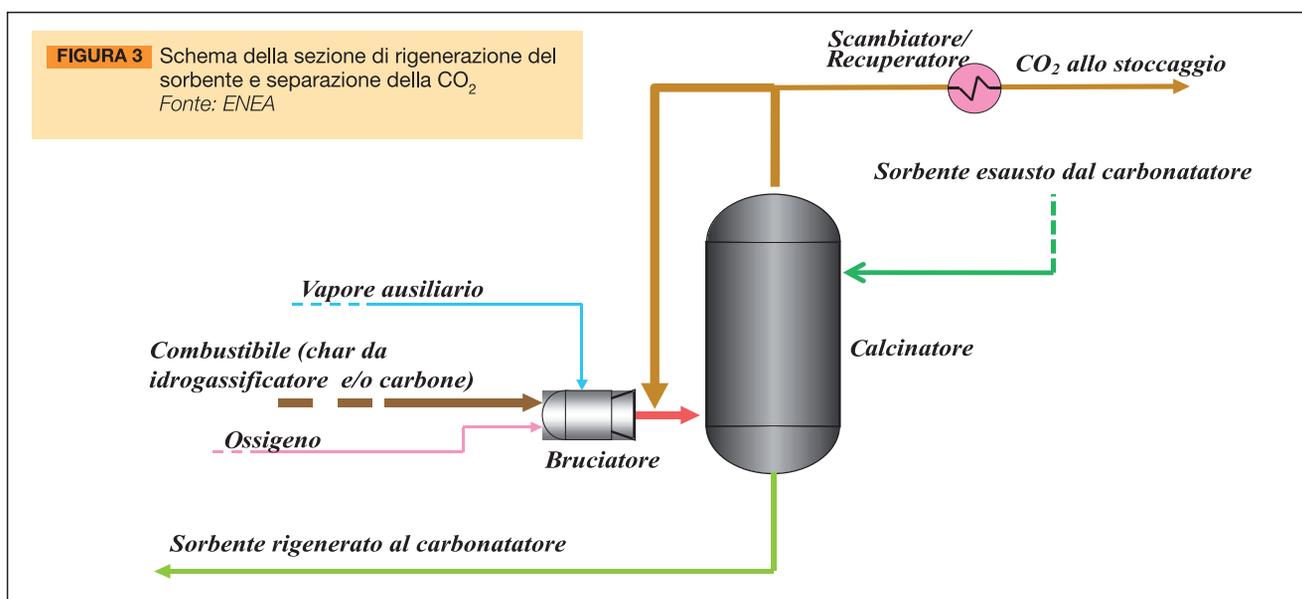
e di assorbimento della CO₂:



Realizzare le reazioni suddette in un unico reattore comporta notevoli vantaggi: infatti, l'anidride carbonica così rimossa sposta l'equilibrio delle reazioni (2) e (3) verso una maggiore produzione di H₂. Il calore rilasciato durante la reazione di separazione dell'anidride carbonica viene utilizzato dalla reazione di *steam reforming* migliorando in tal modo l'efficienza dell'intero processo di produzione dell'idrogeno. La velocità della reazione endotermica (3) è migliorata attraverso l'utilizzo di un catalizzatore commerciale a base di ossido di nichel.

Il syngas prodotto è costituito in parti volumetriche simili da idrogeno e vapore e viene, come detto, ricircolato in parte al gassificatore. In quest'ultimo, le condizioni di isotermicità a circa 800 °C vengono mantenute per mezzo del calore della reazione di idrogassificazione e del calore sensibile dei gas riciclati.

Il processo, grazie alle caratteristiche del sorbente utilizzato, provvede anche al *clean-up* del syngas dai composti dello zolfo (essenzialmente H₂S) e dal TAR, e



viene ottimizzato ricorrendo ad un secondo reattore di decarbonizzazione; l'estrazione del syngas per l'alimento del gassificatore viene effettuato tra il primo reattore, dimensionato per il processo di *reforming*, ed il secondo, dimensionato per completare i processi di *CO-shift*, *clean-up* e assorbimento di CO_2 .

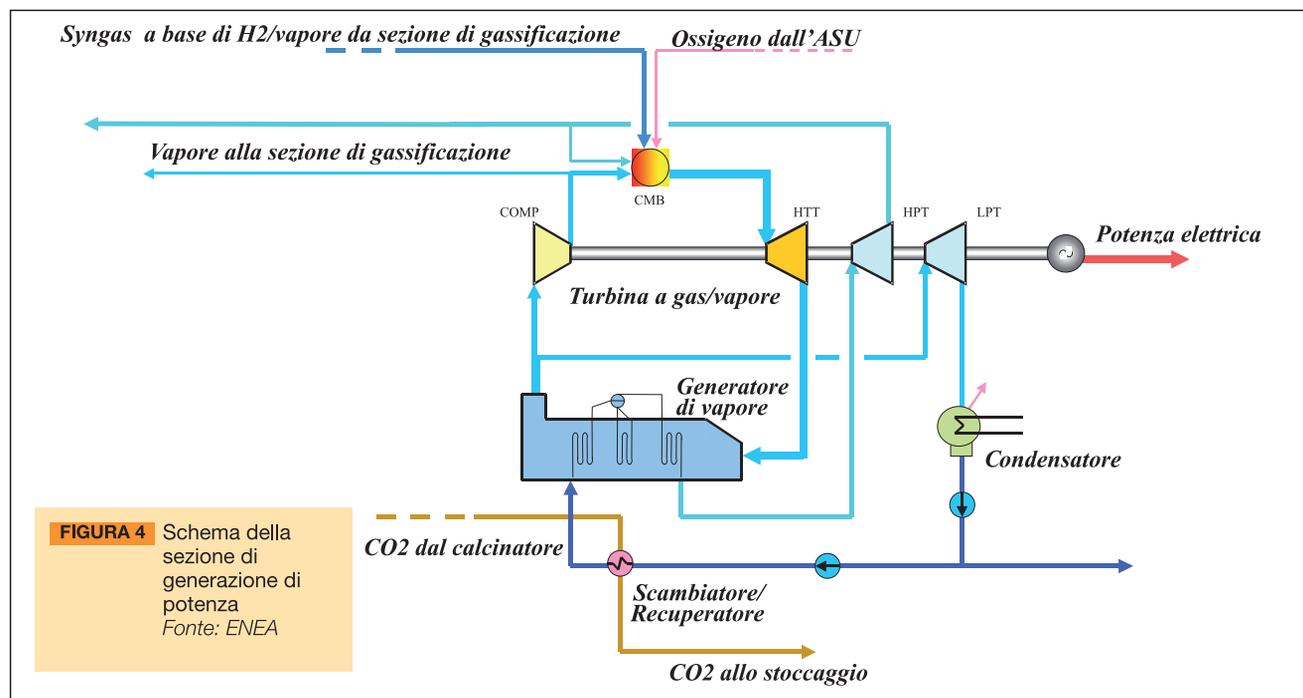
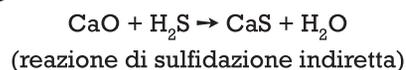
Sezione di rigenerazione

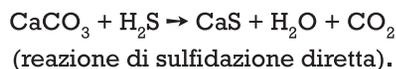
È la sezione del ciclo in cui si effettua la rigenerazione del sorbente con il conseguente rilascio della CO_2 da inviare al sequestro.

La rigenerazione avviene aumentando la temperatura oltre gli $800\text{ }^\circ\text{C}$, invertendo in tal modo il verso della reazione (4) con conseguente riformazione del CaO e rilascio della CO_2 , reazione comunemente detta calcinazione e molto nota nell'industria edilizia (figura 3). L'obiettivo della ricerca è quello di mettere a punto un processo che mantenga il più possibile inalterata l'efficacia del sorbente solido, con l'aumentare del numero di cicli di assorbimento e rigenerazione.

Inoltre, data la notevole quantità di calore necessaria per la rigenerazione (circa il 30% del contenuto termico entrante nel sistema con il carbone) la modalità con cui tale calore viene fornito ha grande influenza sul rendimento complessivo del ciclo. Gli studi modellistici hanno permesso di verificare che il sistema ottimale consiste nell'utilizzare parte del carbone, o meglio ancora del *char* (residuo solido del processo di gassificazione) non reagito, formatosi nell'idrogassificatore, in un processo di ossi-combustione utilizzando con l'ossigeno parte della CO_2 calda uscente dal reattore.

L'altra problematica legata alla rigenerazione dei sorbenti è quella della separazione dei composti dello zolfo, anch'essi formatasi attraverso la reazione dell' H_2S con il CaO. In particolare, la reazione di sulfidazione converte l'ossido di calcio in CaS mediante le reazioni gas-solido:





Le attività di laboratorio, in corso di svolgimento, hanno dimostrato che, mentre da un lato la presenza dei composti solforati (principalmente H_2S) nel syngas penalizza l'efficienza dell'assorbimento della CO_2 da parte del sorbente solido in quanto essi stessi reagiscono con lo stesso, neutralizzandone quindi l'effetto, dall'altra è possibile progettare una configurazione di processo tale da utilizzare lo stesso sorbente sia per la decarbonatazione che per la desolforazione. I test hanno fornito le necessarie indicazioni su come configurare un possibile dispositivo per effettuare entrambi i processi in linea e procedere alla rigenerazione del sorbente separando i composti solforati che, fortunatamente, risultano chimicamente stabili e quindi possono essere eliminati dal ciclo procedendo ad un graduale e previsto rinnovo di sorbente ormai esaurito con sorbente fresco.

Sezione di generazione di potenza

La miscela idrogeno-vapore prodotta nella sezione di cattura viene utilizzata in un ciclo combinato basato su una turbina a gas ad idrogeno-ossigeno che utilizza una parte del vapore prodotto nella caldaia di recupero come fluido di diluizione (figura 4).

Si lavora in tal modo con una configurazione di ciclo (ciclo "Zecotech") che, a differenza del ciclo combinato classico, è costituito da vapore sia nella parte di *topping* che di *bottoming*.

Un ciclo siffatto ha un rendimento termodinamico più elevato di quello di un normale ciclo combinato, perché l'espansione del gas di combustione, trattandosi in questo caso di vapore, può spingersi al di sotto della pressione atmosferica, fino alla pressione del condensatore.

Le maggiori criticità sono legate principalmente alla necessità di produrre ossigeno mediante l'ASU e, soprattutto, allo sviluppo di una turbina a gas funzionan-

te con vapore ad elevata temperatura (1000 °C e più), in condizioni diverse sia da quelle delle turbine a gas che da quelle delle turbine a vapore convenzionali.

Le attività preliminari: lo studio modellistico del processo e i test di laboratorio

Trattandosi di uno schema di processo nuovo, lo studio modellistico del processo ZECOMIX è stato di grande importanza in quanto ha permesso di ricavare da una parte i dati sulle prestazioni energetiche delle varie configurazioni di impianto, dall'altra i dati per il dimensionamento della piattaforma pilota della Casaccia.

Le attività di modellizzazione hanno riguardato due aspetti:

1. l'analisi termochimica del ciclo e la elaborazione dei bilanci di massa/energia per l'individuazione della configurazione ottimale;
2. la modellizzazione dei singoli componenti, ed in particolare del carbonatore che rappresenta sicuramente l'elemento più innovativo, al fine di consentire la progettazione di dettaglio.

Gli studi sono stati eseguiti, oltre che dal gruppo di analisi impiantistica dell'ENEA che ha assunto il ruolo di coordinamento delle attività, anche da numerosi partner universitari nell'ambito dell'Accordo di Programma MiSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico; tra i quali l'Università di Roma TRE, il Politecnico di Milano, l'Università di Roma La Sapienza, l'Università degli Studi di Cassino, l'Università degli Studi di Napoli Federico II, l'Università dell'Aquila.

Tutti gli studi effettuati hanno sostanzialmente confermato le ottime performance del ciclo ZECOMIX e rafforzato l'interesse scientifico per le tecnologie ad esso associate.

Lo studio della configurazione ottimale

Questa parte delle attività ha portato essenzialmente all'individuazione di due configurazioni di impianto, una caratterizzata dalla più elevata efficienza elettrica



netta, ma anche da soluzioni tecnologiche molto avanzate non realizzabili in tempi brevi, l'altra ottenuta invece ricorrendo il più possibile a tecnologie più mature.

La prima configurazione è capace di realizzare rendimenti elettrici netti vicini al 48%, valori quindi prossimi ai rendimenti elettrici attuali degli impianti ultrasuper-critici senza cattura. I componenti da sviluppare sono: l'idrogassificatore, il carbonatore, e la turbina H₂/O₂ a gas/vapore, mentre il calcinatore, componente già maturo, deve essere messo a punto per poter separare la CO₂ pura.

Ricorrendo ad un ciclo di generazione di potenza più convenzionale, come un ciclo combinato gas-vapore con turbina alimentata da H₂ ed aria, ed alimentando il calcinatore con parte del syngas prodotto anziché con char/carbone, si semplifica enormemente il sistema

ottenendo una configurazione realizzabile in tempi più brevi ma caratterizzata da rendimenti inferiori, attorno al 40%; che sono comunque apprezzabili rispetto ai valori ottenibili con le attuali tecnologie (35-38%).

La modellizzazione del carbonatore

Il processo che sta alla base del funzionamento è denominato *High Temperature Solid Chemical Looping (HT-SCL)* ed è schematizzato in figura 5.

In essa si individua la particella di sorbente nella fase di assorbimento (sulla destra) e la stessa particella in fase di rigenerazione (a sinistra). Il gas da decarbonizzare viene avviato all'interno di un reattore a letto fluido composto da particelle di catalizzatore e di sorbente per la cattura della CO₂. Una volta che i grani di

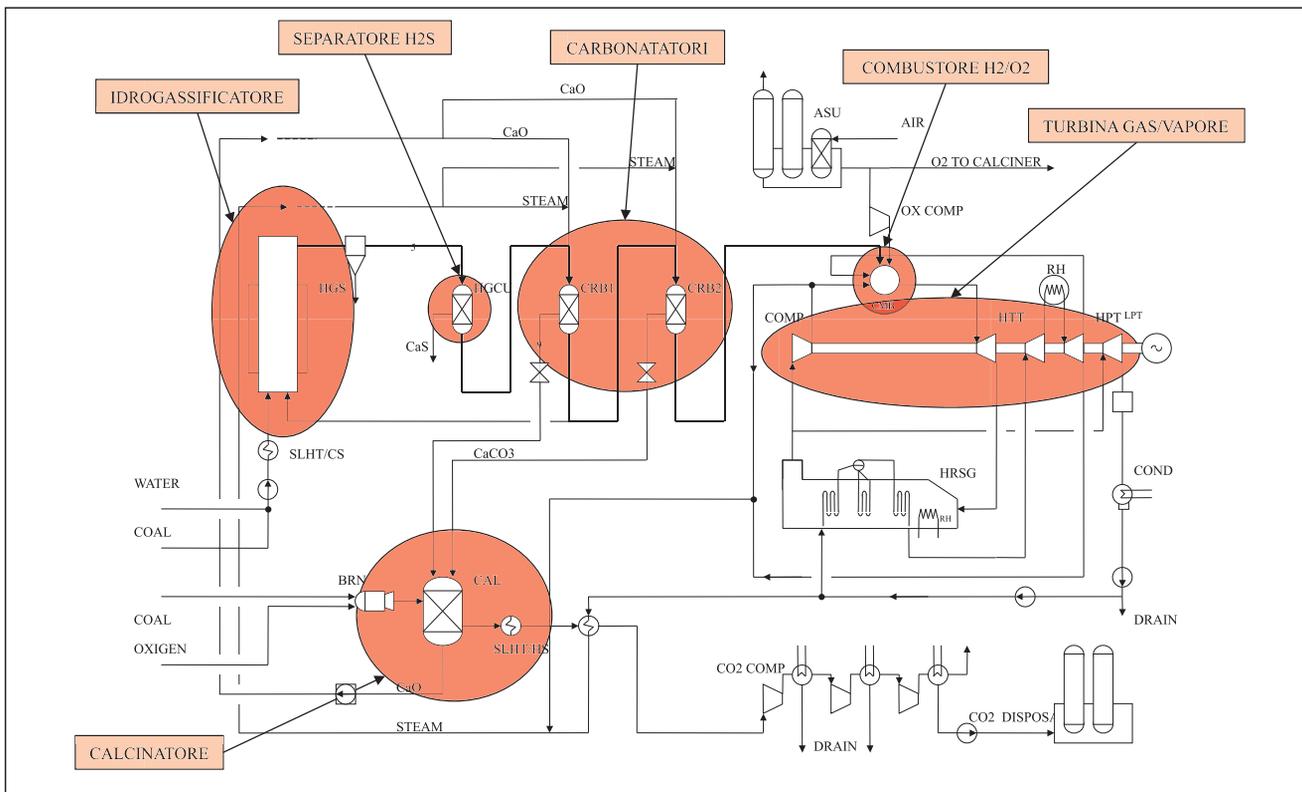


FIGURA 5 Schema base del ciclo complessivo ZECOMIX con i componenti più avanzati
Fonte: ENEA

CaO si sono completamente convertiti in carbonato di calcio, l'intero letto viene avviato a rigenerazione ad alta temperatura, circa 1.000 °C. Durante questo processo il carbonato si converte di nuovo in ossido di calcio consentendo quindi di iniziare un nuovo ciclo di cattura della CO₂ (figura 6).

Vari modelli sono stati considerati in letteratura per descrivere la reazione eterogenea tra gas e solido. I più conosciuti sono il modello di *reazione uniforme* e il modello di *reazione progressiva*. I dati di letteratura mostrano tuttavia come entrambi i modelli mal si adattano a determinare la conversione dell'ossido di calcio in carbonato di calcio, per cui è stato proposto un modello alternativo, denominato "a grani" in cui la superficie per unità di volume di solido è supposta proporzionale al numero di grani di carbonato di calcio, supposti di forma sferica, contenuto in quel dato volume. In tale modello il prodotto solido della reazione di carbonatazione si deposita sulla superficie di ogni singolo grano che costituisce la struttura della particella di sorbente. Si ipotizza inoltre che il singolo grano reagisca con l'anidride carbonica secondo il modello cinetico di reazione progressiva e che il carbo-

nato di calcio prodotto si depositi sul cuore del grano non reagito mantenendo inalterata la forma sferica del grano stesso.

La figura 7 mostra la conversione globale di un campione di particelle di dolomite calcinata durante un processo di separazione avvenuto in atmosfera controllata. Come si può notare, si assiste al raggiungimento di un plateau inferiore al 100% della conversione ideale che il sorbente potrebbe raggiungere, indice del fatto che parte dell'ossido di calcio non è raggiunto dal reagente gassoso.

Questo fenomeno viene spiegato attraverso una modificazione strutturale del sorbente solido durante il processo di cattura dell'anidride carbonica. Infatti durante la separazione dell'anidride carbonica, i grani della fase attiva (CaO) aumentano di volume (il volume molare del prodotto solido, CaCO₃, risulta essere circa il doppio di quello del reagente solido). A causa di questo aumento della dimensione media dei grani la porosità locale della particella si riduce non consentendo al reagente gassoso (CO₂) di penetrare fino al cuore stesso della particella. Questo si traduce in una diminuzio-

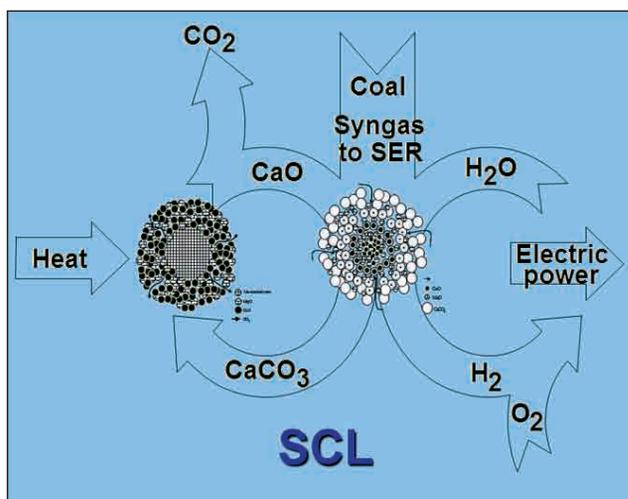


FIGURA 6 Rappresentazione schematica dell'High Temperature Solid Chemical Looping (HTSCL)
Fonte: ENEA

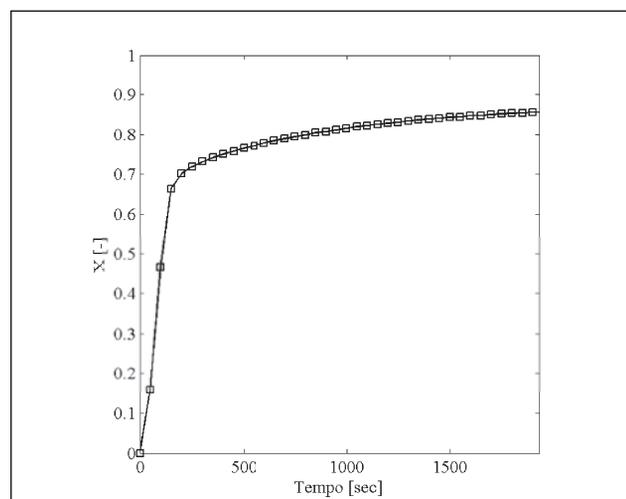


FIGURA 7 Conversione delle particelle di dolomite calcinata durante il processo di assorbimento della CO₂
Fonte: ENEA

ne della conversione ultima della particella di sorbente. Inoltre durante i diversi cicli di cattura della CO_2 i grani che compongono il sorbente vanno incontro a sinterizzazione con diminuzione della superficie specifica della particella. In questo modo la reattività media della particella diminuisce ed il processo di separazione della CO_2 risulta notevolmente limitata.

Il modello a grani sviluppato è stato implementato all'interno di una routine del codice FLUENT per la simulazione del reattore di carbonatazione a letto fluido dell'impianto sperimentale di Casaccia.

Lo studio modellistico di questo componente ha permesso anche di individuare la configurazione ottimale del processo di carbonatazione/calcinazione. È possibile infatti prendere in considerazione due tipologie di impianto: una basata su un processo ciclico che utilizza lo stesso reattore alternativamente in fase di carbonatazione e poi di calcinazione; si tratta del processo utilizzato nell'impianto di Casaccia che, per il funzionamento in continuo, deve prevedere due reattori funzionanti in parallelo ed a fasi temporalmente sfalsate. L'altra tipologia impiantistica è quella a doppio reattore, uno per la carbonatazione e l'altro per la calcinazione, con circolazione continua del sorbente. Quest'ultima configurazione, assicurando il mantenimento di condizioni operative di pressione diverse nelle due fasi e quindi una maggiore ottimizzazione di esercizio, si presenta più adatta alle taglie più elevate e si ritiene possa essere quella di un futuro impianto prototipale. La prima soluzione impiantistica ha invece caratteristiche di maggiore semplicità impiantistica ed è più adatta a taglie piccole (inferiori al MWT).

La messa a punto del sorbente solido

Le attività da laboratorio che sono state impostate ed avviate da qualche anno hanno l'obiettivo di individuare un nuovo materiale che non presenti i fenomeni negativi sopra descritti, ossia che resista alla occlusione dei pori e che riduca la sinterizzazione dei grani della fase attiva durante un processo di separazione della CO_2 , mantenendo una efficienza di separazione

elevata per un numero elevato di cicli HT-SCL.

I test sono iniziati utilizzando calcite, che presenta un contenuto di calcio molto elevato (95%), sottoposta a calcinazione a varie granulometrie. Tale materiale, nonostante l'elevata quantità di CaO presente, è apparso subito poco adatto ad un uso prolungato, per l'instaurarsi quasi immediato dei fenomeni di sinterizzazione. Si è quindi passati alle prove su dolomite calcinata, che a differenza della calcite contiene anche ossido di magnesio il quale, fungendo da inerte, si comporta da antiagglomerante e limita il fenomeno della sinterizzazione, soprattutto con granulometrie meno fini (da 250 micron a 1,5 mm).

Le attuali attività hanno come obiettivo la sintesi e la caratterizzazione di un nuovo materiale ancora più performante. L'idea di base è quella di sintetizzare sistemi a base di ossido di calcio in forma di grani confinati in una matrice di alluminato di calcio che rallenti il processo di sinterizzazione dei grani della fase attiva. Il materiale è stato preparato attraverso la tecnica dell'idrolisi dell'ossido di calcio, utilizzando il metanolo come agente surfattante. Esso è stato quindi caratterizzato in termini di capacità sorbente, cioè massa di CO_2 catturata su massa iniziale del sorbente impiegato, sottoponendolo a 60 cicli di separazione-rigenerazione, della durata rispettivamente di 20 e 15 minuti. Durante questa esperienza, è stato osservato un aumento della capacità sorbente del sistema durante i primi cicli, il raggiungimento di un valore massimo ed una lenta caduta dello stesso indice di performance. In particolare al 40° ciclo, il materiale mostra ancora l'84% del valore massimo di capacità sorbente.

Il nuovo materiale sorbente sarà pronto per essere testato in scala significativa nel reattore di decarbonazione dell'impianto ZECOMIX.

La progettazione e la realizzazione della piattaforma sperimentale

La piattaforma sperimentale ZECOMIX, è stata progettata e realizzata con l'obiettivo di testare le diverse fa-

si di processo del ciclo omonimo. Si tratta di una infrastruttura molto flessibile, che si presta particolarmente sia allo studio sperimentale che allo sviluppo/qualificazione di modellistica applicata ai processi ed ai componenti.

La piattaforma, già presentata in ambito internazionale (CSLF, Piattaforma Tecnologica Europea ZEP ed EERA), è allineata con i trend più avanzati della ricerca scientifica e tecnologica internazionale ed è stata inserita nella prima Roadmap italiana delle Grandi Infrastrutture di Ricerca elaborata dal MiUR.

L'impianto è rappresentato nello schema di figura 8 ed è costituito da:

- un gassificatore a letto fluido da 50 kg/h di carbone;
- un reattore di decarbonatazione del syngas, an-

ch'esso a letto fluido, dimensionato per decarbonizzare una portata di syngas pari a circa 100 Nm₃/h proveniente dal gassificatore o prodotto mediante miscelamento di gas tecnici;

- una microturbina da 100 kW_e modificata per l'utilizzo con idrogeno/vapore.

È presente inoltre una serie di dispositivi per il trattamento del syngas (lavaggio, deumidificazione, compressione) al fine di renderlo idoneo per il suo utilizzo nella microturbina, ed un generatore di vapore, necessario per il funzionamento di gassificatore, carbonatore e microturbina.

La progettazione dell'impianto è stata effettuata in modo da poter impostare diverse configurazioni di prova:

- *prova di funzionamento "gassificatore"*, con il syn-

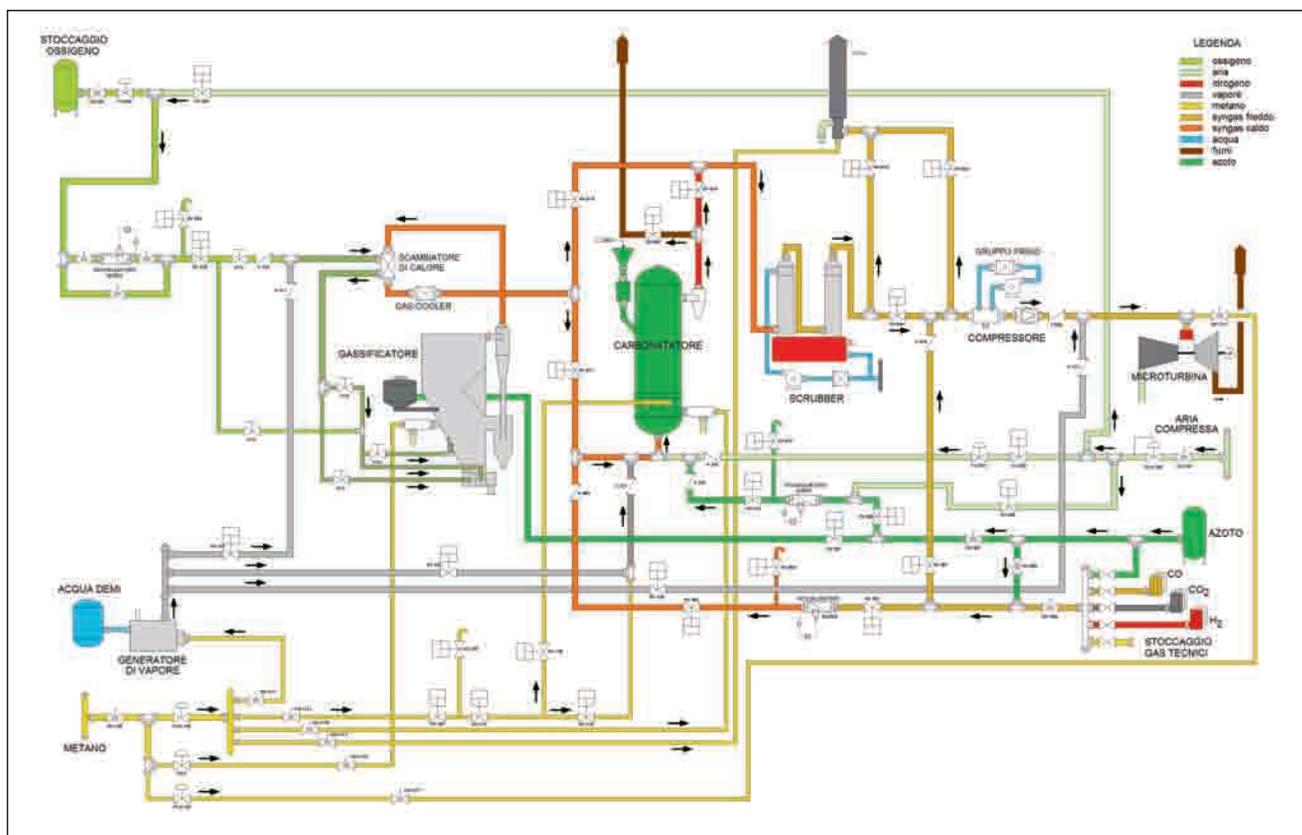


FIGURA 8 Schema dell'impianto sperimentale ZECOMIX
Fonte: ENEA

gas prodotto inviato direttamente allo scrubber e quindi in torcia;

- *prova di funzionamento "carbonatore"*, con produzione del syngas mediante miscelamento dei singoli gas immagazzinati nell'area *bunker*; ciò dà la possibilità di sperimentare la nuova tecnologia di decarbonazione su varie tipologie di syngas o di reflui di combustione; la temperatura di ingresso del syngas, in questo caso, può essere regolata fino ad un massimo di 400 °C mediante un apposito riscaldatore elettrico;
- *prova di funzionamento "microturbina"*, alimentata con syngas prodotto, come nella prova precedente, mediante miscelamento gas tecnici;
- *prova di funzionamento "base"*, con il syngas pro-

dotto dal gassificatore, inviato al carbonatore e, in uscita di questo, allo *scrubber* e quindi alla torcia o alla microturbina. In quest'ultimo caso, esso viene compresso a 6 bar utilizzando un impianto di compressione ed additivato del vapore necessario per il previsto funzionamento della camera di combustione della microturbina. Quest'ultima è stata già messa a punto e testata da Ansaldo Energia, modificando il modello T100 di Turbec;

- *prova di funzionamento in rigenerazione*; in questo caso il carbonatore viene esercito in calcinazione, accendendo gli appositi bruciatori posti sulla parte inferiore della camera di reazione per aumentare la temperatura del sorbente ai valori previsti.

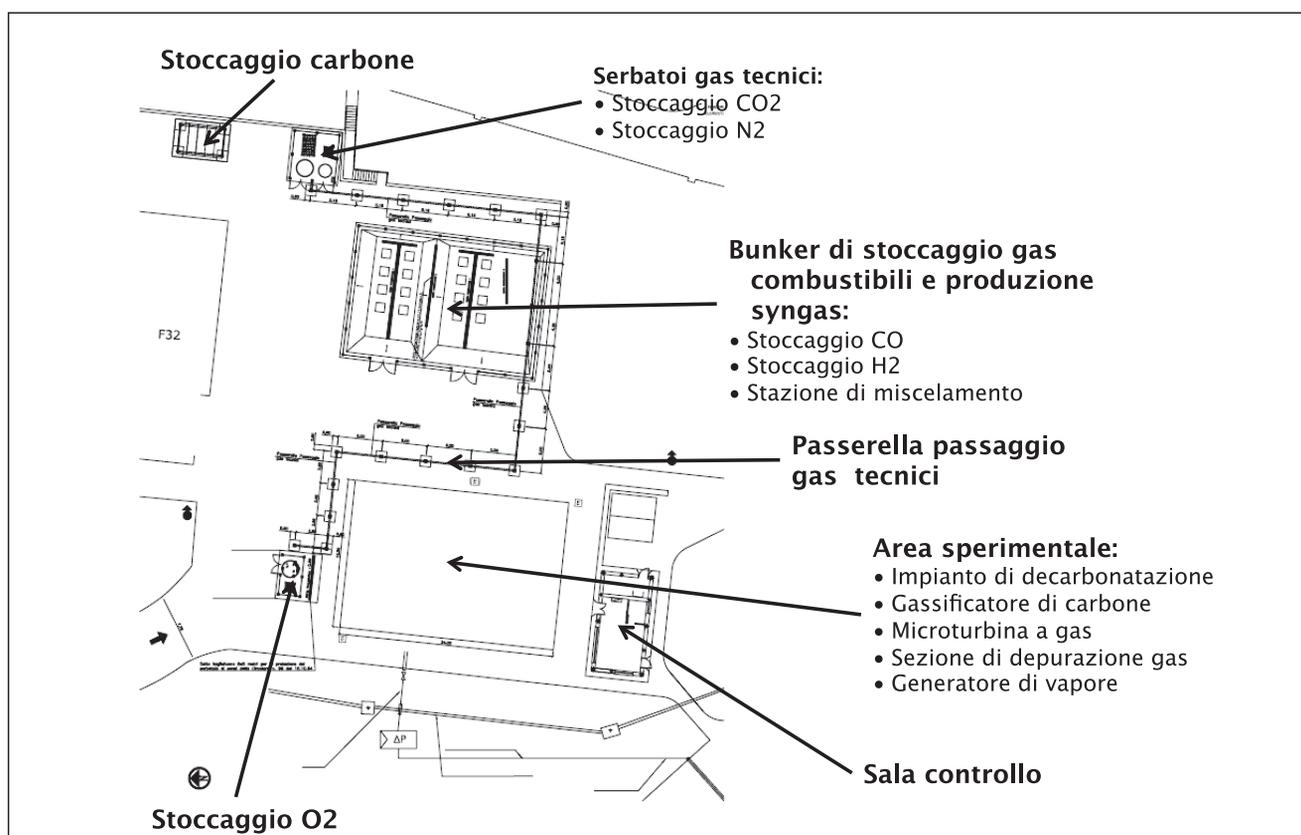


FIGURA 9 Pianta dell'area complessiva dell'impianto
Fonte: ENEA

La progettazione esecutiva dell'impianto è iniziata nel 2007 ed è stata effettuata con il supporto di Ansaldo Energia (allora Ansaldo Ricerche), mentre i primi contratti di fornitura dei componenti sono stati avviati nell'aprile 2008. In figura 9 è illustrata la pianta dell'area complessivamente occupata dall'impianto. In essa è possibile distinguere oltre che la piattaforma dell'impianto vero e proprio, anche le infrastrutture per lo stoccaggio dei gas tecnici e del carbone comprendenti il *bunker* per il deposito delle bombole di idrogeno e di CO, le piattaforme per i serbatoi di CO₂, N₂ ed O₂ ed il sistema di miscelazione gas per la produzione di syngas sintetico. La sala controllo dell'impianto, realizzata in un locale apposito adiacente alla piattaforma principale, contiene i quadri elettrici delle apparecchiature principali e il sistema DCS per le impostazioni delle configurazioni sperimentali e la loro supervisione e controllo.

Di seguito vengono brevemente illustrati i principali componenti che caratterizzano l'impianto.

Il reattore di decarbonatazione (o "carbonatore").

Si tratta di una camera cilindrica del diametro interno di circa 1 metro e di circa 4,7 m di altezza, coibentata con un doppio strato di refrattario dello spessore totale di 30 cm. Nella zona inferiore sono posizionati due bruciatori per l'apporto termico in fase di rigenerazione (calcinazione) durante la quale la temperatura del letto deve salire fino a 900 °C ed essere mantenuta tale per il tempo necessario alla rigenerazione di tutto il sorbente (figura 10).

L'alimentazione dei gas ai fini della fluidizzazione del letto avviene attraverso un piatto distributore forato posto immediatamente sopra i bruciatori. Una serie di tubi cilindrici posti di fronte ai fori consentono da un lato la protezione dei fori stessi dall'eventuale intasamento da parte delle particelle di sorbente, dall'altra l'omogeneizzazione del flusso dei gas all'uscita della piastra. Il syngas entrante in fase di decarbonizzazione viene additivato di metano e di vapore; il metano viene ag-

giunto del quantitativo necessario a simulare la composizione del syngas proveniente da un idrogassificatore (questo componente potendo lavorare solo con pressioni superiori ai 30 bar sarebbe incompatibile con la scelta progettuale di operare a pressione atmosferica; per tale motivo è stato sostituito da un gassificatore ad ossigeno/vapore); il vapore è necessario per alimentare le reazioni di *reforming* e di CO-shift. Il letto fluido è caricato preventivamente con il sorbente solido studiato in laboratorio per assorbire sia la CO₂ che i componenti acidi inquinanti del syngas (come l'H₂S) e nel contempo attivare le reazioni di *reforming* e CO-shift necessarie alla trasformazione del syn-



FIGURA 10 Carbonatore
Fonte: ENEA

gas in ingresso in una miscela composta esclusivamente da idrogeno e vapore; in questa fase la temperatura di funzionamento del reattore, è di circa 550-650 °C.

All'esaurimento della carica sorbente (che avviene dopo circa 1 ora di funzionamento alla portata nominale di 120 Nm³/h di syngas, il reattore attraverso l'accensione dei bruciatori passa alla fase di rigenerazione, durante la quale viene separata la CO₂ e nel contempo sono trattieneuti, in forma solida, i prodotti dello zolfo. Al termine della fase di rigenerazione il sorbente è pronto per iniziare il nuovo ciclo di assorbimento dopo una fase intermedia di lavaggio e raffreddamento effettuata con azoto.



FIGURA 11 Il gassificatore a letto fluido in fase di montaggio
Fonte: ENEA

Il *gassificatore di carbone* è un reattore a letto fluido bollente (figura 11). Esso è dotato di un sistema di caricamento in continuo del carbone, progettato per una alimentazione nominale di 50 kg/h, costituito da una tramoggia di stoccaggio di 2 m³, capace quindi di sostenere l'esercizio del gassificatore per circa 36 ore, e due coclee, una di dosaggio, per regolare la portata in funzione della densità e/o del regime richiesto al gassificatore, e l'altra di alimentazione per l'inserimento del carbone all'interno del gassificatore.

La gassificazione avviene mediante miscela vapore ed ossigeno, immessa sia nella parte inferiore della griglia di alimentazione sia all'interno del letto fluido al fine di ottimizzare l'instaurarsi del corretto regime fluidodinamico del letto stesso.

È prevista inoltre l'additivazione di opportuni sorbenti a base di dolomite in grado di neutralizzare l'eventuale presenza di acido solfidrico (H₂S) nel syngas.

Il syngas uscente è composto principalmente di idrogeno, CO, CO₂ e vapore ed ha una temperatura di circa 800 °C. Prima di essere inviato al componente successivo (il reattore di decarbonatazione) esso attraversa uno scambiatore di calore dove cede parte del calore alla miscela ossigeno/vapore entrante, che viene così preriscaldandola a circa 500 °C.

Il syngas, che ha a questo punto una temperatura di circa 600 °C, può essere inviato o allo *scrubber* (in questo caso attraversa prima un secondo scambiatore ad aria che lo raffredda ulteriormente a 350 °C) oppure al carbonatore per la sua decarbonizzazione.

Completano l'impianto e lo rendono flessibile modulare nel funzionamento i seguenti componenti:

- *un generatore di vapore*, macchina da 200 kWt provvista di un sistema di accumulo, grazie alla quale si è in grado di fornire la quantità di vapore che, in relazione alla configurazione di prova, risulta necessaria (figura 12);
- *un compressore del syngas*, a tre stadi di tipo centrifugo con refrigerazione intermedia, alla cui uscita l'idrogeno, praticamente in condizioni *dry*, viene



FIGURA 12 Generatore di vapore con annesso sistema di produzione acqua demineralizzata
Fonte: ENEA



FIGURA 13 Sistema di compressione a tre stadi interrefrigerato
Fonte: ENEA

riscaldato a 250 °C prima di essere miscelato al vapore nelle proporzioni previste per la camera di combustione della microturbina. (figura 13);

- un *riscaldatore dell'ossigeno* a circa 250 °C prima del miscelamento con il vapore ad evitare la condensazione di quest'ultimo a contatto con un fluido freddo;
- un *riscaldatore dell'azoto*, previsto fino a 400 °C, necessario per controllare adeguatamente l'andamento termico del letto fluido all'interno del carbonatatore nelle fasi di lavaggio intermedie, tra la fase di carbonatazione e quella di calcinazione (e viceversa);
- un *riscaldatore del syngas* in ingresso al carbonatatore, necessario quando questo viene prodotto dal miscelamento dei gas tecnici (quello prodotto dal gassificatore è già sufficientemente caldo) per il corretto "innescò" delle reazioni di *reforming*/decarbonatazione all'interno del letto fluido;
- uno *scrubber*, componente di primaria importanza per ottenere un syngas con caratteristiche di pulizia idonee al suo utilizzo nella microturbina. La temperatura di uscita prevista è inferiore ai 50 °C mentre le dimensioni massime delle particelle solide residue è inferiore al micron;
- la *torcia*, destinata allo smaltimento del syngas proveniente sia dal carbonatatore che direttamente dal gassificatore.
- infine, la *microturbina* per la generazione di energia elettrica, derivata dal modello Turbec T100 da 100 kWe, il cui il bruciatore (modello ARI100 T2) è stato sviluppato da *Ansaldo Energia* per bruciare syngas a base di idrogeno (figura 14).

Il gas di scarico della microturbina è composto quasi esclusivamente da azoto e vapore, realizzando in tal modo l'obiettivo della "emissione zero".

Il montaggio dell'impianto è iniziato nel marzo del 2010, e dovrebbe completarsi entro la prima metà del 2011. La figura 15 mostra lo stato dell'impianto alla data del 15 aprile 2011.

Considerazioni conclusive

Il bilancio che ad oggi è possibile trarre delle attività incentrate sull'impianto ZECOMIX è già molto positivo. Gli obiettivi conseguiti infatti possono così sintetizzarsi:

- le attività di supporto, sia modellistiche che di laboratorio, hanno consentito di sviluppare notevoli competenze nel campo della caratterizzazione dei sorbenti per CO_2 e H_2S , della cinetica delle reazioni eterogenee gas-solido, della termofluidodinamica dei letti fluidi, della combustione dell'idrogeno;
- è stato attivato e coordinato, a livello nazionale, un filone di ricerca di base che ha coinvolto i mag-

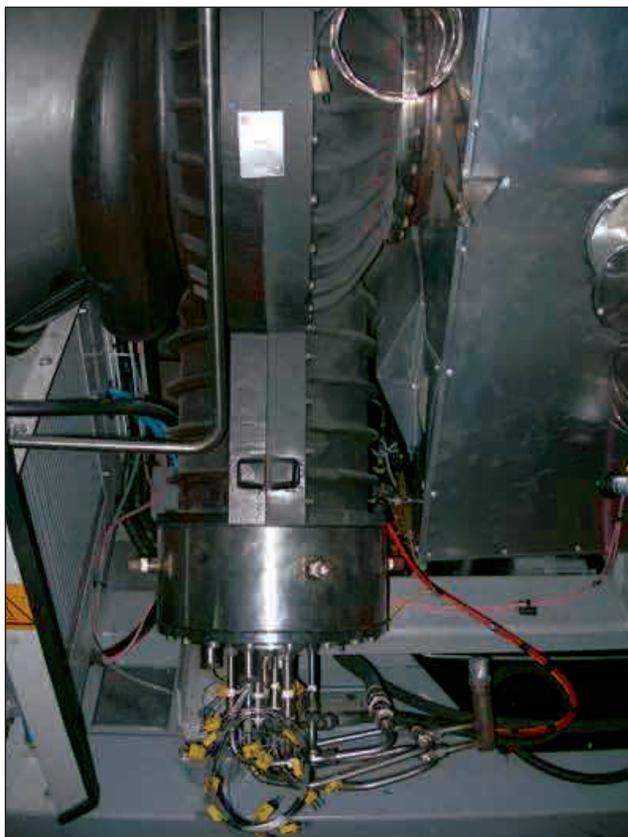


FIGURE 14 Il bruciatore ARI100 T2 montato sulla microturbina Turbec T100 Power
Fonte: ENEA

giori istituti universitari con risultati scientifici di rilievo;

- le attività connesse all'impianto ZECOMIX sono state valutate positivamente e inserite in vari programmi ed associazioni europee nati per incentivare la cooperazione nella ricerca, quali la proposta ECCSEL sulla rete di Infrastrutture di Ricerca sulle CCS e il Joint-program di EERA (*European Energy Research Alliance*) sulle tecnologie CCS, a dimostrazione dell'interesse che i maggiori attori della ricerca europea nutrono verso tale approccio.

Le attività future sull'impianto ZECOMIX daranno la possibilità di studiare, in scala significativa:

- le problematiche impiantistiche legate al processo di cattura della CO_2 e dell' H_2S mediante sorbenti solidi ad elevata temperatura, la cui efficacia è stata già ampiamente dimostrata in laboratorio, verificando la possibilità di separare entrambi i composti contemporaneamente;
- la gassificazione in letto fluido di varie tipologie di combustibile, o miscele degli stessi, che vanno dalla biomassa a carboni anche di difficile utilizzo, come quello del Sulcis, con la possibilità di effettuare una prima desolforazione durante la gassificazione stessa attraverso l'additivazione di opportuni sorbenti;
- la combustione di idrogeno/vapore in una microturbina in condizioni di reale funzionamento e non su banco;
- le problematiche legate alla gestione di impianti complessi, che generalmente caratterizzano configurazioni impiantistiche di taglia più elevata più che infrastrutture sperimentali, come gli avviamenti, il controllo della stabilità di funzionamento della turbina, il controllo sulle emissioni in condizioni difficili ed altro.

Per quanto riguarda infine l'impegno economico sostenuto, la realizzazione dell'impianto è costata in totale circa 2.700.000 €, dei quali circa 2.100.000 € sono stati sostenuti nell'ambito del progetto FISR (Program-

ma TEPSI - linea 3), mentre 600.000 € sono stati sostenuti nell'ambito delle attività previste dall'Accordo di Programma MiSE-ENEA per la Ricerca di Sistema Elettrico.

Tali costi sono in linea con quanto preventivato nel 2004 in fase di studio di prefattibilità. Tutto ciò permesso, tenendo conto che si tratta di una attrezzatura

del tutto innovativa, che non ha riscontri in ambito internazionale, si può sostenere che l'investimento effettuato è caratterizzato da un elevato valore aggiunto.

Si ringraziano per il contributo alla stesura dell'articolo:

Stefano Stendardo, Paolo Deiana, Carlos Herce Fuente. ●



FIGURE 15 L'impianto ZECOMIX al termine della fase 1
Fonte: ENEA