



Ricerca di Sistema elettrico

Ottimizzazione e test ciclici di un sistema per la rimozione selettiva della CO₂ dal biogas basato sull'impiego di ammine in fase organica

S. Galli, P. Gislou, M. Granati, A. Masci, G. Monteleone,
G. Cicconi, M. Carewska, A. Franchi

OTTIMIZZAZIONE E TEST CICLICI DI UN SISTEMA PER LA RIMOZIONE SELETTIVA DELLA CO₂ DAL BIOGAS BASATO
SULL'IMPIEGO DI AMMINE IN FASE ORGANICA

S. Galli, P. Gislou, M. Granati, A. Masci, G. Monteleone, G. Cicconi, M. Carewska, A. Franchi (ENEA)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: Bioenergia

Obiettivo: Nuovi processi di co-produzione flessibile e programmabile di elettricità e biometano

Responsabile del Progetto: Vincenzo Gerardi, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 DESCRIZIONE DELLA FACILITY SPERIMENTALE DEDICATA AI TEST DI UP-GRADING DI BIOGAS.....	6
2.1.1 <i>Descrizione generale del sistema assorbimento CO₂/rigenerazione soluzione esausta</i>	6
2.1.2 <i>La soluzione assorbente</i>	8
2.1.3 <i>Geometria e strumentazione del serbatoio di reazione</i>	9
2.1.4 <i>Sistema di insufflaggio del gas</i>	10
2.1.5 <i>Abbattimento della perdita di propanolo durante i test</i>	12
2.1.6 <i>Sequenza operativa dei test</i>	13
2.1.7 <i>Sistema di controllo dell'apparato sperimentale di upgrading</i>	15
2.2 RISULTATI DEI TEST DI ABBATTIMENTO DELLA CO ₂ NEL BIOGAS TRAMITE ASSORBIMENTO CON SOLUZIONE AMMINICA	18
2.2.1 <i>Il processo di assorbimento della CO₂ per mezzo di soluzioni amminiche</i>	18
2.2.2 <i>Elenco dei test effettuati e sua ratio</i>	18
2.2.3 <i>Andamento tipico nel tempo della percentuale di CO₂ in uscita dal reattore</i>	19
2.2.4 <i>Effetto del ciclaggio della soluzione su assorbimento e rigenerazione</i>	22
2.2.5 <i>Effetto dell'altezza della colonna di soluzione sull'assorbimento</i>	23
2.2.6 <i>Effetto sull'assorbimento dei diaframmi tagliati lungo il percorso diffusivo del gas nella soluzione</i>	24
2.2.7 <i>Effetto della temperatura della soluzione sull'assorbimento</i>	25
2.2.8 <i>Effetto del rimescolamento della soluzione sull'assorbimento</i>	26
2.2.9 <i>Dipendenza del plateau di assorbimento dal flusso di gas in ingresso</i>	27
2.2.10 <i>Limite della rigenerazione</i>	27
2.2.11 <i>Effetto della temperatura della soluzione sulla rigenerazione</i>	28
2.2.12 <i>Effetto del flusso di aria di stripping sulla rigenerazione</i>	30
2.2.13 <i>Problematiche aperte e suggerimenti per lo scale-up</i>	30
3 CONCLUSIONI.....	32
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	33
APPENDICE A	34
APPENDICE B.....	36

Sommario

L'attività descritta è il naturale completamento della sperimentazione effettuata lo scorso anno per verificare l'idoneità di utilizzare una miscela di AMP (2-amino 2-metil-1 propanolo) in soluzione organica per eliminare la CO₂ dal biogas. L'attività pregressa ha riguardato esclusivamente il processo di assorbimento, portato avanti fino alla saturazione allo scopo di determinare il massimo volume di CO₂ assorbito per litro di soluzione. Non era stato studiato il processo di rigenerazione perché la soluzione satura conteneva una quantità di carbammato di ammine e carbonati alchilici (prodotti di reazione) che non rispecchiavano la situazione in cui un sistema operante ciclicamente si sarebbe trovato ad operare, lontano dalla saturazione della soluzione e dal rischio di precipitazione.

Durante la presente annualità sono stati effettuati i test in cui la medesima soluzione è stata utilizzata in più cicli ripetuti di assorbimento e desorbimento, in condizioni leggermente diverse tra loro per aver modo di individuare l'effetto delle condizioni operative sulle prestazioni. I test hanno permesso di definire i coefficienti e le proprietà fisiche e chimiche ancora indeterminate nel processo di assorbimento chimico della CO₂ da parte della soluzione AMP-glicol etilenico-propanolo utilizzati nella simulazione, e di verificare le assunzioni su cui tale simulazione è basata.

L'attività sperimentale, condotta attraverso un processo semi-batch di assorbimento della CO₂, ha permesso di studiare sia il processo di assorbimento che di rigenerazione ed ottimizzarne le condizioni operative, verificandone la stabilità su un ampio numero di ciclaggi.

Sono stati caratterizzati, per quanto riguarda il processo di assorbimento, la dipendenza dalla temperatura, dall'altezza della soluzione, dal flusso di CO₂ in ingresso e dalla presenza di ricircolo interno. Per quanto attiene la fase di rigenerazione della soluzione, con rilascio della CO₂ immagazzinata durante l'assorbimento, è stata definita la dipendenza dalla temperatura massima di riscaldamento della soluzione e dal flusso di aria di trascinamento.

Il sistema ha funzionato per circa 50 cicli della durata di un'ora cadauno, senza perdita di prestazioni. Si è ottenuta una rigenerazione completa della CO₂ assorbita a potenze più basse di quanto previsto in fase progettuale e con una necessità di potenza refrigerante inferiore per il fatto che la soluzione assorbe efficacemente anche a temperature superiori alla temperatura ambiente, fino a 45-50 °C. Di contro la purezza del biometano prodotto è inferiore alle specifiche per l'immissione in rete; sono stati pertanto individuati gli accorgimenti che permettono di progettare un sistema a specifica (distribuzione del gas in piccole bolle, sufficiente altezza della colonna).

Il buon accordo in tutte le condizioni sperimentali tra gli andamenti prodotti con il codice sviluppato per simulare il processo e i dati sperimentali permette da un lato di validare il codice, dall'altro di fidarsi sulla correttezza dei dati sperimentali ottenuti.

1 Introduzione

L'attività descritta nel presente rapporto è il naturale completamento della sperimentazione portata avanti lo scorso anno (settembre 2014-settembre 2015) per verificare l'idoneità di utilizzare una miscela 3 molare di AMP (2-amino 2-metil-1 propanolo) in soluzione di glicol etilenico-propanolo 1:1 in volume quale abbattitore del contenuto di CO₂ in biogas. L'attività sperimentale pregressa, portata avanti in collaborazione con il dipartimento DICMA dell'Università di Roma "La Sapienza", era stata indirizzata in prima istanza a produrre dati sperimentali che fornissero i coefficienti da inserire nel programma di simulazione che descrive il processo [1,2]; a questo scopo i primi test hanno riguardato esclusivamente il processo di assorbimento, portato avanti fino alla saturazione allo scopo di determinare il loading di tale soluzione di assorbimento di CO₂ (massimo volume di CO₂ assorbito per litro di soluzione). Tali test erano pertanto necessariamente non ciclici e la miscela era sostituita ogni volta con altra fresca.

Non era stato di conseguenza studiato il processo di rigenerazione perché la soluzione satura conteneva una quantità di prodotti di reazione (carbammato di ammine e carbonati alchilici) che non rispecchiavano la situazione in cui un sistema operante ciclicamente si sarebbe trovato ad operare, lontano dalla saturazione della soluzione e dal rischio di precipitazione.

Durante l'annualità settembre 2015-settembre 2016 sono state effettuati i test di ciclaggio: la medesima soluzione, circa 4 litri, è stata utilizzata in più di 50 cicli ripetuti di assorbimento e desorbimento, in condizioni leggermente diverse tra loro per aver modo di individuare l'effetto delle condizioni operative sulle prestazioni.

I test descritti nel presente rapporto hanno avuto la finalità di permettere di definire i coefficienti e le proprietà fisiche e chimiche ancora indeterminate nel processo di assorbimento chimico della CO₂ da parte della soluzione AMP-glicol etilenico-propanolo utilizzati nella simulazione e di verificare le assunzioni su cui tale simulazione è basata.

Con il modello matematico così tarato con dati sperimentali è possibile quindi simulare processi di taglia tale da poter essere utilizzati per l'upgrading del biogas di un digestore già funzionante presso un'azienda agro-zootecnica del Lazio.

L'attività sperimentale, condotta presso i laboratori DTE-PCU-SPCT del C.R. Casaccia, è stata quindi indirizzata verso l'ottimizzazione dei parametri operativi, sull'integrazione delle fasi di assorbimento e rigenerazione e sulla verifica dell'efficienza del sistema su cicli ripetuti di assorbimento e successivo desorbimento della CO₂ intrappolata.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Descrizione della facility sperimentale dedicata ai test di up-grading di biogas

L'attività sperimentale dedicata all'individuazione dei parametri operativi ottimali dei due processi su cui è basato l'upgrading del biogas in biometano, l'assorbimento della CO₂ da parte della soluzione amminica e la successiva rigenerazione della soluzione, una volta raggiunto il limite massimo di concentrazione di CO₂ ammessa per il biometano ottenuto, è stata portata avanti utilizzando l'apparato sperimentale già utilizzato nel corso della scorsa annualità e di conseguenza già ampiamente descritto nel relativo report [1].

Il processo è del tipo semi-batch, il reattore in assorbimento e quello in rigenerazione lavorano in parallelo e si scambiano alternativamente di ruolo. Questo ha permesso di studiare separatamente i due processi, di cambiare selettivamente uno dei parametri monitorando l'effetto sulla risposta del sistema, di variare il sistema di distribuzione del gas nella soluzione e il percorso delle bolle di gas all'interno di questa e di apportare in modo immediato modifiche alla facility tese all'eliminazione delle criticità riscontrate, quali ad esempio l'evaporazione del propanolo dalla soluzione in fase rigenerativa o l'accuratezza nella lettura della temperatura della soluzione.

Nel par. 2.1.1 si riproporrà in sintesi solo lo schema della facility di misura, rinviando per una descrizione dettagliata dei componenti al report [1]. La preparativa della soluzione assorbente è descritta nel par. 2.1.2. Le modifiche apportate alla facility rispetto allo scorso anno e le motivazioni che hanno indotto tali modifiche sono descritte nei paragrafi successivi, dal par. 2.1.3 al par. 2.1.5.

Una volta definiti sperimentalmente i parametri operativi ottimali e la tempistica di ognuna delle due fasi nelle condizioni di set-up selezionato, è stato costruito un sistema automatizzato che possa funzionare in continuo ed in cui i due reattori di assorbimento e rigenerazione lavorino in parallelo alle condizioni impostate. Tale sistema di controllo viene descritto nel par. 2.1.6, separatamente per la parte hardware e software.

2.1.1 Descrizione generale del sistema assorbimento CO₂/rigenerazione soluzione esausta

Lo schema del sistema di misura, nella versione aggiornata a settembre 2015, è mostrato in fig. 2.1.1, mentre in fig. 2.1.2 è rappresentata una foto dello stesso. In quella configurazione il sistema era connesso all'uscita del digestore DMM6000 e il biogas aveva necessità di essere purificato da H₂S e deumidificato prima di essere immesso nel sistema di upgrading. Il clean-up era realizzato facendo passare il biogas in un apposito reattore a carboni attivi, mentre l'abbattimento dell'umidità era ottenuto con un refrigeratore.

L'attività sul clean-up, che ha portato ai risultati attesi, si è conclusa alla fine del triennio 2012-2015, in contemporanea con la dismissione del digestore. I risultati di quell'attività saranno utilizzati nel progetto del sistema completo di clean-up e upgrading, che sarà costruito ed installato nel prossimo triennio. Nel corso della presente annualità ci si è pertanto focalizzati unicamente sull'upgrading, utilizzando quale miscela di gas in ingresso al sistema una miscela sintetica di biogas, composta dal 60% di CH₄ e dal restante 40% da CO₂, percentuali coerenti sia con il biogas ottenuto dalla precedente sperimentazione sia con le specifiche del biogas prodotto dai digestori dell'azienda in cui verrà installato il prototipo.

Lo schema di impianto mostrato nelle fig. 2.1.1 e 2.1.2, oltre alla eliminazione del sistema di clean-up e deumidificazione non più necessari lavorando con gas sintetico, è stato modificato nel corso della sperimentazione per adattarlo alle modifiche ritenute necessarie sulla base dell'analisi dei dati ottenuti.

I principali interventi, sono stati: l'eliminazione dei diaframmi tagliati all'interno del cilindro di assorbimento, il raffreddamento del gas in uscita per il recupero dei vapori di propanolo dal gas in uscita in fase di rigenerazione e l'inserimento di una termocoppia all'interno del circuito di ricircolo della soluzione amminica per una determinazione accurata della temperatura di questa durante il test.

Lo schema finale del sistema, utilizzato per la seconda tranches di test (dal 40 al 95 in appendice A) è mostrato in fig. 2.1.3.

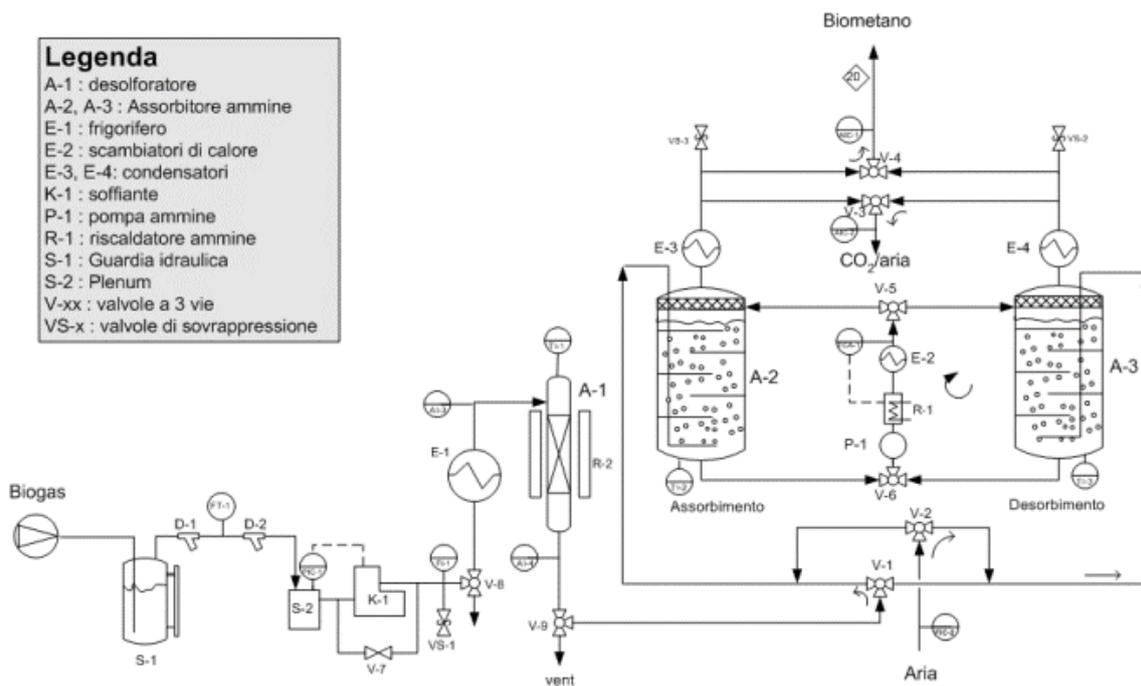


Fig. 2.1.1 - Lo schema del sistema di misura

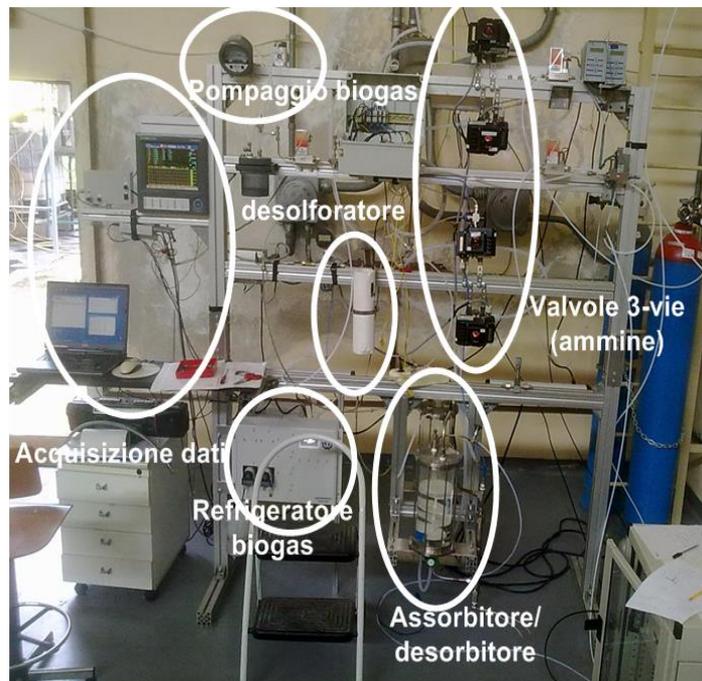


Fig. 2.1.2. La facility sperimentale per clean-up e upgrading del biogas dal digestore DMM6000



Fig. 2.1.3 - La facility sperimentale modificata per i test di upgrading con biogas sintetico

In tab. 2.1.1 sono riassunti i dati relativi ai componenti e alla strumentazione del sistema utilizzato. Per maggiori dettagli si rimanda al report dell' annualità precedente [1].

Tab. 2.1.1 - Dati sul sistema utilizzato

Diametro interno del reattore (mm)	145
Altezza del reattore (mm)	50
Materiale reattore	vetro
Materiale flange reattore	Acciaio inossidabile
Potenza dei riscaldatori ad immersione	2x400 W
Portata di ricircolo soluzione (pompa KNF 6600)	5 L/min
Termocoppie posizionate lungo il tubo di ricircolo	2 tipo K
Mass flow controller CH ₄ , BronKHorst F201EV-AGD-22V	0-10 L/min
Mass flow controller CO ₂ , BronKHorst F201EV-AGD-22V	0-2 L/min
Mass flow controller aria, BronKHorst F201EV-AGD-22V	0-10 L/min
Rivelatore CO ₂ , ETG MC-BIO100	IR

2.1.2 La soluzione assorbente

La soluzione utilizzata è la stessa con cui sono stati effettuati i test di loading (massimo volume di CO₂ assorbito per litro di soluzione) nel report [1]. L'ammina selezionata sulla base dell'attività svolta in precedenza [3, 4, 5] è AMP (2-amino 2-metil-1 propanolo); la soluzione è stata preparata mescolando AMP (ACROS ORGANICS) con una miscela di glicol etilenico (ACROS ORGANICS, 99%, densità=1,113 g/cm³) e n-propanolo (Applichem Panreac, 99,5%, densità=0,804 g/cm³). La soluzione è stata preparata miscelando glicol etilenico e 1-propanolo in rapporto 1:1 in volume, e aggiungendo successivamente AMP fino ad ottenere una densità molare di AMP in soluzione di 0,33 mol/100 g. Ad esempio per preparare 6 litri della soluzione 3 mol/L di AMP servono 4,29 L della miscela glicol/propanolo e 1,72 L di AMP pari a 1,60 kg.

Il quantitativo prodotto è stato utilizzato in due stock separati; con il primo, 3L in volume, sono stati effettuati i primi 39 test. Le prove seguenti (RUN 40-95) sono stati eseguite con un secondo batch di soluzione vergine

(4 litri), allo scopo di verificare l'influenza di successive rigenerazioni sulla prestazione della soluzione e, nel caso si fosse evidenziato un degrado della soluzione nel tempo, quantificarne l'effetto.

Il volume della soluzione era soggetto a decrescita durante la fase di rigenerazione, a causa dell'evaporazione di propanolo alle temperature di esercizio (80-95 °C). Tale perdita, di circa 100 mL nei primi test, ridotta successivamente a circa 10 mL per ogni ciclo migliorando il sistema di condensazione del gas in uscita (vedi par. 2.1.5), è stata periodicamente compensata aggiungendo n-propanolo alla soluzione in modo da ristabilire il volume di soluzione iniziale. Non è stato possibile stabilire se nel propanolo perso per evaporazione fossero presenti anche piccole tracce di ammina; tale evenienza, ipotizzata dai risultati della simulazione [2], non ha comunque mostrato di avere alcuna influenza sulla capacità di assorbimento / rigenerazione della soluzione nei limiti di ciclabilità testati, non essendo stata registrata alcuna degradazione di questa al crescere del numero di cicli.

2.1.3 Geometria e strumentazione del serbatoio di reazione

I due interventi sostanziali di modifica del lay-out del reattore e della sua strumentazione diagnostica sono stati come già detto l'eliminazione dei quattro diaframmi di teflon, del distributore del gas e l'inserimento di una termocoppia lungo il percorso di ricircolo della soluzione.

I quattro diaframmi di teflon, che dividevano il volume del cilindro in quattro sezioni (descritte nella simulazioni come "senza scambio di massa / con scambio di energia" durante l'assorbimento), erano stati inseriti nel progetto del reattore allo scopo di:

- 1) allungare il percorso delle bolle di gas attraverso la soluzione, e di conseguenza il tempo di permanenza del gas a contatto con la soluzione;
- 2) aumentare la turbolenza e quindi il trasferimento di massa tra bolle e soluzione, aumentando quindi i prodotti di reazione a parità di flusso di CO₂ in ingresso, e quindi rendendo più efficiente il processo di assorbimento.

I diaframmi hanno assolto in pieno il loro ruolo, ed in effetti i test in presenza di diaframmi hanno prodotto una percentuale gas assorbito/gas in ingresso più alta dei test in assenza di diaframmi, come sarà illustrato nel par. 2.2.6.

Si è deciso tuttavia di eliminarli dal lay-out del reattore e di lasciare le bolle di gas fluire spontaneamente dal diffusore di gas verso l'alto fino al menisco della soluzione in quanto la presenza dei setti modifica la natura di "colonna a bolle" del reattore rendendo più difficile, se non impossibile, una esatta descrizione e simulazione del processo.

La colonna a bolle si basa sul principio di produrre, da un dato flusso, quante più bolle possibile così da creare una grande superficie di scambio di materia (data dalla somma della superficie delle bolle) tra gas e soluzione. Ponendo dei diaframmi orizzontali nel reattore aumenta sì il percorso delle bolle ma come controindicazione si ha quella di ridurre drasticamente già dal secondo diaframma il numero delle bolle a causa della coalescenza, riducendo quindi lo scambio di materia.

Le bolle di gas, appena incontrata la superficie inferiore del diaframma più in basso, coalescono tra di loro fino a formare un'unica bolla, visibile in fig. 2.1.4 lungo la superficie inferiore del diaframma più alto, che si estende per tutta la superficie inferiore del diaframma, e si muove lungo questa fino a raggiungere il taglio e a passare al settore sovrastante. Al diaframma successivo il comportamento è analogo.

Piccole incertezze sul posizionamento radiale e sulla inclinazione dei diaframmi hanno pesanti ricadute sul tempo di residenza del gas nella soluzione e sull'area superficiale delle bolle, e di conseguenza sulla percentuale di CO₂ assorbita. Il fenomeno casuale della coalescenza indotta dai diaframmi non permette lo sviluppo di alcun modello deterministico dei fenomeni di assorbimento e desorbimento.

Poiché scopo essenziale dei test era quello di creare il data-base per la simulazione su cui costruire il progetto di un sistema utilizzabile in un impianto reale, l'incertezza sulla possibilità di scalare i risultati ha fatto decidere per la rimozione dei diaframmi.



Fig. 2.1.4 - Coalescenza delle bolle sulla superficie inferiore del diaframma

2.1.4 Sistema di insufflaggio del gas

Il sistema di insufflaggio del gas, di fatto ininfluenza in presenza dei setti perché la geometria di questi ultimi determinava, a causa della coalescenza delle bolle, le aree superficiali e il relativo tempo di contatto gas/soluzione amminica, diventa importante nel lay-out del reattore in assenza di questi.

Il diffusore di gas ricavato da un filtro di acciaio inox sinterizzato con mesh 60 micron Swagelok SS-4F-K4-60, mostrato in fig. 2.1.5, permette una parcellizzazione molto elevata del gas e bolle di area superficiale molto piccola (diametro bolla circa 1 mm in uscita dal diffusore). Di contro, le bolle sono tutte concentrate nella sezione centrale del reattore, di fatto limitando il contatto di ogni bolla (o colonna di bolle) con soluzione fresca.



Fig. 2.1.5 - Il diffusore di gas a filtro

E' stato di conseguenza progettato e costruito un diverso sistema di distribuzione del gas, mostrato in fig. 2.1.6. Un tubo di silicone di diametro 6 mm è connesso sulla flangia superiore del reattore al tubo di ingresso del gas, mentre l'estremità opposta è chiusa. Il tubo è fissato ad un supporto in modo da percorrere una spirale all'interno di una corona circolare di diametro interno 60 mm e diametro esterno 130 mm, inferiore al diametro interno del reattore (145 mm).



Fig. 2.1.6 - Il diffusore di gas a spirale forata

Il tubo è stato lavorato in modo da presentare sulla faccia superiore 60 fori equidistanti, di diametro 0,6 mm ciascuno, attraverso i quali il gas fuoriesce distribuendosi attraverso un volume di soluzione molto più elevato rispetto al diffusore a “filtro”. Durante i test il flusso selezionato di 1,67 L/min non era sufficiente a far aprire tutti i buchi; in ogni caso il gas si distribuisce in modo abbastanza uniforme lungo la corona circolare (Fig. 2.1.7).



Fig. 2.1.7 - Il sistema di insufflaggio del gas durante un test di assorbimento

Una serie di prove di diffusione del gas nella soluzione sono state effettuate in un serbatoio analogo a quello utilizzato nei test per verificare l’adeguatezza di un setaccio per polveri. Lo schema esploso del sistema è rappresentato in fig. 2.1.8: consiste in un setaccio per polveri rovesciato (diametro 100 mm, mesh 1,3 mm) con applicata una maschera in materiale plastico idrorepellente nel quale erano stati prodotti n. 5 fori da 1.2 mm (quello centrale non rappresentato in figura). L’idea era quella di riuscire a produrre un numero controllato e ripetibile di colonne di gas con un diametro di bolle anch’esso ripetibile, e questo per dare certezza e prevedibilità all’esercizio del sistema.

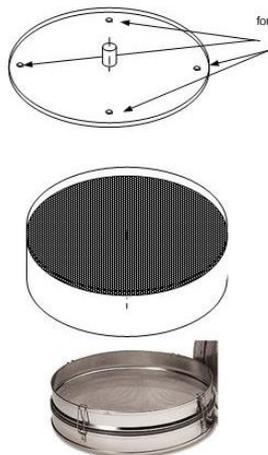


Fig. 2.1.8 - Distributore gas con setaccio e maschera

La sperimentazione del sistema è stata fatta utilizzando acqua come soluzione ed aria come gas, quest’ultimo alle portate richieste nelle condizioni di esercizio, sia in fase di assorbimento che desorbimento.

Si è osservato che il sistema produce in maniera abbastanza ripetibile un numero crescente di colonne di bolle all'aumentare della portata; le bolle hanno anch'esse una dimensione apparentemente ripetibile e dipendente dal diametro dei fori (1,2 mm).

Il problema di questa soluzione tecnica è che, per permettere alla soluzione di uscire dal basso del serbatoio (sia durante la fase di rigenerazione per essere inviata al riscaldamento e sia nell'assorbimento per aumentare la miscelazione), il setaccio ha da essere sollevato dal fondo e quindi la pressione prodotta dal gas sotto la maschera è determinata solo dal battente di liquido sovrastante. La conseguenza è che con questa bassa pressione (circa 50 cm colonna d'acqua) il gas esce solo da fori di diametro elevato; prove con fori di diametro inferiore (0,5 mm) hanno rilevato che il gas prima si accumula sotto la maschera e quindi esce dal bordo del setaccio. Questo limite funzionale ha quindi portato a ritornare alla soluzione che prevedeva l'invio di gas in pressione in un tubo (rigido) nel quale erano stati prodotti fori di diametro inferiore (0,6 mm), così da avere più colonne con bolle di diametro inferiore.

2.1.5 Abbattimento della perdita di propanolo durante i test

Il componente più volatile della miscela assorbente è il n-propanolo che, come sostanza pura, presenta il punto di ebollizione a 97,8 °C. La permanenza a temperature di 85-95 °C durante la fase di rigenerazione fa sì che la tensione di vapore sia piuttosto alta e quindi risulta significativa la quantità di sostanza che, dopo il passaggio in fase vapore, viene portata via dalla corrente d'aria di stripping. La soluzione assorbente, perdendo parte del propanolo, diventa più viscosa e diminuisce la sua capacità di separare la CO₂ in quanto l'aumento della viscosità è deleterio per lo scambio di materia tra le bolle di gas e il liquido.

Le prove iniziali, senza alcun sistema di raffreddamento del gas in uscita, erano tese anche a quantificare questo fenomeno e si è ben presto notato che l'evaporazione del propanolo nelle condizioni operative scelte risultava molto consistente, tale da condurre abbastanza rapidamente ad una perdita di prestazioni e da imporre corposi e frequenti reintegri, incongruenti con un funzionamento a cicli ripetuti.

Inoltre, tutte le tubazioni di scarico dell'aria mostravano contenere goccioline di propanolo liquido, risultato della condensazione susseguente all'uscita dal reattore di rigenerazione riscaldato: il raffreddamento della miscela gassosa aria/CO₂/propanolo lungo la tubazione del vent faceva diminuire la tensione di vapore di quest'ultimo e produceva la parziale condensazione.

Un certo miglioramento si è ottenuto introducendo un piccolo condensatore di vetro tipo laboratorio in testa al reattore (fig. 2.1.9). L'apparecchiatura, raffreddata ad acqua, permetteva la condensazione del propanolo che, per gravità, tornava nel reattore di rigenerazione. La quantità di sostanza persa risultava diminuita ma la presenza di piccole goccioline di propanolo liquido sulle tubazioni a valle del condensatore, sia pure in misura molto inferiore rispetto a prima, ci ha mostrato che il problema non era definitivamente risolto.



Fig. 2.1.9 - Condensatore di vetro per recupero del propanolo evaporato durante la rigenerazione

E' stato pertanto installato uno scambiatore/condensatore in acciaio inox del tipo a serpentina di raffreddamento. L'apparecchio, mostrato in figura 2.1.10, è costituito da un piccolo cilindro metallico

all'interno del quale c'è una serpentina in acciaio in cui scorre acqua di rete; il gas passa quindi "lato mantello", entra nel cilindro, rallenta la sua velocità e si raffredda permettendo la formazione della condensa. tale condensa si raccoglie sul fondo del cilindro e ricade per gravità nel reattore.



Fig. 2.1.10 - Scambiatore per recupero del propanolo evaporato durante la rigenerazione

Lo scambiatore in acciaio è stato montato immediatamente all'uscita del reattore e, per ulteriore garanzia, è stato mantenuto anche il condensatore in vetro, posto più a valle. Le due apparecchiature lavorano quindi in serie mentre l'acqua di raffreddamento, il cui ingresso è asservito ad una elettrovalvola comandata dal sistema di controllo, è operata in parallelo.

Dopo l'installazione dello scambiatore in acciaio le tubazioni del vent sono risultate completamente prive di condensa a dimostrazione del fatto che tutto il propanolo recuperabile veniva recuperato. Si è passati da una perdita di 100-150 mL/ciclo a valori dell'ordine di 20-30 mL/ciclo. Il propanolo che ancora viene perso è quello che non condensa alle temperature raggiunte nei 2 scambiatori (20 °C ca.) e che viene portato via dalla miscela aria/CO₂ in uscita dal reattore di rigenerazione.

Per diminuire ulteriormente la perdita di propanolo durante la fase di rigenerazione si possono seguire 2 strade:

- Riduzione del flusso d'aria di stripping, a scapito però della durata dell'operazione
- Installazione di un ciclo frigorifero a valle del reattore per abbassare la temperatura di condensazione utilizzando il fluido frigorifero in luogo dell'acqua di rete (occorre considerare che un circuito dovrebbe essere già presente nel processo per eliminare l'acqua presente nel biogas che ridurrebbe l'efficacia dei carboni attivi del desolforatore).

In ogni caso, visto che il problema non è di facile soluzione e che difficilmente le perdite potranno essere azzerate del tutto, è bene che un impianto ottimizzato preveda la possibilità di effettuare facilmente un reintegro di propanolo, eventualmente anche senza interrompere il funzionamento del sistema.

2.1.6 Sequenza operativa dei test

Assorbimento

I test di assorbimento sono stati eseguiti in condizioni di volta in volta diverse tra loro, variando uno solo dei parametri operativi, e facendo seguire al test di assorbimento una rigenerazione effettuata alle medesime condizioni e spinta fino allo stesso limite. Tutti hanno portato al termine della fase di assorbimento ad una conversione in carbammato-carbonato di circa 30-35 litri della CO₂ fluita. A parte pochi test, in cui il flusso di CO₂ nel biogas in ingresso al reattore è stato volutamente parzializzato per studiare la dipendenza della velocità di assorbimento dal flusso di CO₂ in ingresso, in tutti gli altri test il flusso di CO₂ nel gas in ingresso è stato impostato a 0,67 L/min e mantenuto costante per la durata del test. Poiché i test di assorbimento

hanno avuto durata di 1 ora, ne consegue che il flusso medio di CO₂ assorbito in ogni test è stato di circa 0,54 L/min, pari al 81% del gas fluente nella soluzione.

Si descrive in breve la sequenza temporale di operazioni di un test di assorbimento e la relativa procedura di analisi dati:

- a. Setting dei parametri operativi: T_{soluzione}, Flusso CH₄, Flusso CO₂
- b. Accensione pompa ricircolo
- c. Accensione riscaldatore (un termo-controller controlla la rampa di temperatura fino al set-point e legge la temperatura della soluzione a valle del riscaldatore e prima dell'ingresso al reattore)
- d. Quando la temperatura raggiunge il set point fissato: spegnimento pompa di ricircolo
- e. Start acquisizione; segnali acquisiti: %CO₂ nel gas di uscita dal reattore, Temperatura ambiente, temperatura della superficie esterna del reattore a due diverse quote, temperatura della soluzione circa 2 cm dall'uscita del reattore lungo il circuito di riciclo
- f. Apertura valvola ingresso CH₄ per pulizia linea fino a leggere %CO₂ in uscita nulla
- g. Apertura valvola ingresso CO₂ (t₀ = 0')
- h. Accensione pompa ricircolo (t₁ = 30')
- i. Chiusura valvola ingresso CO₂ (t₂ = 60')
- j. Spegnimento pompa di ricircolo
- k. Chiusura valvola ingresso CH₄ quando %CO₂ in uscita nuovamente nulla
- l. Stop acquisizione dati

I dati acquisiti sono rielaborati utilizzando il seguente procedimento: dalla percentuale di CO₂ nel flusso in uscita (CO₂%), consistente in flusso di metano+CO₂ non assorbita, si calcola il flusso di CO₂ in uscita dal reattore, indicato con x

$$CO_2\% = x / (FCH_4 + x) \quad (FCH_4 = \text{flusso di metano})$$

da cui $x = (FCH_4 * CO_2\% / 100) / (1 - (CO_2\% / 100))$.

La quantità di CO₂ uscita dal reattore al tempo t_x è l'integrale rispetto al tempo di x dal tempo t₀ al tempo t_x. Per trovare il volume di CO₂ assorbito in funzione del tempo si calcola quello immesso nel reattore come flusso in ingresso moltiplicato per t_x e si sottrae da questo quello uscito dal reattore fino al tempo t_x.

Rigenerazione

Le prove di rigenerazione sono state effettuate studiando le problematiche relative a due parametri operativi: la temperatura e il flusso di aria di stripping. Si è notato ben presto che la diminuzione del flusso di aria avrebbe allungato notevolmente i tempi necessari a liberare la soluzione dalla CO₂ assorbita, rendendoli incompatibili con quelli di assorbimento e quindi la maggior parte dei test è stata eseguita attenendosi alla portata d'aria di progetto; per quanto riguarda la temperatura le esigenze relative ad un desorbimento rapido, favorito dalla temperatura, si scontravano con la necessità di ridurre le perdite di propanolo in testa al reattore.

Si descrive in breve la sequenza di operazioni di un test e relativa procedura di analisi dati:

- a. Setting dei parametri operativi: T_{massima_soluzione}, Flusso aria stripping
- b. Start acquisizione; segnali acquisiti: medesimi segnali del test di assorbimento.
- c. Accensione pompa ricircolo
- d. Accensione riscaldatore (un termo-controller controlla la rampa di temperatura fino al set-point e legge la temperatura della soluzione a valle del riscaldatore)
- e. Apertura valvola ingresso aria di stripping
- f. Apertura elettrovalvola di ingresso dell'acqua di raffreddamento per la condensazione del propanolo
- g. Quando % CO₂ in uscita < 4%: spegnimento riscaldatore
- h. Spegnimento pompa di ricircolo
- i. Chiusura valvola immissione aria
- j. Stop acquisizione dati
- k. Chiusura elettrovalvola sull'acqua di raffreddamento

I dati acquisiti sono rielaborati utilizzando il seguente procedimento: dalla percentuale di CO₂ in uscita CO₂% si calcola il flusso di CO₂; in questo caso, usando la terminologia analoga all'assorbimento

$$CO_2\% = x / (F_{aria} + x) \quad (F_{aria} = \text{flusso di aria})$$

da cui $x = (F_{aria} * CO_2\% / 100) / (1 - (CO_2\% / 100))$.

Il volume di CO₂ (in L) uscita dal reattore al tempo t_x è calcolato come integrale nel tempo da t₀ a t_x del flusso di CO₂ uscente dal reattore.

Intervallo dei parametri operativi dei test effettuati

La lista dei parametri operativi e l'intervallo in cui questi sono stati fatti variare nel corso dei test sperimentali è riassunta in Tab. 2.1.2

Tab. 2.1.2 - Parametri operativi delle fasi di assorbimento e desorbimento

Parametro	Fase di Assorbimento	Fase di Rigenerazione
Flusso totale (CH ₄ +CO ₂) gas in ingresso al reattore (L/min)	0,67-1,67	
Flusso CO ₂ in ingresso al reattore (L/min)	0,27-0,67	
Flusso CH ₄ (L/min)	0,4-1,0	
Flusso di aria di stripping (L/min)		2-4,7
Temperatura iniziale della soluzione (°C)	20-70	20-70
Temperatura massima della soluzione (°C)		85-95

2.1.7 Sistema di controllo dell'apparato sperimentale di upgrading

Hardware

Lo schema di controllo del sistema per upgrading di biogas è mostrato in fig. 2.1.11. Il PLC utilizzato per acquisire i segnali in ingresso e inviare i comandi di uscita è un PLC ME-RedLab della MEILHAUS Electronic, programmabile sotto LabView e interfacciabile al PC tramite porta USB.

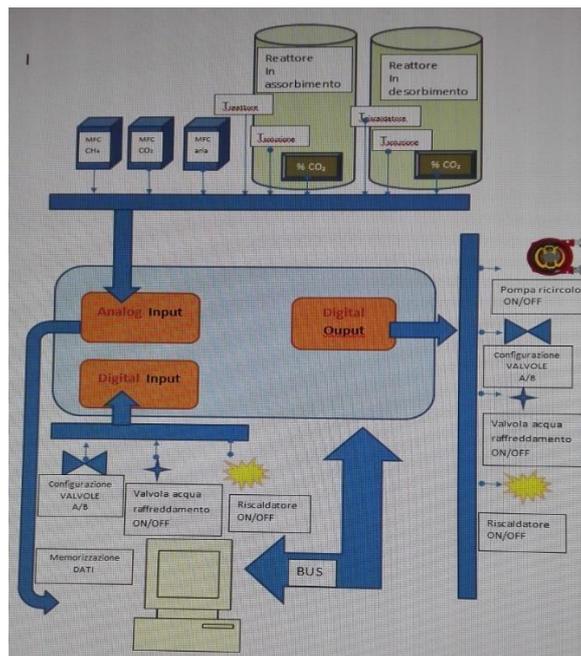


Fig. 2.1.11 - Schema di controllo del sistema per upgrading di biogas

I segnali di **INGRESSO** al PLC, 8 analogici e 3 digitali, sono:

ANALOGICI

- T riscaldatore
- Flusso CO₂
- Flusso CH₄
- Flusso aria stripping
- T soluzione reattore in assorbimento
- T soluzione reattore in desorbimento
- Concentrazione CO₂ in uscita da reattore ASS
- Concentrazione CO₂ in uscita da reattore RIG

DIGITALI

- Valvole a tre vie in configurazione A o B (la configurazione delle valvole definisce quale dei due reattori agisce in assorbimento)
- Riscaldatore acceso/spento
- Elettrovalvola acqua raffreddamento aperta /chiusa

I segnali digitali in **USCITA** sono:

- Setting T riscaldatore (ON/OFF)
- Switch valvole (configurazione A o conf B)
- Start/stop pompa ricircolo (relè)
- Start/stop elettrovalvola acqua raffreddamento

Vengono memorizzati tutti i segnali analogici in ingresso.

Software

Lo schema a blocchi del software deve seguire lo schema temporale e logico delle fasi operative di misura descritte nel par. 2.1.6 e sintetizzate in fig. 2.1.12

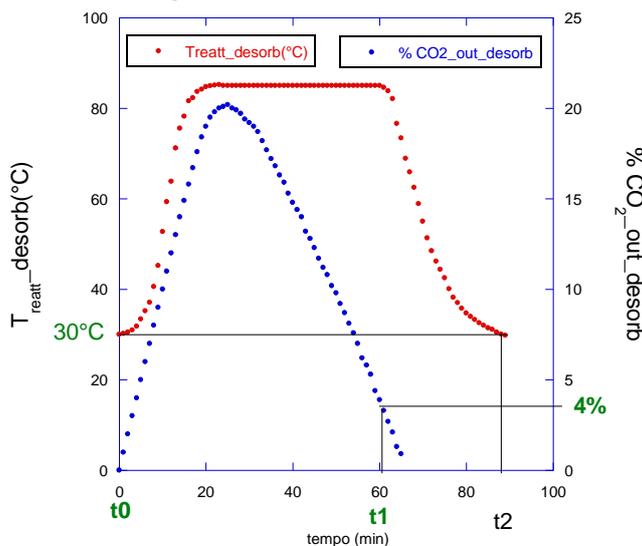


Fig.2.1.12 - Schema temporale e logico delle fasi operative di misura

1. accensione_t0

- INPUT: Quale reattore è ASS e quale RIG (manuale)
- OUTPUT: apertura/chiusura valvole

- OUTPUT : start registrazione
- OUTPUT : Pompa ricircolo ON
- OUTPUT : SET T riscald
- OUTPUT : SET Flusso CH₄
- OUTPUT : SET Flusso CO₂
- OUTPUT : SET flusso aria stripping

- INPUT: Concentrazione CO₂ in uscita da reattore ASS
- INPUT: Concentrazione CO₂ in uscita da reattore RIG
- INPUT: Flusso CO₂
- INPUT: Flusso CH₄
- INPUT: T reattore

2. concentrazione CO₂ in uscita da reattore in desorbimento < 4%_t1

- OUTPUT T riscaldatore: OFF
- OUTPUT: APERTURA VALVOLA acqua raffreddamento

3. reattore in desorbimento < 30 °C_t2

- OUTPUT: CHIUSURA VALVOLA acqua raffreddamento
- OUTPUT: switch apertura/chiusura valvole

Si riparte da t_0 con le valvole invertite (il reattore in assorbimento diventa reattore in desorbimento e viceversa). Un programma dedicato al controllo del sistema, il cui schema a blocchi ricalca la procedura descritta, è stato sviluppato in ambiente LabView. In fig. 2.1.13 è mostrata la schermata iniziale.

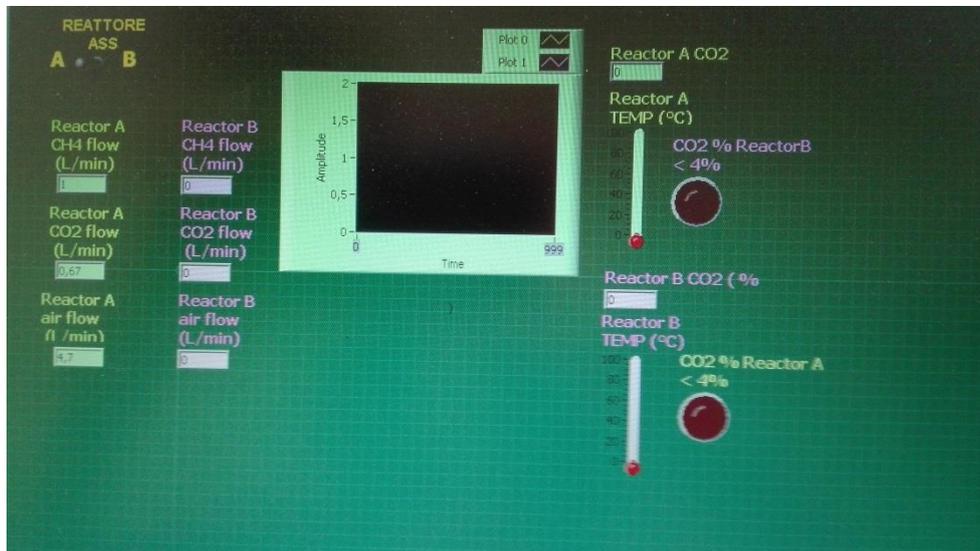


Fig. 2.1.13 - Schermata iniziale del software di controllo

2.2 Risultati dei test di abbattimento della CO₂ nel biogas tramite assorbimento con soluzione amminica

2.2.1 Il processo di assorbimento della CO₂ per mezzo di soluzioni amminiche

Soluzioni amminiche in acqua sono tradizionalmente usate per abbattere la CO₂ nel biogas, presente in percentuale variabile tra 15% e 50%. La proposta di utilizzare soluzioni organiche al posto dell'acqua è stata avanzata nel 2012 dal gruppo dell'Università di Firenze [4], supportata dalle seguenti motivazioni:

- La temperatura a cui è necessario portare la soluzione organica per la rigenerazione è di più di 20°C inferiore rispetto alla soluzione acquosa (85°C rispetto a 110°C)
- I liquidi organici possiedono una minore capacità termica rispetto all'acqua
- L'acqua a contatto con lo zolfo eventualmente presente nel biogas in forma di H₂S provoca corrosione

Gli studi effettuati nel corso degli anni successivi hanno supportato e validato tale ipotesi, e hanno portato a selezionare tra le ammine la AMP (2-amino-2metil-1-propanol) e tra i solventi la soluzione 1:1 in volume di glicol etilenico e n-propanolo adottata nella presente sperimentazione.

La AMP è tra le ammine quella che, oltre a possedere la maggiore stabilità termica e la minore stabilità termica del corrispondente carbammato, esibisce più alta capacità assorbente nei confronti della CO₂ e contemporaneamente la più alta frazione CO₂ desorbita/CO₂ assorbita.

Il glicol etilenico solubilizza efficacemente la AMP ed evita la formazione di prodotti di reazione solidi, ma è necessario miscelarlo con n-propanolo per diminuirne la viscosità. Studi sui prodotti di reazione con spettroscopia a risonanza magnetica nucleare ¹³C hanno permesso di stabilire che l'assorbimento della CO₂ avviene per carbonazione sia dell'ammina che dell'alcool, producendo rispettivamente carbammato di AMP e carbonati alchilici [5,6].

2.2.2 Elenco dei test effettuati e sua ratio

L'elenco dei test effettuati è riportato in APPENDICE A. I test sono alternativamente test di assorbimento (A) e di rigenerazione (R). Vengono poi riportati, in ordine, il flusso totale (CH₄+CO₂) in ingresso al reattore e la percentuale di CO₂ nel flusso totale in ingresso (per i test in assorbimento), il flusso di aria di stripping (per i test in desorbimento), la temperatura iniziale della soluzione (per i test in assorbimento), la temperatura massima della soluzione (per i test in desorbimento) e se è stato attivato o meno il ricircolo della soluzione. Il lay-out del rettore utilizzato è indicato nella colonna "presenza diaframmi" (SI/NO), mentre il diffusore di gas utilizzato è indicato nella colonna successiva.

I primi test sono stati esplorativi: con il lay-out a diaframmi e il distributore a filtro, 3 litri di soluzione rigenerata, sono stati effettuati tre test di assorbimento a temperatura ambiente con un flusso di ingresso (CH₄+CO₂) di 1,67 L/min (100 L/h), seguiti da altrettante rigenerazioni. I risultati dei test hanno permesso di definire quale fossero la potenza riscaldante e flusso rimuovente che permettessero di raggiungere una rigenerazione pressoché completa (percentuale di CO₂ nel flusso di aria uscente < 1%) in un tempo di rigenerazione analogo a quello di assorbimento. Abbiamo ottenuto il desorbimento completo della CO₂ assorbita in un'ora, con la temperatura di rigenerazione massima di 95 °C ed il flusso di aria di stripping di 4,7 L/min.

Abbiamo quindi portato avanti tutti i test di assorbimento per un'ora, individuando a che livello si posizionava il plateau della CO₂ residua nel flusso di biometano, e quanto tale plateau si alzava nel corso del test.

Si è quindi valutato l'effetto della massima temperatura di desorbimento e del flusso di stripping sul tempo di rigenerazione, l'effetto del ricircolo e del flusso di ingresso sulla percentuale di CO₂ assorbita. E' stata quindi aggiunta nuova soluzione, sempre non vergine, portandone il volume a 3,5 litri, fino a coprire il setto più in alto, per avere una concentrazione del biometano prodotto più vicino all'obiettivo.

Dal test 20 sono stati eliminati i diaframmi di teflon per i motivi evidenziati nel par. 2.1.3.

Dal file 27 il distributore a filtro è stato sostituito con la spirale forata, e il sistema di recupero del propanolo dai fumi di evaporazione è stato implementato. Da questo punto in poi la geometria del sistema è rimasta

immutata. Nei test 27-38 è stato studiato l'effetto dell'altezza della soluzione sull'assorbimento. Al termine del test 39 il reattore è stato svuotato e ripulito; il reattore è stato quindi riempito fino ad un'altezza di 21.8 cm dalla flangia inferiore con 3.25L di soluzione vergine (batch 4).

I primi test effettuati dal cambio della soluzione (TEST 40-47, 50-53,72) sono stati dedicati alla determinazione della degradazione della soluzione con il ciclaggio, compreso l'effetto dovuto all'evaporazione del propanolo. Un set di test (48-49, 54-59, 68-70) sono stati dedicati allo studio dell'effetto della temperatura iniziale sulla capacità di assorbimento; i test 60-63 hanno avuto come scopo l'individuazione della dipendenza della capacità di assorbimento dal flusso di ingresso.

L'effetto del ricircolo della soluzione sulla capacità di assorbimento è stato chiarito dai test 64-67, mentre nel test 74-75 si è indagata l'eventuale variazione sul plateau di assorbimento con una percentuale di CO₂ nel gas in ingresso più bassa, 35% anziché 40%.

I test 40-79, come detto, hanno avuto come scopo quantificare, al variare delle condizioni sperimentali esplorate, la capacità di assorbimento; si è pertanto fatto seguire ogni test di assorbimento da una rigenerazione identica, spinta fino al limite di 4% CO₂ nel gas in uscita dal reattore (restante gas: 4,7 L/min aria) e variato le condizioni operative nella fase di assorbimento.

Dal RUN 80 in poi, abbiamo eseguito invece rigenerazioni in cui sono stati fatti variare i parametri di desorbimento: la temperatura massima a cui viene portata la soluzione nei test 82-83, 88-89, 90-91, il flusso dell'aria di stripping nei test 88-89; nel test 93 è stata alzata la temperatura della soluzione ad inizio rigenerazione, per individuare se e quanto i tempi di desorbimento della CO₂ siano ridotti nell'eventualità che la rigenerazione segua un assorbimento effettuato a temperatura iniziale più alta della temperatura ambiente. A differenza del modus operandi seguito per i test 40-80, nella fase di studio della rigenerazione non è necessario eseguire la fase di assorbimento in condizioni analoghe: gli unici dati che influenzano il successivo desorbimento sono la quantità di CO₂ che si è legata alla soluzione durante la fase di assorbimento e la temperatura iniziale della soluzione.

Al contrario le condizioni della soluzione al termine della fase di rigenerazione influenzano pesantemente la successiva capacità di assorbimento: è stato quindi quantificato l'effetto di una rigenerazione più spinta (percentuale di CO₂ nel gas di stripping in uscita dal reattore uguale a 2% e 1%, RUN 81 e 85 rispettivamente) sul successivo plateau di assorbimento.

In APPENDICE B sono riportati i risultati dei test, in termini di % di CO₂ nel gas di uscita durante il plateau di assorbimento, litri di CO₂ assorbiti nei test di assorbimento o desorbiti nei test di rigenerazione.

Si è notata una discrepanza sistematica della portata desorbita di CO₂ rispetto a quella assorbita (circa 2 L), che tuttavia non inficia i dati e l'analisi delle prestazioni del sistema. Sono stati ipotizzati diversi motivi che potessero aver portato ad una differenza nella lettura della percentuale di CO₂ in uscita dal reattore nelle due situazioni, e test dedicati sono stati effettuati, ma non siamo riusciti ad individuare la causa di tale discrepanza.

2.2.3 Andamento tipico nel tempo della percentuale di CO₂ in uscita dal reattore

In assorbimento

Il segnale di % CO₂ nel gas in uscita dal reattore in un tipico test di assorbimento ha un andamento temporale simile a quello della curva rossa in fig. 2.2.1a. Nella stessa figura è anche riportato il volume di CO₂ (in litri) assorbito in funzione del tempo, calcolato come descritto nel par. 2.1.6 (curva blu). Il tempo $t_0=0$ corrisponde all'arrivo del flusso di gas nel reattore; la % di CO₂ nel gas in uscita cresce rapidamente nei primi minuti in concomitanza con la saturazione della capacità di reazione delle colonne di soluzione corrispondenti alla posizione delle bolle di gas. Si raggiunge in circa 5 minuti una situazione di equilibrio, descritta dal plateau, in cui, della CO₂ che diffonde nella soluzione ancora lontana dalla saturazione, in cui le molecole di ammina sono quindi ancora disponibili per la reazione di formazione di carbammato, una percentuale pressoché costante viene assorbita; il trasferimento di materia è in questa fase controllante.

La frazione di volume di CO₂ che raggiunge la superficie della soluzione senza aver avuto tempo per reagire è il segnale monitorato e graficato dalla curva rossa. Ovviamente il livello del plateau lentamente cresce al

diminuire della ammina disponibile. Il brusco abbassamento della % di CO₂ presente nel gas in uscita, e conseguente aumento della velocità di assorbimento (derivata della curva blu) si ha nel momento in cui, al 30', viene azionato il riciclo della soluzione mediante pompaggio. Il rimescolamento della soluzione migliora drasticamente la diffusione del gas all'interno della soluzione e aumenta conseguentemente la frazione di CO₂ che viene a contatto con le molecole di ammina reagenti.

In fig. 2.2.1b i dati relativi al medesimo test sono graficati come flusso di CO₂ assorbita in funzione del tempo, mentre in fig. 2.2.2 è mostrato l'andamento della temperatura letto sulla termocoppia a film posta a contatto con la superficie esterna del reattore durante un test in cui non è stato azionato il ricircolo della soluzione al 30'. La temperatura letta sulla parete differisce sensibilmente (circa 2 °C) da quella letta dalla termocoppia immersa nella soluzione, ma permette di valutare con approssimazione di 0,1 °C la variazione di temperatura (ΔT_{reaz}) dovuta all'esotermicità della reazione tra inizio e fine del processo di assorbimento, dato di interesse per il confronto dati sperimentali-simulazione del processo.

La temperatura della soluzione letta dalla termocoppia immersa nella soluzione è più accurata in valore assoluto ma è a contatto con la soluzione solo quando questa viene fatta circolare nel circuito di riscaldamento/ricircolo esterno al reattore. Permette quindi di valutare il ΔT_{reaz} solo se la soluzione è fatta ricircolare per tutta la durata della prova, e non solo dal 30' come da noi effettuato nei test. Nel caso preso ad esempio, il test n° 14, si è avuto un $\Delta T_{\text{reaz}}=7,3$ °C a fronte di un assorbimento di circa 32 L di CO₂ nei 60' di durata del test di assorbimento. Esiste poi un profilo di temperatura lungo la colonna e questo per il fatto che la reazione di assorbimento è più intensa nella parte bassa del reattore.

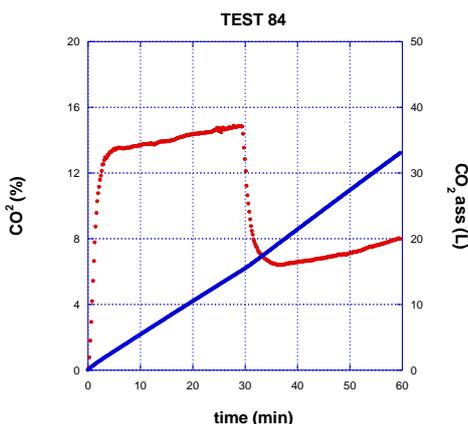


Fig. 2.2.1a - % CO₂ nel gas in uscita dal reattore in un tipico test di assorbimento (curva rossa); volume di CO₂ (in L) assorbito in funzione del tempo (curva blu)

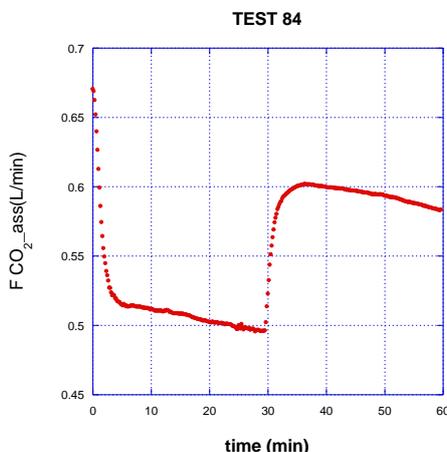


Fig. 2.2.1b - Flusso di CO₂ assorbita in funzione del tempo (dati relativi al medesimo test di fig.2.2.1a)

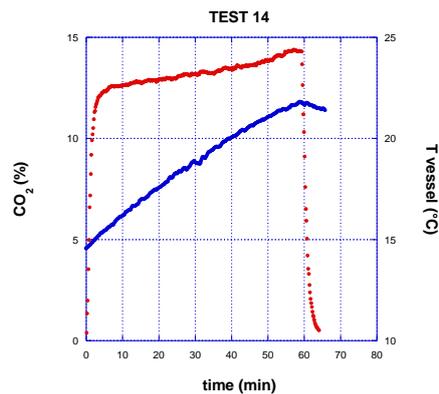


Fig. 2.2.2 - % CO₂ nel gas in uscita dal reattore in un tipico test di assorbimento senza ricircolo della soluzione (curva rossa); andamento della temperatura letto sulla termocoppia a film posta a contatto con la superficie esterna del reattore (curva blu)

In rigenerazione

La fig.2.2.3 mostra un andamento tipico del flusso di CO₂ nel tempo (test di desorbimento n° 87), curva rossa; nel grafico viene anche mostrato, curva blu, il segnale di temperatura letto dalla termocoppia immersa nella soluzione, subito dopo l'uscita del reattore lungo il percorso di riciclo, al tempo corrispondente. Nel test 87 la temperatura massima impostata sul riscaldatore era 85 °C, il flusso di aria di stripping 4,7 L/min. In fig. 2.2.4 sono mostrati per lo stesso test il volume di CO₂ (curva blu) desorbito, calcolato integrando il flusso di CO₂ in uscita, a sua volta calcolato dalla percentuale di CO₂ nel flusso di aria di stripping, come descritto nel par. 2.1.6.2.

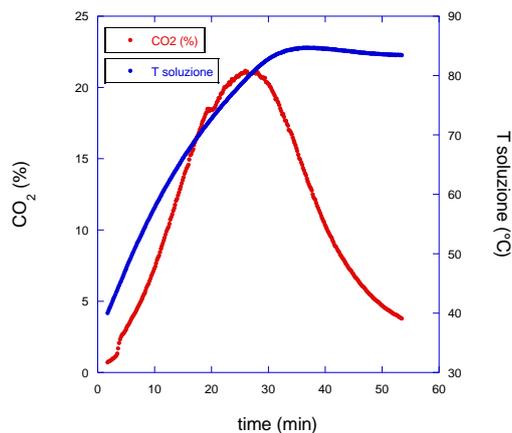


Fig. 2.2.3 - Andamento tipico del flusso di CO₂ nel tempo (test di desorbimento n°87), curva rossa; segnale di temperatura letto dalla termocoppia immersa nella soluzione, curva blu

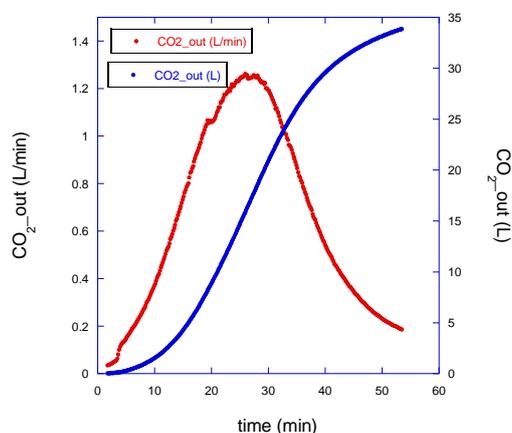


Fig. 2.2.4 - Flusso di CO₂ nel tempo (test di desorbimento n°87), curva rossa; volume di CO₂ (curva blu) desorbito

Si può notare come la reazione di rilascio della CO₂ dai prodotti di reazione che si erano formati in fase di assorbimento, e di conseguenza il flusso di CO₂ in uscita dal reattore, aumenti all'aumentare della temperatura della soluzione; questa si porta alla temperatura massima impostata in circa 30 minuti; al raggiungimento della temperatura massima il flusso di CO₂ ha già iniziato a decrescere per progressivo impoverimento della concentrazione di carbammato e alcoli alchilici nella soluzione. La velocità di salita della curva è ovviamente funzione della potenza del riscaldatore.

2.2.4 Effetto del ciclaggio della soluzione su assorbimento e rigenerazione

L'alternanza di cicli di assorbimento della CO₂ e successive rigenerazioni può avere un effetto di degradazione della soluzione e della sua capacità, sia di assorbimento che di rigenerazione a causa di molteplici effetti, primo tra tutti la diminuzione delle molecole di ammina reagenti a causa della non completa dissociazione dei prodotti di reazione in fase di rigenerazione. Altre cause possono essere la variazione della composizione della soluzione di ammina per evaporazione di uno o più componenti, soprattutto nelle fasi a più alta temperatura, e la presenza di umidità all'interno del sistema che nel tempo potrebbe reagire con il glicol etilenico in soluzione.

Per evidenziare quanto tali effetti pesino sulla capacità della soluzione in fase di assorbimento della CO₂, abbiamo eseguito cinque test di assorbimento nelle stesse condizioni (temperatura soluzione circa 21 °C, flusso CO₂ = 0,67 L/min) , il primo dei quali con soluzione vergine e i successivi quattro con la medesima soluzione, rispettivamente i test n° 40, 42, 44, 46 e 50; ogni assorbimento è stato seguito da una rigenerazione. Le curve di flusso di CO₂ assorbito sono mostrate in fig. 2.2.5. Si può facilmente notare dal grafico che tra l'assorbimento nel ciclo con soluzione vergine (curva rossa) e quello relativo al ciclo successivo si è avuto un decremento nel flusso assorbito di circa il 4%, dovuto al fatto che un volume di ammina, costante, rimane legato alla CO₂ perché il processo di rigenerazione non è totale. Tale diminuzione tra cicli di assorbimento successivi tende però a decrescere (tra il RUN 50 e il RUN 46 c'è stato un altro run di assorbimento).

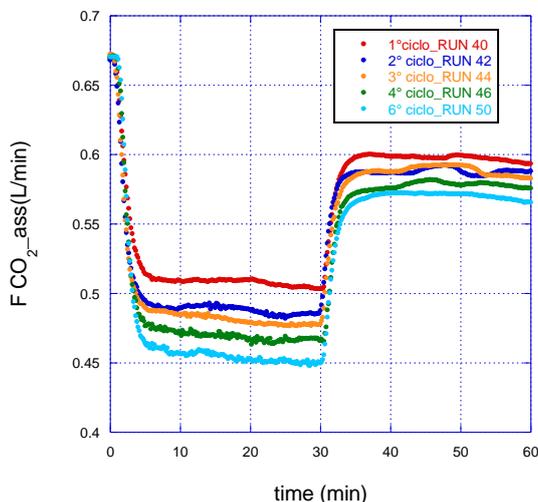


Fig. 2.2.5 - Effetto del ciclaggio sul flusso di CO₂ assorbito

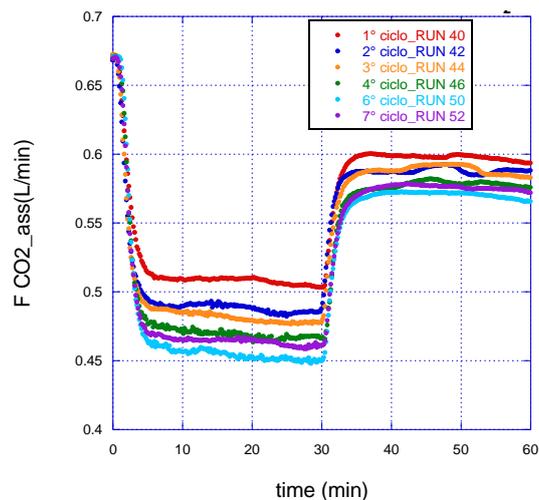


Fig. 2.2.6 - Contributo alla degradazione della prestazione in assorbimento da imputare all'evaporazione del propanolo

Poiché il livello della soluzione nel corso delle prove era diminuito, abbiamo ripristinato il livello iniziale mediante aggiunta di propanolo nella soluzione e rimescolamento. La curva del flusso di CO₂ assorbito nel run successivo (RUN 52) è mostrata a confronto delle precedenti in fig. 2.2.6 (curva viola).

Come ulteriore check, un test di assorbimento nelle medesime condizioni di misura dei test mostrati in fig. 2.2.5 e 2.2.6 è stato ripetuto dopo un numero di cicli più significativo, al test n° 72 e il flusso di CO₂ assorbito è stato comparabile a quello del test n° 52.

E' evidente che la maggior parte della degradazione della soluzione, a partire dal terzo-quarto ciclo, è da imputare alla variazione nella composizione conseguente alla perdita di propanolo per evaporazione. Abbiamo pertanto modificato il sistema per prevedere un più efficiente recupero del propanolo durante la rigenerazione e abbiamo previsto di reintegrare il propanolo eventualmente evaporato. Nessun effetto del ciclaggio è stato notato sul flusso di CO₂ durante il desorbimento in temperatura.

2.2.5 Effetto dell'altezza della colonna di soluzione sull'assorbimento

E' intuitivo che a parità di flusso di CO₂ in ingresso al reattore all' aumentare dell'altezza della colonna di soluzione aumenta il tempo di permanenza delle bolle contenenti CO₂ a contatto con la soluzione e di conseguenza, a meno che questa non sia già satura, la capacità di assorbimento del sistema.

Tre diversi test di assorbimento sono stati eseguiti ad altezza di soluzione decrescente, 279 mm, 217 mm e 158 mm, corrispondenti rispettivamente ad un volume di soluzione di 4,6 L, 3,58 L e 2,61 L. Il plateau del grafico che riporta la percentuale di CO₂ in uscita dal reattore, nelle tre condizioni elencate, si è posizionato rispettivamente al 14,3%, 17,5% e 20,2% in assenza di ricircolo. Il trend è quello atteso, a parità di flusso di CO₂ entrante un'altezza di soluzione inferiore permette ad una maggiore quantità di arrivare alla superficie ed essere raccolta prima di reagire.

In fig. 2.2.7 sono riportati i tre punti sperimentali, più piccoli: l'andamento nel range misurato si può assumere lineare. Sono anche indicate con punti più grossi le due situazioni limite: ad altezza h della soluzione = 0 (assenza di soluzione assorbente) la percentuale di CO₂ nel gas in uscita dovrà essere necessariamente quella del gas in ingresso (40%); questo punto mostra che a basse altezze di soluzione l'andamento non è più lineare perché intervengono altri fattori limitanti. Estrapolando linearmente l'andamento lineare si ottiene invece con buona approssimazione l'altezza di soluzione alla quale l'intero flusso di CO₂, nel nostro caso 0,67 L/min, verrebbe assorbito durante la prima ora di test. Per il flusso di riferimento usato, 0,67 L/min (40 L/h), sarebbe sufficiente un'altezza di circa 55 cm.

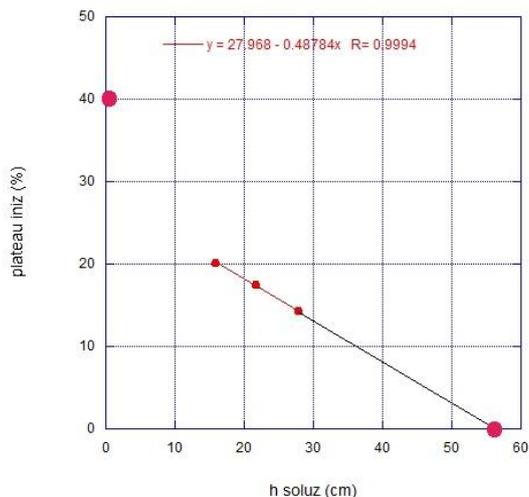


Fig. 2.2.7 Concentrazione di CO₂ nel gas in uscita durante il plateau di assorbimento in funzione dell'altezza della colonna di assorbimento

2.2.6 Effetto sull'assorbimento dei diaframmi tagliati lungo il percorso diffusivo del gas nella soluzione

La motivazione che aveva indotto a inserire quattro diaframmi di teflon nel reattore è stata discussa nel par. 2.1.3. In quel paragrafo è anche giustificato perché si sia presa la decisione di eliminarli dal lay-out del reattore, nonostante i test in presenza dei diaframmi avessero evidenziato in fase di assorbimento capacità notevolmente più elevate dei test in loro assenza. In questo paragrafo riportiamo i risultati relativi.

Dei 95 test effettuati, 22 sono stati eseguiti con i diaframmi nel reattore, gli altri 73 in loro assenza. Esemplificativo del peso che il percorso indotto dalla presenza dei setti sul gas avesse sulla capacità di assorbimento è il grafico mostrato in fig. 2.2.8, in cui sono confrontati due test (test n° 12 e test n° 20) eseguiti a parità di flusso di CO₂ in ingresso (0,67 L/min) e di temperatura della soluzione, senza ricircolo della soluzione, in presenza e assenza di diaframmi.

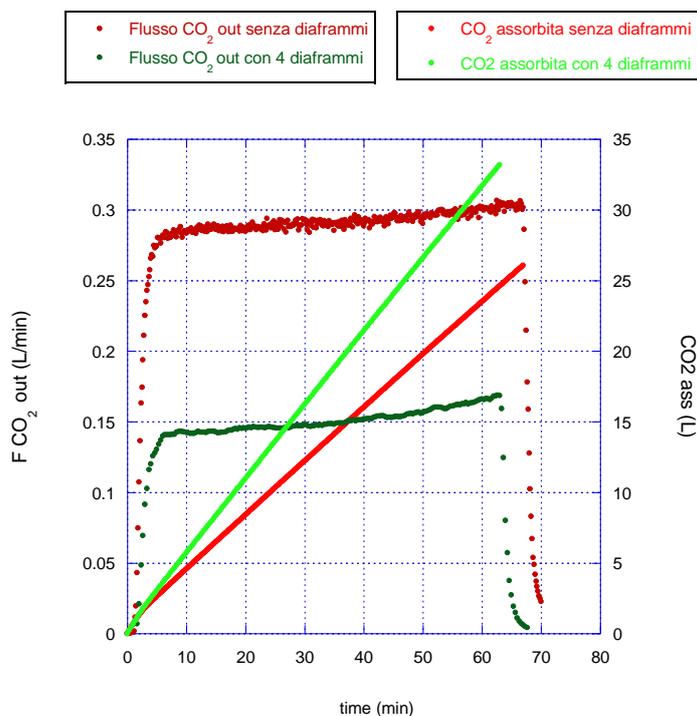


Fig. 2.2.8 – Flusso e assorbimento della CO₂ nel test n° 12 e 20

Il volume di reattore occupato dai diaframmi è stato riempito di soluzione, in modo da avere un'altezza di soluzione confrontabile nei due test. E' stato infatti dimostrato, vedi paragrafo precedente, che fino a che ci troviamo lontani dalla saturazione più che il volume di soluzione conta l'altezza della colonna di assorbimento. Il test n° 12 (con diaframmi, curva verde scuro) ha dato una percentuale di CO₂ nel flusso di uscita (scala sinistra in fig. 2.2.8) inferiore di circa la metà rispetto al test n° 20 (senza diaframmi, curva rosso scuro). Il volume di CO₂ assorbito al termine delle due prove è stato di 33 L per il test in presenza di diaframmi e di 26 L (-21%) in assenza di questi, come mostrato dalle curve rispettivamente verde più chiaro e rosso più chiaro (scala destra).

2.2.7 Effetto della temperatura della soluzione sull'assorbimento

Durante i processi di assorbimento e desorbimento si hanno diversi fenomeni concomitanti, quali l'assorbimento/desorbimento tra gas e soluzione, il trasferimento del gas e le reazioni chimiche. Ognuno di questi è dipendente dalla temperatura e non sempre nello stesso verso. Così se nella fase di desorbimento un aumento di temperatura favorisce tutti i processi verso la liberazione di CO₂, non è così durante la cattura della CO₂, dove il fenomeno di assorbimento e la cinetica delle reazioni di produzione di carbammato e carbonati sono influenzati in maniera opposta.

Nel grafico in fig. 2.2.9 sono riportate le percentuali di CO₂ nel gas in uscita dal reattore per sette diversi test eseguiti nelle medesime condizioni tenendo come parametro la temperatura iniziale della soluzione, variabile da 21,5 °C a 70 °C (TEST n° 46, 54, 48, 56, 58, 68, 70). Nel range di temperature tra 20 °C e 50 °C un aumento della temperatura iniziale della soluzione ha un effetto benefico sulla capacità di assorbimento della CO₂; questo perché a temperatura più alta non solo aumenta la cinetica del processo di reazione tra AMP e CO₂, ma aumenta anche la mobilità delle bolle di gas all'interno della soluzione, e diminuisce la viscosità di questa. Conseguenza di ciò è un plateau più basso nel grafico del flusso della CO₂ che non viene assorbita, ma anche meno costante nel tempo (più pendente) perché una maggior assorbimento si traduce in un avvicinamento più rapido alle condizioni di saturazione. La curva arancione, relativa al test n° 70 in cui la temperatura iniziale della soluzione era 70 °C, mostra un deciso peggioramento della capacità assorbente rispetto alla curva del test eseguito a 50 °C (curva celeste); a questa temperatura prende il sopravvento la rottura dei legami dei prodotti di reazione AMP-CO₂ e alcool-CO₂. L'effetto benefico della temperatura è più evidente nella prima parte dei test, nella quale la soluzione non viene fatta ricircolare, mentre si riduce da t = 30' a t = 60' perché il ricircolo della soluzione di per sé già ottimizza la diffusione delle bolle di gas nella soluzione, e annulla ogni ulteriore miglioramento in questo senso. Nella seconda mezz'ora di test infatti già i test eseguiti a 45 °C e a 50 °C hanno dato risultati leggermente peggiori rispetto a quelli a temperatura più bassa.

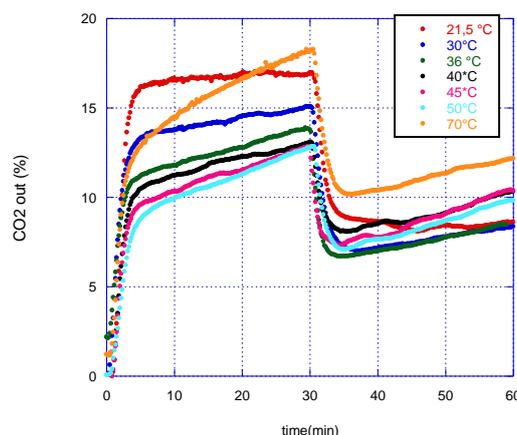


Fig. 2.2.9 - Concentrazione di CO₂ nel gas in uscita durante il plateau di assorbimento in funzione della temperatura iniziale della soluzione

L'effetto positivo della temperatura più alta della soluzione in fase di assorbimento, così marcato nel plateau della percentuale di CO₂ in uscita dal reattore, viene molto ridimensionato se si grafica il volume di CO₂ assorbita nelle medesime prove, fig. 2.2.10. Questo perché il flusso di CO₂ in uscita dal reattore è pur sempre una piccola parte di quello che entra, meno di un quarto in assenza di ricircolo e meno di un decimo in

presenza di ricircolo, essendo la maggior parte di questo rimossa dall'assorbimento; variazioni percentuali di questa quantità hanno pertanto un effetto limitato sulla quantità totale di CO₂ assorbita.

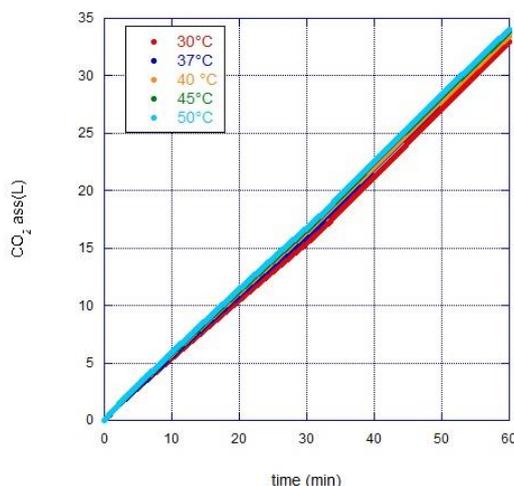


Fig. 2.2.10 - Volume di CO₂ assorbita nelle medesime prove di fig. 2.2.9

La possibilità di operare a temperatura della soluzione più alta rispetto alla temperatura ambiente (40-45 °C) senza ridurre la capacità di assorbimento della soluzione, ma al contrario aumentandola anche se di poco, ha però un notevole impatto, positivo, sul progetto del sistema, perché permette di ridurre i tempi e i costi energetici del raffreddamento nel passaggio dalla fase di rigenerazione a quella di assorbimento della colonna.

2.2.8 Effetto del rimescolamento della soluzione sull'assorbimento

Il ricircolo della soluzione, eseguito con una pompa da 5 L/min che preleva la soluzione dal foro centrale nella flangia inferiore e la reimmissione dall'alto, permette al gas di miscelarsi con un volume di soluzione più elevato rispetto a quello che incontrerebbero le bolle nel loro cammino quasi esclusivamente verticale dal foro del diffusore di gas alla superficie superiore della colonna di soluzione: l'aumento della turbolenza omogeneizza la concentrazione nella soluzione aumentando lo scambio di materia nel trasferimento di massa. L'effetto positivo sul flusso di gas assorbito è evidente in tutti i run in cui al minuto 30' è stata attivata la pompa di ricircolo (da run n° 38 in poi).

In figura 2.2.11 sono mostrate le curve del flusso di CO₂ assorbito nel corso di due test, eseguiti nelle medesime condizioni, con T_{soluzione}= 40 °C. Nel test n° 56 (curva blu) il gas è stato fatto fluire per 30' nella soluzione ferma prima di accendere la pompa di ricircolo; a questo punto il flusso di CO₂ assorbito ha avuto un brusco incremento, passando da 0,52 L/min a 0,58 L/min (+11%). Nel test n°64 la pompa di ricircolo è rimasta accesa per tutta la durata del test. Nel test n° 56 sono stati assorbiti in totale 34 litri, nel test n° 64 sono stati assorbiti 35,4 litri. La differenza tra le due situazioni non è perciò tanto sulla capacità globale di assorbimento del sistema, quanto piuttosto sulla purezza del biometano in uscita dal reattore, che in assenza di riciclo presenterebbe una percentuale di CO₂ troppo elevata (10-12%), che si riduce in presenza di riciclo a 4-8%.

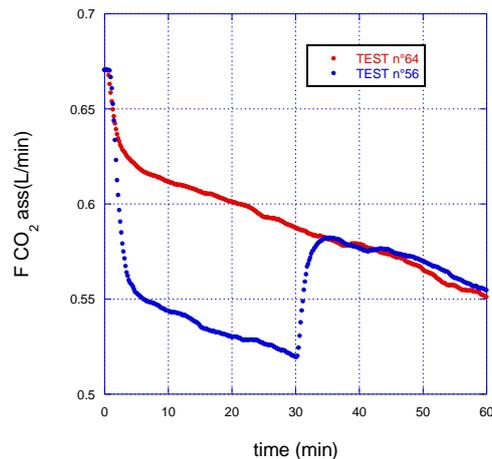


Fig. 2.2.11 - Effetto del ricircolo della soluzione sul flusso di CO₂ assorbito

2.2.9 Dipendenza del plateau di assorbimento dal flusso di gas in ingresso

Tre test, a parità di temperatura della soluzione, 36 °C e di percentuale di CO₂ nel flusso di gas di ingresso, 40%, sono stati eseguiti a tre diversi valori di questo, 0,84, 1,17 e 1,67 L/min (test n° 60, 62 e 48, rispettivamente). Il flusso di CO₂ nei tre test era rispettivamente 0,335, 0,470 e 0,670 L/min.

Nel grafico in fig. 2.2.12 è riportato il rapporto percentuale tra flusso di CO₂ assorbita e flusso di CO₂ in ingresso al reattore nei tre test, rispettivamente curva rossa, blu e arancio. Al crescere del flusso di CO₂, una percentuale sempre minore riesce ad essere intrappolata mediante assorbimento nella soluzione, ed è maggiore la quantità che arriva alla superficie della soluzione. Tale risultato indica che il processo di assorbimento è limitato dalla cinetica della reazione di formazione del carbammato e carbonato.

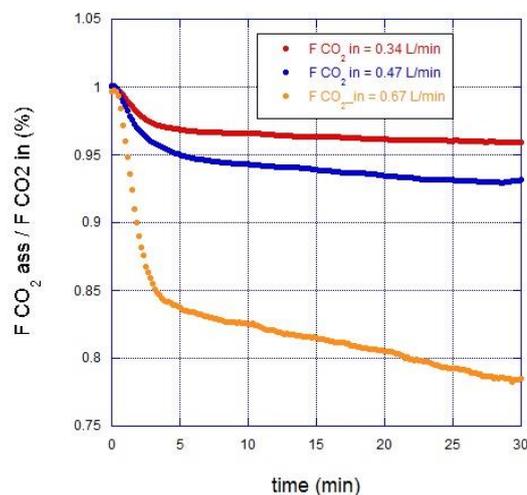


Fig. 2.2.12 - Percentuale di flusso di CO₂ assorbito su flusso entrante a diversi flussi di CO₂ entrante

Da un punto di vista meramente operativo, i risultati sperimentali mostrati in fig. 2.2.12 ci permettono di definire, per la nostra geometria di reattore, il punto di lavoro nell'ipotesi di voler mantenere al di sotto del 3% la percentuale di CO₂ nel biometano.

2.2.10 Limite della rigenerazione

I grafici del flusso di CO₂ in uscita dal reattore in fase di rigenerazione evidenziano tutti, come già mostrato, un picco che raggiunge il massimo in circa mezz'ora nelle condizioni di progetto, dipendente dalla potenza della resistenza, seguito da una coda la cui derivata decresce ad una velocità sempre minore. E' quindi necessario definire un limite a cui la fase rigenerazione si assume terminata, anche se non si è raggiunta

l'eliminazione completa dei prodotti di reazione tra soluzione e CO₂. Abbiamo arbitrariamente posto tale limite quando la CO₂ raggiunge il 4% del flusso in uscita (aria stripping+CO₂).

Dal grafico mostrato in fig. 2.2.13 si può dedurre che fermandosi al 4% di CO₂ nel gas di uscita si guadagna circa un quarto d'ora di tempo nella fase di rigenerazione e si lascia legato all'ammina circa il 5-6% della CO₂ assorbita nella fase precedente (2 litri in un test tipico) rispetto a fermarsi al 2%. Nel range di ciclabilità testato (28 cicli) tale prodotto residuo non ha degradato in alcun modo la soluzione e la sua capacità di assorbimento della CO₂.

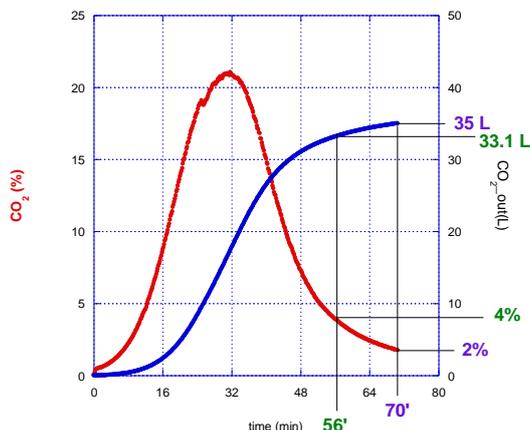


Fig. 2.2.13 - Limite a cui fermare il processo di rigenerazione

Tutti i test di rigenerazione a partire dal test 45, tranne quelli in cui è specificatamente indicato, sono stati pertanto fermati al raggiungimento di una concentrazione di CO₂ nel gas in uscita (aria di stripping) del 4%.

2.2.11 Effetto della temperatura della soluzione sulla rigenerazione

Se grafichiamo la concentrazione di CO₂ in uscita nei due test di rigenerazione n° 59 e n° 61, in cui sia la temperatura massima del riscaldatore che il flusso di aria di stripping erano gli stessi, ma era molto diversa la quantità di CO₂ da desorbire perché i due test erano successivi a due test di assorbimento in cui erano stati assorbiti 33,8 L di CO₂ (test n° 58) e 19,3 L di CO₂ (test n° 60), possiamo evidenziare che le due curve hanno flussi massimi proporzionali alla quantità massima di CO₂ da desorbire, scala destra, ma il tempo a cui il massimo si presenta è lo stesso, dipendendo dalla potenza delle resistenze (Fig. 2.2.13). Essendo il flusso di aria di stripping lo stesso nei due test, possiamo anche confrontare il tempo a cui la concentrazione di CO₂ nel flusso in uscita scende al 4% nei due grafici: la differenza tra i due test è di soli 4 minuti; possiamo pertanto assumere che il dato di progetto di 1 ora assunto per il desorbimento sia conservativo.

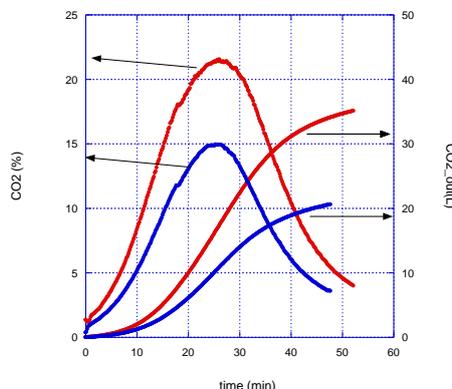


Fig. 2.2.14 - Concentrazione di CO₂ in uscita in due test di rigenerazione a diversa quantità di CO₂ immagazzinata durante la fase di assorbimento precedente

L'effetto della temperatura massima impostata sul riscaldatore sul flusso di CO₂ in uscita dal reattore, a parità di flusso di aria di stripping e di quantità di CO₂ da desorbire, calcolata come quantità assorbita nella fase di assorbimento precedente al test, è mostrato in fig. 2.2.15a.

Il confronto del flusso di CO₂ in uscita nel test n° 95 (setting T_{riscaldatore}=80°C, curva blu), con quello misurato durante il test n° 73 (setting T_{riscaldatore}= 85 °C, curva rossa), entrambi eseguiti dopo un assorbimento a T_{ambiente} in cui il sistema aveva assorbito circa 32 L, mostra che l'effetto della riduzione nella temperatura massima del riscaldatore, fino a che questa si mantenga superiore a 80°C, è minimo.

Questo perché la potenza ceduta dal riscaldatore, regolata dal termo-controller con un controllo di tipo PID, è la stessa fino al raggiungimento del massimo flusso di CO₂ desorbito, che viene raggiunto ad una temperatura inferiore agli 80 °C: tutta la prima metà della campana di desorbimento è identica nelle due prove. Dal momento in cui il termo-controller agisce diversamente sul controllo della potenza dissipata nella soluzione, all'avvicinarsi agli 80 °C, spegnendo il riscaldatore nel test n° 95 e mantenendolo acceso a intervalli di tempo decrescenti nel test n° 73, le due curve si differenziano, ma l'effetto sul flusso di CO₂ è minimo: nella fase discendente della campana la temperatura più alta della soluzione nel test 73 accelera il processo di dissociazione della CO₂ dal carbammato e produce un leggero anticipo nel raggiungere il 4% del flusso di uscita. In fig. 2.2.15b sono mostrate le curve relative alla temperatura della soluzione misurata nei due test.

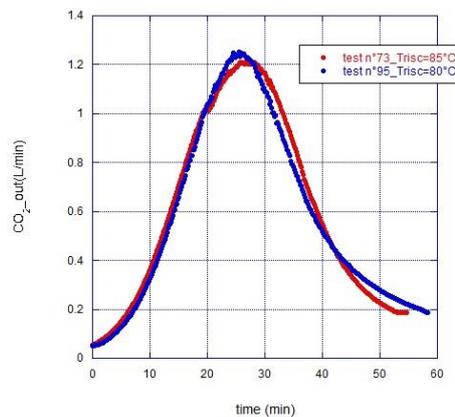


Fig. 2.2.15a - Flusso di CO₂ in uscita durante la rigenerazione in funzione della temperatura massima del riscaldatore

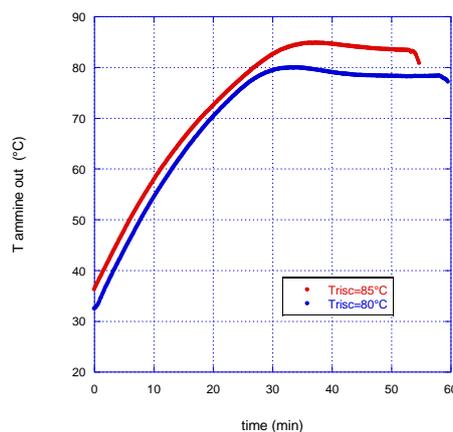


Fig. 2.2.15b - Temperatura della soluzione nei test

Impostare la temperatura massima del riscaldatore ad una temperatura inferiore a 80°C riduce invece notevolmente il flusso di CO₂ desorbito dalla soluzione, come si può notare dal grafico mostrato in fig.2.2.16, in cui le curve di desorbimento a 85 °C e 80 °C mostrate in precedenza sono confrontate con la curva registrata durante il test 91 (curva arancio), in cui la temperatura massima del riscaldatore era stata impostata a 75 °C, a parità di volume di CO₂ assorbito nel test di assorbimento precedente e di flusso di aria

di stripping. In termini di tempo necessario a raggiungere il limite del 4% di concentrazione di CO₂ nel gas in uscita al reattore (t_{limite}), e a interrompere di conseguenza il desorbimento, si ha t_{limite} = 52', 57' e 60,2' rispettivamente per T_{risc} =85 °C, 80 °C e 75 °C.

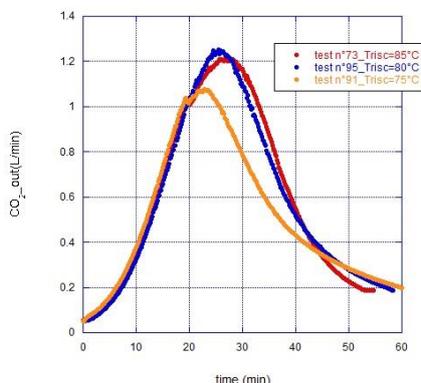


Fig. 2.2.16 - Flusso di CO₂ in uscita durante la rigenerazione in funzione della temperatura massima del riscaldatore

2.2.12 Effetto del flusso di aria di stripping sulla rigenerazione

La riduzione del flusso di aria di stripping, pur se energeticamente comporta un guadagno molto inferiore rispetto alla riduzione della temperatura massima a cui viene portata la soluzione nella fase di rigenerazione, può ugualmente portare un beneficio perché flussi minori di aria in uscita dal reattore comportano una minore perdita di calore verso l'esterno ed un minore trascinamento del propanolo evaporato.

L'effetto sul flusso di CO₂ in uscita di un diverso flusso di aria di stripping è mostrato in fig. 2.2.17, dove sono confrontati i flussi di CO₂ registrati durante i test n° 4 e n° 10 entrambi con T_{max_risc} =95 °C. L'effetto della riduzione del flusso di CO₂ al ridursi del flusso di aria comporta un allungamento del tempo t_{limite} a cui si raggiunge il 4% di CO₂ nel flusso in uscita di circa 10 minuti, da t_{limite} = 53 minuti nel test 10 a t_{limite} = 63,6 minuti nel test 4.

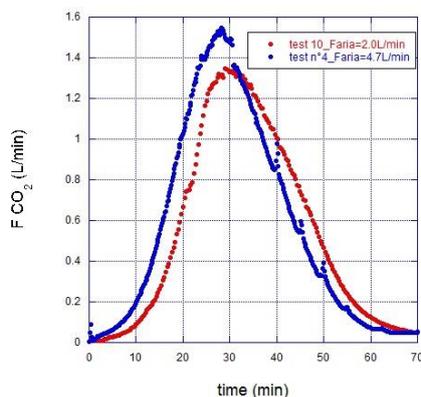


Fig. 2.2.17 - Flusso di CO₂ in uscita durante la rigenerazione in funzione del flusso di aria di rimozione

2.2.13 Problematiche aperte e suggerimenti per lo scale-up

L'attività sperimentale del sistema di upgrading del biogas a biometano si è incentrata sull'influenza dei parametri operativi (portate, temperature di assorbimento e desorbimento) e di alcuni aspetti costruttivi del sistema (fluidodinamica interna e design interno della colonna e del distributore, altezza colonna, potenza di riscaldamento, raffreddamento del gas prodotto).

Ovviamente la scelta di utilizzare una colonna a bolle in funzionamento batch rende i risultati e le conclusioni specifiche per questa soluzione tecnica.

Per il trattamento dei biogas la soluzione tecnica qui proposta delle colonna a bolle risultava infatti quella adatta alle potenzialità del digestore avuto in esercizio presso i laboratori ENEA per quasi tre anni (produzione

max di 0,5 m³/h); questa soluzione tecnica, ad ogni modo, potrebbe probabilmente risultare adatta anche per impianti di potenzialità maggiore (ad es. fino ad un centinaio di metri cubi). Per impianti di dimensioni ancora maggiori potrebbero essere richieste tecnologie e processi diversi (continui).

Rimanendo quindi su questa taglia il lavoro si è incentrato sullo studio dei parametri che regolano il funzionamento e le prestazioni della colonna e dei relativi processi di assorbimento e rigenerazione.

Le considerazioni principali possono così essere sintetizzate:

1. per un efficace assorbimento, che interessi l'intera massa della soluzione, occorre suddividere il biogas entrante in varie colonne con bolle con diametro quanto più piccolo possibile; per realizzare ciò occorre prevedere un biogas in leggera sovrappressione in grado di vincere le perdite di carico prodotte nel distributore (diametro fori < 0,4 mm).
2. L'altezza della colonna di assorbimento deve avere una altezza minima tale da permettere inizialmente alla singola bolla un tempo di permanenza che ne riduca il contenuto in CO₂ ben al di sotto del valore obiettivo. Il progressivo arricchimento in CO₂ della soluzione farà naturalmente aumentare tale valore fino al valore min accettabile. Nelle condizioni di lavoro dell'esperienza svolta l'altezza minima è stata valutata in circa 50 cm.
3. Il diametro della colonna, a parità di soluzione utilizzata e per massimizzare l'altezza della stessa, dovrebbe essere quanto più piccolo possibile.
4. Una temperatura della soluzione nella fase di assorbimento leggermente elevata (< 50 C) risulta efficace perché favorisce la cinetica di formazione del carbammato senza penalizzare eccessivamente l'assorbimento della CO₂ nella soluzione. Inoltre, in queste condizioni, la quantità di calore da fornire alla soluzione saturata in CO₂ da inviare alla fase di desorbimento si riduce sensibilmente.
5. Nel processo batch i tempi delle fasi di assorbimento e desorbimento devono risultare uguali per permettere la continuità del processo (invio continuo del biogas e produzione continua di biometano). Fissata la portata di ingresso di biogas i tempi dipenderanno quindi dalla (1) quantità di soluzione presente (in assorbimento) e dalla (2) potenza riscaldante (nel desorbimento). Un sovradimensionamento della potenza riscaldante nella rigenerazione può permettere di aggiustare, durante il funzionamento, la corrispondenza tra le due fasi.
6. Con il tipo di soluzione organica proposta una parte del propanolo evaporerà e sarà quindi richiesto un efficace sistema di raffreddamento a valle del reattore. In una soluzione industriale dovrà essere previsto un reintegro automatico di propanolo.
7. Il ricircolo della soluzione, nel caso di colonna a bolle ben progettata, dovrebbe essere richiesto solo in fase di desorbimento. Lo stesso potrebbe risultare efficace anche nella fase dell'assorbimento.

3 Conclusioni

L'attività sperimentale condotta sul sistema per up-grading di biogas attraverso un processo semi-batch di assorbimento della CO₂ per mezzo di AMP in soluzione organica di n-propanolo e glicol etilenico, ha permesso di studiare sia il processo di assorbimento che di rigenerazione e ottimizzarne le condizioni operative, verificandone la stabilità su un ampio numero di ciclaggi.

Sono stati caratterizzati, per quanto riguarda il processo di assorbimento, la dipendenza dalla temperatura, dall'altezza della soluzione, dal flusso di CO₂ in ingresso e dalla presenza di ricircolo interno. Per quanto attiene la fase di rigenerazione della soluzione con rilascio della CO₂ immagazzinata durante l'assorbimento, è stata definita la dipendenza dalla temperatura massima di riscaldamento della soluzione e dal flusso di aria di trascinamento.

Il sistema ha funzionato per circa 50 cicli senza perdita di prestazioni con cicli di un'ora; si è ottenuta una rigenerazione completa della CO₂ assorbita a potenze ancora più basse di quanto previsto in fase progettuale e con necessità di potenza refrigerante inferiore a quanto previsto per il fatto che la soluzione assorbe efficacemente anche a temperature superiori alla temperatura ambiente, fino a 45-50 °C.

Di contro la purezza del biometano prodotto è rimasta inferiore alle specifiche per l'immissione in rete; sono stati pertanto individuati gli accorgimenti che permettono di progettare un sistema a specifica (distribuzione del gas in piccole bolle, sufficiente altezza della colonna).

Il buon accordo in tutte le condizioni sperimentali tra gli andamenti prodotti con il codice sviluppato per simulare il processo e i dati sperimentali permette da un lato di validare il codice dall'altro di confidare sulla correttezza dei dati sperimentali ottenuti.

Da tali dati sperimentali sarà possibile derivare le condizioni operative di funzionamento su cui basare il progetto per un sistema di taglia di interesse per un impianto reale.

4 Riferimenti bibliografici

1. P. Gislou, M. Carewska, G. Cicconi, S. Galli, M. Granati, G. Monteleone, A. Masci, "Test di un prototipo per la purificazione e upgrading del biogas prodotto da un impianto di digestione anaerobica", Report RdS/PAR2014/153
2. M.C. Annesini, R. Augelletti, F. Gironi, M.A. Murmura, "Processo semi-batch per l'upgrading del biogas per assorbimento della CO₂ con soluzioni di AMP in solvente organico: simulazione dinamica di un prototipo e analisi tecnico-economica di un impianto full-scala" Report RdS/PAR2014/155
3. M.C. Annesini, R. Augelletti, P. De Filippis, M. Scarsella, N. Verdone "Sviluppo di un processo di separazione della CO₂ dal biogas mediante assorbimento con soluzioni amminiche in solvente organico" Report RdS/PAR2013/253
4. S. Lai, F. Mani, M. Passamonti, P. Stoppioni, "Studio dei processi chimico-fisici di upgrading del biogas a biometano con separazione di CO₂ mediante assorbimento con soluzioni amminiche in solvente organico", Report RdS/PAR2013/169
5. F. Barzagli, S. Lai, F. Mani, P. Stoppioni "Novel non-aqueous Amine Solvents for Biogas Upgrading", Energy&Fuels 2014, 28, 5252-5258
6. F. Barzagli, S. Lai, F. Mani "CO₂ Capture by Liquid Solvents and their regeneration by Thermal Decomposition of the Solid Carbonated Derivatives" Chem. Eng. Technol. 2013, 36, n°11, 1847-1852

APPENDICE A

Test n°	A/R	F _{biogas} (L/min)/ % CO ₂	F _{aria} (L/min)	T _{iniziale} (°C)	T _{max} (°C)	Ricircolo	Presenza Diaframmi	Diffusore	Note
1	A	1,67/40				NO	SI	filtro	
2	R					SI		filtro	
3	A	1,67/40				NO	SI	filtro	
4	R		4,7		95°C	SI	SI	filtro	
5	A	1,67/40				NO	SI	filtro	
6	R		0,5		95°C	SI	SI	filtro	
7	A	1,67/40				da t=40'	SI	filtro	
8	R		4,7		85°C	SI	SI	filtro	
9	A	1,67/40				SI	SI	filtro	
10	R		2,0		95°C	SI	SI	filtro	
11	R		4,17		95°C	SI		filtro	Nuova soluzione (rigenerata)
12	A	1,67/40				NO	SI	filtro	
13	R		0,5/1/4,17		95°C	SI	SI	filtro	
14	A	1,67/40				NO	SI	filtro	
15	R		4,7		85°C	SI	SI	filtro	
16	A	1,17/40				NO	SI	filtro	
17	R		4,7		85°C	SI	SI	filtro	
18	A	0,668/40				NO	SI	filtro	
19	R		4,7		85°C	SI	SI	filtro	
20	A	1,67/40				NO	NO	filtro	
21	R		4,7		85°C	SI	NO	filtro	
22	A	1,17/40				NO	NO	filtro	
23	R				85°C	SI	NO	filtro	
24	A	0,668/40				NO	NO	filtro	
25	R		4,7		85°C	SI	NO	filtro	
26	R				85°C	SI	NO	filtro	
27	A	1,67/40				NO	NO	spirale 60 buchi	
28	R		4,7		85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
29	A	1,67/40				NO	NO	spirale 60 buchi	A metà assorbim svuotato serbatoio fino a h=15,8cm
30	R				85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	Desorbim soluzione rimasta nel serbatoio
31	R					SI	NO	spirale 60 buchi	Desorbim soluzione spillata durante test 29
32	R	1,67/40				NO	NO	spirale 60 buchi	
33	R				85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
34	A	1,67/40				NO	SI 6 setti	spirale 60 buchi	
35	R		4,7		85°C	SI	SI 6 setti	spirale 60 buchi	
36	R		4,7		85°C	SI	SI 6 setti	spirale 60 buchi	
37					85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
38	A	1,67/40 3,34/40				NO	NO	spirale 60 buchi	
39	R		4,7		85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
40	A	1,67/40				da t=30'	NO	spirale 60 buchi	Soluzione FRESCA
41	R		4,7		85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
42	A	1,67/40				da t=30'	NO	spirale 60 buchi	
43	R		4,7		85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
44	A	1,67/40				da t=30'	NO	Tube a spirale 60 buchi	
45	R		4,7		85°C	SI	NO	Tube a spirale 60 buchi	
46	A	1,67/40				da t=30'	NO	Tube a spirale 60 buchi	
47	R		4,7		85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	

48	A	1,67/40		36°C		da t=30'	NO	spirale 60 buchi	
49	R		4,7		85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
50	A	1,67/40				da t=30'	NO	spirale 60 buchi	
51	R		4,7		85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
52	A	1,67/40				da t=30'	NO	spirale 60 buchi	
53	R		4,7		85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
54	A	1,67/40		30°C		da t=30'	NO	spirale 60 buchi	
55	R		4,7		85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
56	A	1,67/40		40°C		da t=30'	NO	spirale 60 buchi	
57	R		4,7		85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
58	A	1,67/40		45°C		da t=30'	NO	spirale 60 buchi	
59	R		4,7		85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
60	A	0,84/40		36°C		da t=30'	NO	spirale 60 buchi	
61	R		4,7		85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
62	A	1,17/40		36°C		da t=30'	NO	spirale 60 buchi	
63	R		4,7		85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
64	A	1,67/40		40°C		SI	NO	spirale 60 buchi	
65	R		4,7		85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
66	A	1,67/40		30°C		SI	NO	spirale 60 buchi	
67	R		4,7		85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
68	A	1,67/40		50°C		da t=30'	NO	spirale 60 buchi	
69	R		4,7		85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
70	A	1,67/40		70°C		da t=30'	NO	spirale 60 buchi	
71	R		4,7			SI	NO	spirale 60 buchi	
72	A	1,67/40		23°C		da t=30'		spirale 60 buchi	
73	R		4,7			SI	NO	spirale 60 buchi	
74	A	1,91/35				da t=30'		spirale 60 buchi	
75	R		4,7			SI	NO	spirale 60 buchi	
76	A	1,67/40				da t=30'		spirale 60 buchi	
77	R		4,7			SI	NO	spirale 60 buchi	
78	A	1,67/40				da t=30'		spirale 60 buchi	Con aria al posto di CH ₄
79	R		4,7			SI	NO	spirale 60 buchi	
80	A	1,67/40				da t=30'		spirale 60 buchi	
81	R		4,7			SI	NO	spirale 60 buchi	STOP riscaldamento a 85°C
82	A	1,67/40				da t=30'	NO	spirale 60 buchi	Subito dopo desorb
83	R		4,7		80°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
84	A	1,67/40		30°C		da t=30'	NO	spirale 60 buchi	
85	R		4,7		85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	STOP desorb all'1% con flusso CH ₄
86	A	1,67/40		30°C		da t=30'	NO	spirale 60 buchi	
87	R		4,7		85°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
88	A	1,67/40		30°C		da t=30'	NO	spirale 60 buchi	
89	R		3,0		90°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
90	A	1,67/40				da t=30'	NO	spirale 60 buchi	
91	R				75°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
92	A	1,67/40		50°C		da t=30'	NO	spirale 60 buchi	
93	R		4,17	50°C	80°C	SI	NO	spirale 60 buchi	
94	A	1,67/40		21°C		da t=30'	NO	spirale 60 buchi	
95	R				80°C	SI	NO	spirale 60 buchi	

APPENDICE B

Test n°	A/R	Plateau in assenza di riciclo (%)	Plateau in presenza di riciclo (%)	CO ₂ Assorbita (L)	CO ₂ Desorbita (L)
1	A				
2	R				
3	A	21-24		33	
4	R				39,4
5	A	20-24		38	
6	R				24,3
7	A	15-18		45	
8	R				44,6
9	A		5-7,5	40	
10	R				37,4
11	R				
12	A	12-14		33	
13	R				30
14	A	12-14		31,2	
15	R				33
16	A	9-10,5		25	
17	R				26
18	A	1-2,7		16,6	
19	R				21
20	A	20		26	
21	R				30,7
22	A	19		20,7	
23	R				19
24	A	12		13,4	
25	R				13,4
26	R				
27	A	17,5-19,5		>33,2	
28	R				35,8
29	A	14,3 20,2-21,5 dopo svuotamento		27,1	
30	R				
31	R				
32	R				
33	R				
34	A	8,5-9		48,2	
35	R				
36	R				
37	R				
38	A			14,6	
39	R				
40	A	14	6,5	33,4	
41	R				34,1
42	A	15,3	7,6	32,5	
43	R				35
44	A	15,4	7,7	32,3	
45	R				33
46	A	16,4	8,3	31,7	
47	R				34
48	A	11,1-13,9	6,7-8,5	33,4	
49	R				37,1
50	A			31,1	
51	R				32,5
52	A	16,8	8,4	31,8	

53	R				33,4
54	A	13,4-15	6,9-8,4	33	
55	R				35,1
56	A	11-13	8,1-10,5	34	
57	R				36,1
58	A	9,5-12,9	7,3-10,3	33,8	
59	R				36,1
60	A	2,1-3,3	2,1-3,3	19,3	
61	R				20,6
62	A	3,5-5,5	3,5-5,5	26,2	
63	R				31,2
64	A	5,0-10,6	5,0-10,6	35,4	
65	R				37,3
66	A	7,1-10,25	7,1-10,25	35	
67	R				37,2
68	A	9,2-13	7,0-9,6	34	
69	R				40,64
70	A	13,1-18,2	10,2-12,1	31,	
71	R				34,5
72	A	15,8-16,6	10,1-10,2	31,2	
73	R				33,5
74	A	14,2-14,8	7,5-7,8	31,1	
75	R				
76	A	15,6-16,4	7,5-8,0	32,1	
77	R				
78	A				
79	R				
80	A				
81	R				34,3
82	A	10,7-15,6	8,7-11,5	34,2	
83	R				36,5
84	A	13,4-15	6,4-8	33,3	
85	R				33,3
86	A	12,1-13,8	7,7-9,2	33,3	
87	R				
88	A	12-13,9	6,5-7,7	33,8	
89	R				35,9
90	A	15-15,8	6,8-7,6	32,7	32,7
91	R				31,4
92	A				
93	R				36,5
94	A	15-16	6,9-8,3	32,3	32,3
95	R				33,5