



Ricerca di Sistema elettrico

Attività di modifica e sperimentazione
sugli impianti di tecnologie innovative per
la cattura della CO₂ in pre-combustione e
post-combustione

G. Cali; D. Marotto, S. Meloni, P. Miraglia, F. Tedde, P. Deiana, C. Bassano, M. Subrizi

ATTIVITÀ DI MODIFICA E SPERIMENTAZIONE SUGLI IMPIANTI DI TECNOLOGIE INNOVATIVE PER LA CATTURA DELLA CO₂ IN PRE-COMBUSTIONE E POST-COMBUSTIONE

G. Calì; D. Marotto, S. Meloni, P. Miraglia, F. Tedde, P. Deiana, C. Bassano, M. Subrizi

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2016

Progetto: *Tecnologie e metodologie low carbon e Edifici a energia quasi zero (nZEB) - CUP: I12F16000180001*

Obiettivo: Parte A – Tecnologie per l'impiantistica energetica 'low carbon'

Tema A: Impianti ad emissione negativa: Gassificazione e co-gassificazione di biomasse per lo sviluppo di piccoli sistemi energetici e trattamento del syngas

Sottotema: a.1 Processi di cattura della CO₂ in pre e post combustione e trattamento di syngas

Responsabile del Progetto: dott.ssa Franca Rita Picchia ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Tecnologie e metodologie low carbon e Edifici a energia quasi zero (nZEB)*"

Responsabile scientifico ENEA: ing. Paolo Deiana

Responsabile scientifico SOTACARBO: ing. Enrico Maggio

Un caloroso ringraziamento va a tutto il personale Sotacarbo ed ENEA impegnato nello svolgimento dei test sperimentali, poiché senza di loro sarebbe stato impossibile realizzare il lavoro in oggetto; nello specifico si vuole ringraziare:

Il personale Sotacarbo: A.Argiolas, G.Calì, C.Manca, D.Marotto, S.Meloni, P.Miraglia, S.Muntoni, I.Puddu, F.Tedde, A.Vacca, R.Cara, G.Cau, F.Dessì, A.Masili, M.Mureddu, A.Orsini,

Il personale ENEA: P.Deiana, M.Subrizi, C.Bassano.

Indice

| | |
|---|-----------|
| SOMMARIO | 4 |
| INTRODUZIONE..... | 5 |
| 1 GENERALITÀ SULLE TECNOLOGIE DI CATTURA DELLA CO ₂ | 6 |
| 1.1 LE TECNOLOGIE DI CATTURA DELLA CO ₂ | 6 |
| 1.2 SEPARAZIONE DELLA CO ₂ IN POST-COMBUSTIONE. | 8 |
| 1.3 PROCESSI DI CATTURA DELLA CO ₂ : CHEMIASSORBIMENTO CON SOLUZIONE ACQUOSA DI AMMINE..... | 9 |
| 1.3.1 <i>Il processo: cattura e rigenerazione del solvente.....</i> | <i>10</i> |
| 1.3.2 <i>Aspetti critici del processo e considerazioni sui solventi impiegati</i> | <i>11</i> |
| 2 L'IMPIANTO PILOTA SOTACARBO..... | 13 |
| 2.1 IMPIANTO PILOTA DI GASSIFICAZIONE E TRATTAMENTO SYNGAS..... | 13 |
| 2.2 SEZIONE DI CATTURA DELLA CO ₂ | 13 |
| 2.3 SEZIONE DI RIGENERAZIONE DEL SOLVENTE DI CATTURA | 15 |
| 3 MODIFICHE ALL'IMPIANTO PILOTA | 17 |
| 3.1 INTERFACCIAMENTO CON IL SISTEMA DI REGOLAZIONE E CONTROLLO..... | 17 |
| 3.2 SOSTITUZIONE CORPI DI RIEMPIMENTO | 18 |
| 3.3 MODIFICA ALTEZZA DELLA COLONNA..... | 18 |
| 3.4 MODIFICHE AL CIRCUITO..... | 19 |
| 4 TEST SPERIMENTALI | 21 |
| 4.1 DEFINIZIONE DELLA CAMPAGNA SPERIMENTALE | 21 |
| 4.2 OBIETTIVO DELLA SPERIMENTAZIONE | 21 |
| 5 RISULTATI DEI TEST SPERIMENTALI SULL'IMPIANTO PILOTA..... | 22 |
| 5.1 RISULTATI DEI TEST SPERIMENTALI SULLA SEPARAZIONE DELLA CO ₂ CON L'UTILIZZO DI MEA 5M..... | 22 |
| 5.1.1 <i>Test sperimentale del 09 Marzo 2017.....</i> | <i>22</i> |
| 5.1.2 <i>Test sperimentale del 6 Aprile 2017.....</i> | <i>30</i> |
| 5.1.3 <i>Test sperimentale del 4 Maggio 2016.....</i> | <i>36</i> |
| 5.1.4 <i>Test sperimentale del 12 Luglio 2017.....</i> | <i>42</i> |
| 5.1.5 <i>Test sperimentale del 7 Settembre 2017.....</i> | <i>48</i> |
| 5.1.6 <i>Test sperimentale del 21 Settembre 2017.....</i> | <i>54</i> |
| 5.2 RISULTATI DEI TEST SPERIMENTALI SULLA SEPARAZIONE DELLA CO ₂ CON UTILIZZO DI SOLVENTI DIVERSI..... | 60 |
| 5.2.1 <i>Test sperimentale del 13 Luglio 2017.....</i> | <i>60</i> |
| 5.2.2 <i>Test sperimentale del 28 Settembre 2017.....</i> | <i>66</i> |
| 6 CONCLUSIONI..... | 72 |
| 7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI..... | 73 |
| 8 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI..... | 73 |

Sommario

L'obiettivo riguarda la messa a punto di tecnologie per la decarbonizzazione del combustibile effettuata sui prodotti della combustione.

Nel dettaglio l'obiettivo prevede l'approfondimento, in task distinti, dei processi di gassificazione e co-gassificazione avanzati, finalizzati alla produzione di energia elettrica, con particolare riferimento allo sviluppo di sistemi di misura/controllo e di componenti innovativi che assicurino un funzionamento stabile e continuo dei dispositivi, nonché l'ottimizzazione energetica del processo di cattura, operata sul syngas, con solventi.

I test sperimentali effettuati sono stati otto: i primi tre da 16 ore, i restanti 5 da 12 ore; questi hanno permesso il conseguimento dei seguenti risultati:

- Ottimizzazione del funzionamento della colonna di assorbimento della CO₂ e della sua efficienza;
- Verifica del funzionamento del ciclo chiuso assorbimento CO₂-rigenerazione solventi;
- Test con differenti ammine rispetto alla MEA 5M.

Introduzione

I test sperimentali di assorbimento della CO₂ e rigenerazione ammine, effettuati nel periodo marzo-settembre 2017, hanno permesso di ottimizzare il funzionamento e le prestazioni del ciclo di assorbimento-rigenerazione e di studiare l'assorbimento dell'anidride carbonica con diverse tipologie di ammine.

Il presente documento riporta una sintesi dei principali risultati ottenuti nei test sperimentali di gassificazione effettuati.

In particolare, l'attività sperimentale di assorbimento della CO₂ dal syngas con solventi liquidi a base di ammine, è stata condotta presso l'impianto Pilota della piattaforma sperimentale di Sotacarbo e ha comportato importanti modifiche impiantistiche. In particolare la nuova sezione di assorbimento della CO₂, acquisita al termine della passata annualità, è stata modificata, sia per quanto riguarda la colonna che per quanto riguarda il circuito idraulico, al fine di migliorare l'efficienza di assorbimento.

Parallelamente all'attività di modifica impiantistica sono stati effettuati test sperimentali in differenti condizioni operative e con l'impiego di differenti solventi, e verificati in tal modo i risultati in termini di incremento di efficienza. I dati sperimentali ottenuti nel corso dei test sono stati quindi analizzati ed elaborati al fine di valutare le prestazioni dei processi di assorbimento della CO₂ e di rigenerazione dei solventi.

In particolare il documento è stato articolato come segue:

- Nel primo capitolo è riportata una panoramica sulle principali tecnologie relative alla cattura dell'anidride carbonica e sui principi e aspetti critici che caratterizzano tale processo;
- nel secondo capitolo è presentato l'impianto di assorbimento della CO₂ e di rigenerazione dei solventi su cui è stata condotta l'attività sperimentale;
- nel terzo capitolo sono descritte le modifiche che sono state effettuate nel corso dell'anno per il raggiungimento dell'efficienza desiderata del 90%;
- nel quarto capitolo sono riportati i principali obiettivi dei test di assorbimento della CO₂ e di rigenerazione delle ammine, l'organizzazione della campagna sperimentale;
- nel quinto capitolo sono descritte le procedure operative adottate nel corso dei test e riportata l'analisi dei dati sperimentali ottenuti.
- nel sesto capitolo sono riportate le conclusioni sulle attività svolte e gli sviluppi e obiettivi futuri.

1 Generalità sulle tecnologie di cattura della CO₂

1.1 Le tecnologie di cattura della CO₂

Ad oggi, con riferimento alla produzione di energia elettrica da combustibili fossili, è possibile individuare differenti tecnologie utilizzate per la cattura dell’anidride carbonica. In particolare i tre approcci attualmente diffusi sono catalogabili in:

1. processi di cattura post-combustione;
2. processi di cattura pre-combustione;
3. processi di ossi-combustione.

Fatta eccezione per i processi di ossi-combustione, nei quali la CO₂ presente nella corrente viene separata per semplice condensazione del vapore presente, gli altri approcci considerati prevedono la cattura dell’anidride carbonica da un flusso gassoso costituito da specie non ossidate (approccio pre-combustione) o da specie ossidate (approccio post-combustione).

La Tabella 1 riporta le tipiche caratteristiche dei gas inviati al sistema di cattura dell’anidride carbonica, a seconda dell’approccio considerato, in termini di pressione e concentrazione di CO₂ presente.

Tabella 1. Caratteristiche dei gas da trattare nei diversi approcci di separazione

| | Post-Combustione | Pre-Combustione | Ossi-combustione |
|-------------------------------------|------------------|-----------------|------------------|
| Pressione operativa (bar) | ≈ 1 | 10-80 | ≈ 1 |
| CO₂ (% in volume) | 3-15% | 20-40% | 75-95% |

La cattura post-combustione può essere applicata nella separazione della CO₂ dai gas di combustione a pressione atmosferica provenienti sia dalla caldaia di impianti a polverino di carbone sia dagli impianti NGCC; i fumi trattati, provenienti dalla caldaia e dai sistemi di depurazione, sono pressoché a pressione atmosferica. La schematizzazione di un impianto con separazione post-combustione è riportata nella Figura 1.

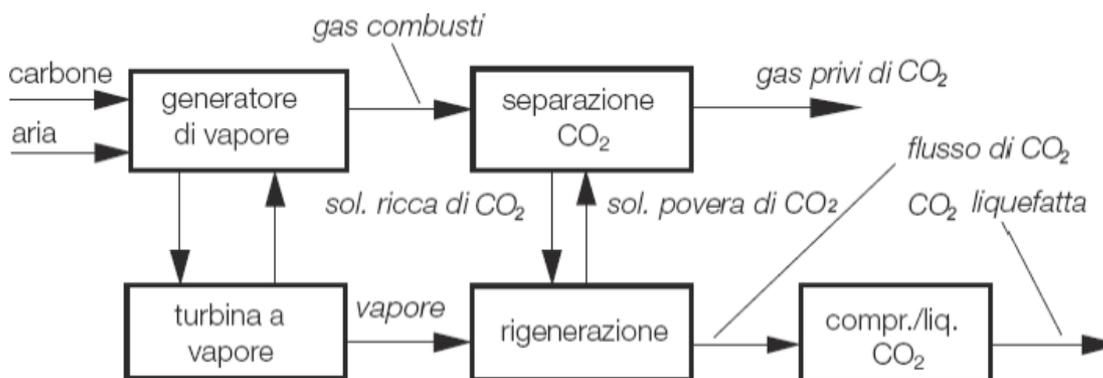


Figura 1. Schema concettuale di un impianto con separazione della CO₂ post-combustione [1]

Il processo di separazione della CO₂ dai gas combusti è un trattamento effettuato prima del rilascio dei fumi in atmosfera a bassa temperatura, e quindi a valle dei consueti processi per l’abbattimento degli inquinanti. Il contenuto di CO₂ nei fumi è relativamente modesto (pari tipicamente al 10-15% in volume) in quanto i gas combusti sono costituiti principalmente da azoto, introdotto con l’aria di combustione. Le tecnologie di separazione post-combustione dell’anidride carbonica sono adatte anche al retrofit di impianti esistenti.

La cattura in pre-combustione viene applicata in impianti di gassificazione e prevede il trattamento del syngas prima della combustione nel ciclo combinato: generalmente il syngas prodotto dal gassificatore

viene inviato ad un reattore di water-gas shift conversion (WGS) in cui il monossido di carbonio, reagendo con vapor d'acqua, dà luogo alla produzione di idrogeno e anidride carbonica. Si ottiene così una corrente gassosa costituita prevalentemente da H₂ e CO₂. La Figura 2 riporta la schematizzazione concettuale di una centrale termoelettrica con cattura della CO₂ pre-combustione.

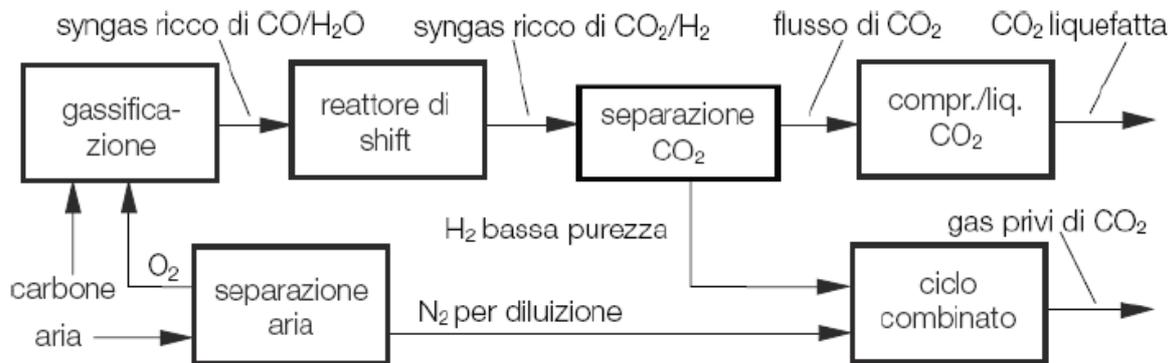


Figura 2. Schema concettuale di un impianto con separazione pre-combustione [1]

Il processo di pre-combustione è più complicato di quello post-combustione, ma permette di raggiungere concentrazioni di CO₂ più elevate e inoltre le elevate pressioni alle quali si opera consentono una separazione più efficiente. Questa tecnica consente inoltre la produzione di idrogeno.

Infine, il processo di ossi-combustione consiste nell'utilizzare come comburente l'ossigeno al posto dell'aria, eliminando in tal modo l'azoto presente nell'aria stessa e dando luogo a prodotti di combustione composti principalmente da CO₂ e H₂O, facilmente separabili mediante condensazione. Dopo la condensazione dell'acqua i prodotti di combustione, caratterizzati da una concentrazione di CO₂ intorno al 80-98% a seconda del combustibile utilizzato e delle condizioni operative del processo di combustione, possono essere ulteriormente purificati con la possibilità di ottenere CO₂ praticamente pura. Nella Figura 3 si riporta lo schema di un impianto che adotta l'approccio della ossi-combustione.

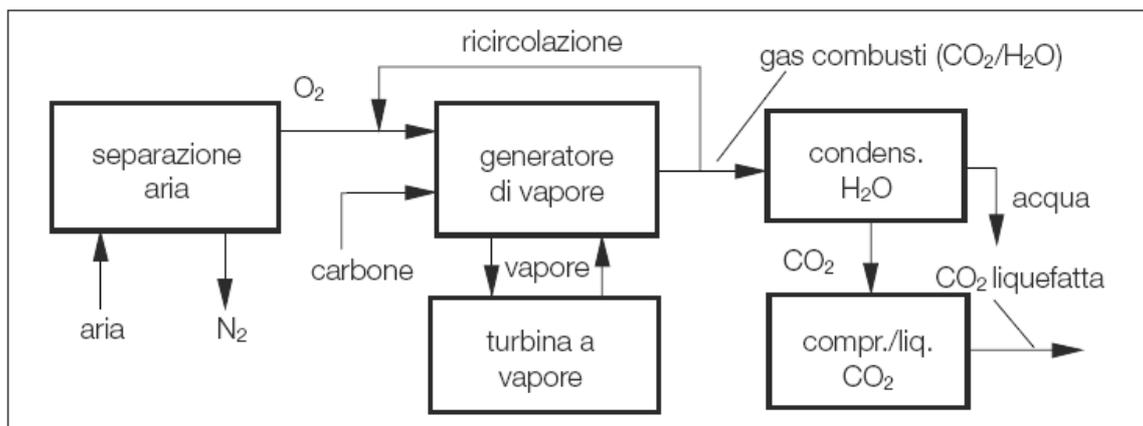


Figura 3. Schema concettuale di un impianto con ossi-combustione [1]

Come precedentemente detto, sono numerose le tecnologie che consentono una tale separazione. In particolare, quelle di maggiore interesse nelle applicazioni industriali sono:

1. cattura per assorbimento mediante solventi liquidi;
2. cattura per adsorbimento su sorbenti solidi, tra cui possono essere citati i processi PSA (Pressure Swing Adsorption) e TSA (Temperature Swing Adsorption);
3. separazione criogenica;
4. separazione a membrana.

I processi che appaiono più promettenti nel lungo termine sono quelli di separazione con membrane, attualmente in fase di sviluppo. Nel breve termine, invece, la soluzione più efficace ed economicamente accettabile per un'applicazione su larga scala è l'assorbimento mediante solventi liquidi di varia natura. Tali tecnologie di assorbimento, pur essendo già ben consolidate, necessitano di un ulteriore sviluppo al fine di migliorarne l'efficienza e di ridurre il fabbisogno energetico, soprattutto per la fase di rigenerazione del solvente. In base alla tipologia di interazione fra il solvente e l'anidride carbonica, si fa riferimento a processi di assorbimento di tipo fisico o di tipo chimico. La differenza tra le tipologie di processi riguarda principalmente il tipo di equilibrio che si instaura tra il solvente e l'anidride carbonica da rimuovere. In particolare, la scelta è fortemente condizionata dalla pressione parziale della CO_2 : per basse pressioni parziali della CO_2 , come nel caso dei fumi di combustione, si ricorre generalmente all'assorbimento chimico; nel caso invece di gas ad elevata pressione parziale di CO_2 , come nel caso del syngas, risulta più conveniente l'assorbimento fisico. La Figura 4 mostra qualitativamente la convenienza di un processo rispetto all'altro in funzione della pressione parziale di CO_2 nel gas da trattare.

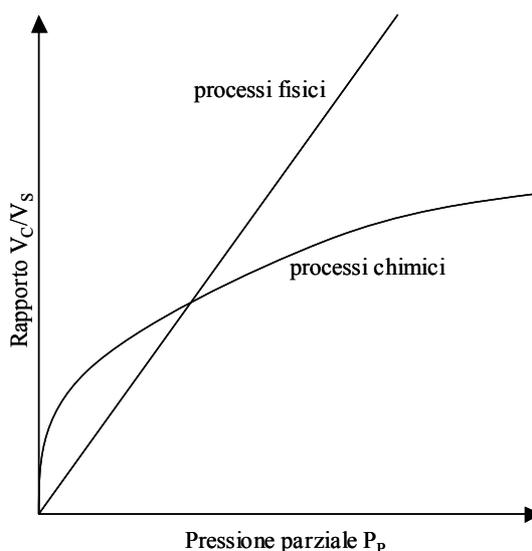


Figura 4. Equilibrio nei processi di assorbimento chimici e fisici

Come si può osservare in figura, per basse pressioni parziali di CO_2 , a parità di volume di solvente utilizzato, il volume di CO_2 rimossa risulta maggiore per i processi chimici piuttosto che per i processi fisici. Viceversa, per elevate pressioni parziali di CO_2 risulta più conveniente il processo di assorbimento fisico.

1.2 Separazione della CO_2 in post-combustione.

Negli impianti di combustione, la separazione dell'anidride carbonica viene fatta sui fumi (separazione post-combustione), a pressione praticamente atmosferica, a seguito di un opportuno trattamento per la rimozione dei composti inquinanti. Le alternative tecnologiche per una sezione di cattura post-combustione sono riportate in Figura 5.

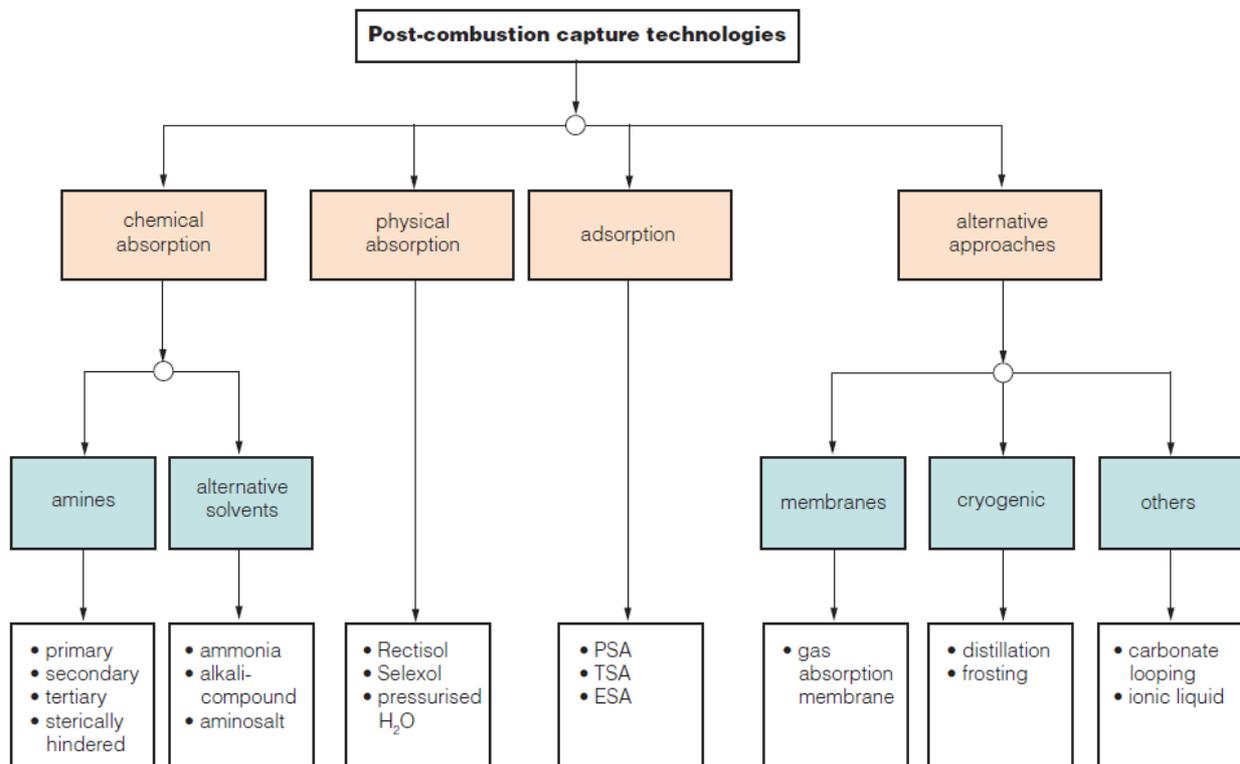


Figura 5. Alternative tecnologiche per la separazione in post-combustione [2]

La scelta della tecnologia dipende dalle caratteristiche dei fumi in termini di temperatura, pressione, concentrazione e portata, ma sono alcune di queste tecnologie possono essere considerate mature.

La tecnologia più diffusa per la separazione della CO₂ post-combustione è sicuramente l'assorbimento chimico con solventi a base di ammine ed in particolare con monoetanolamina (MEA). Tuttavia, questa tecnologia non è ancora matura per quanto riguarda gli impianti di grossa taglia per la produzione di energia elettrica (400-500 MW). Il consumo energetico per la rigenerazione dei solventi è di circa 50-80 kJ/mole di anidride carbonica. Questo perché la rigenerazione avviene a temperatura di circa 100-140°C e a pressioni basse generalmente inferiori a un barg. I processi industriali, ed in particolare le centrali termoelettriche producono gas di scarico a pressione atmosferica e con una pressione parziale dell'anidride carbonica bassa. È quindi di fondamentale importanza impiegare un solvente che richieda poca energia termica per la propria rigenerazione e che abbia inoltre una struttura molecolare stabile che non si degradi rapidamente nelle normali condizioni di esercizio.

L'utilizzo di altri solventi alcalini come l'ammoniaca, o soluzioni di carbonati, sono promettenti ma, poiché la loro applicazione richiederebbe modifiche supplementari degli impianti esistenti, attualmente sono considerati meno maturi.

Infine, altre tecnologie di separazione post-combustione, quali le membrane, le tecnologie di adsorbimento e i sistemi criogenici, appaiono promettenti ma attualmente richiedono ulteriori sviluppi.

1.3 Processi di cattura della CO₂: chemiassorbimento con soluzione acquosa di ammine

La tecnologia più utilizzata per la cattura della CO₂ prevede l'assorbimento chimico con solventi a base amminica. Nei paragrafi a seguire verranno brevemente riepilogati alcuni concetti riguardanti il processo di cattura della CO₂ e di rigenerazione del solvente, con particolare riferimento ad un solvente costituito da soluzione acquosa di monoetanolamina (MEA).

1.3.1 Il processo: cattura e rigenerazione del solvente

La tipica sezione di cattura della CO₂ per assorbimento chimico è illustrata nella Figura 6: il flusso gassoso generalmente caldo viene in primo luogo inviato a una soffiante al fine di compensare le perdite di carico del sistema e viene raffreddato fino a raggiungere la temperatura di processo, generalmente prossima a quella ambiente ed in particolare determinata dal solvente impiegato. In tali condizioni viene inviato alla colonna di assorbimento, dove dall'alto fluisce la soluzione solvente che investe in controcorrente i gas combustibili che risalgono dal basso.

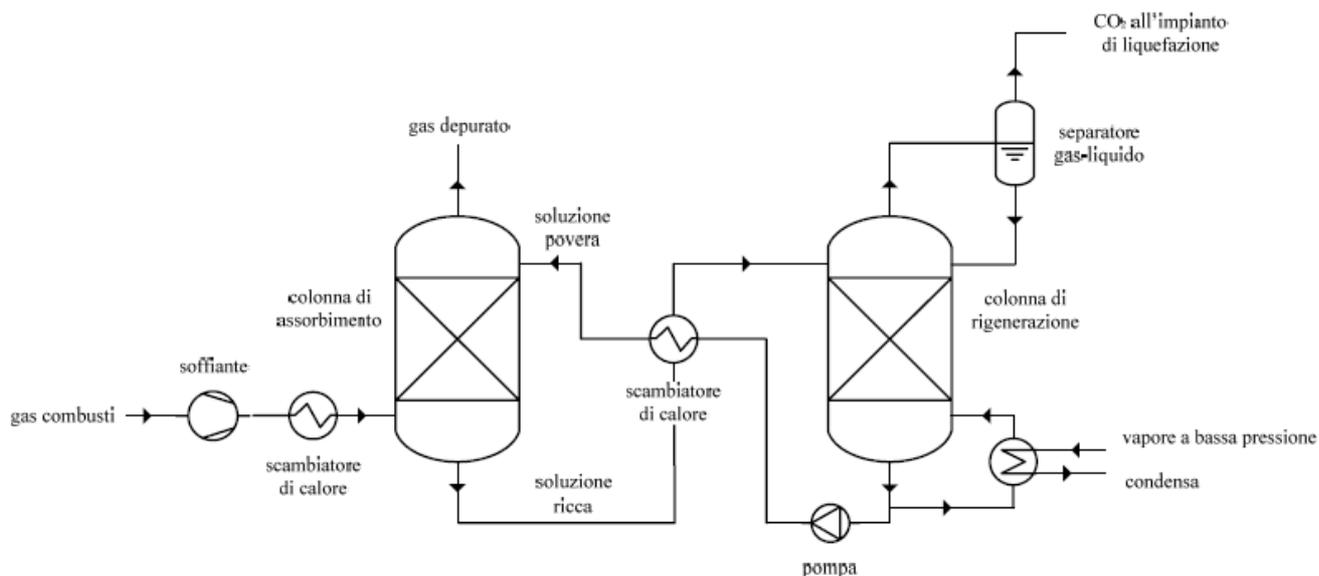


Figura 6. Schema concettuale di un processo di assorbimento chimico della CO₂ [3]

Nella colonna di assorbimento l'anidride carbonica assorbita nella fase liquida si lega chimicamente con il solvente impiegato mediante reazioni di neutralizzazione acido-base. A livello generale, il solvente ideale per la separazione della CO₂ dovrebbe presentare le seguenti caratteristiche:

1. elevata velocità di assorbimento e di desorbimento;
2. elevato limite di caricamento ($\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{solvente}}$);
3. bassa energia richiesta per la rigenerazione;
4. comportamento non corrosivo;
5. bassa tendenza alla degradazione nelle condizioni di lavoro;
6. bassa volatilità e buona stabilità;
7. basse tossicità e pericolosità.

La monoetanolammina (MEA), in diverse concentrazioni all'interno di una soluzione acquosa, rappresenta il solvente oggi maggiormente utilizzato, in particolare per i trattamenti a bassa pressione. La colonna di assorbimento opera tipicamente a pressione atmosferica mentre, nello specifico caso, la temperatura di esercizio è generalmente intorno ai 20-50 °C: tali temperature garantiscono l'instaurarsi di legami chimici tra la CO₂ e la MEA contenuta nella soluzione.

Il gas trattato, depurato della CO₂, fluisce dalla testa della colonna e può essere inviato al successivo trattamento. La soluzione esausta raccolta nel fondo della colonna, e contenente l'anidride carbonica assorbita, passa attraverso uno scambiatore di calore a recupero (attraversato in controcorrente da un fluido di processo) all'interno del quale si scalda fino a circa 90 °C assorbendo energia termica dalla soluzione rigenerata. Essa viene quindi inviata alla colonna di rigenerazione, nella quale il rilascio di CO₂ è ottenuto mediante lo stripping termico, ovvero rompendo, grazie all'apporto di calore, i legami chimici che si erano creati nella colonna di assorbimento. Il processo di stripping opera tipicamente a una temperatura

al reboiler dell'ordine di 120 °C. Tale temperatura è mantenuta generalmente utilizzando vapore a 0,23 MPa e a 150°C. La CO₂ fuoriesce dalla testa della colonna e viene inviata a un separatore e/o successivamente a una sezione di liquefazione per il successivo stoccaggio, come in un impianto dotato di sistemi Carbon Capture and Storage (CCS). L'efficienza del processo di rimozione della CO₂ mediante ammine è molto elevata e, nel caso della cattura post-combustione, è tipicamente compresa tra l'85% e il 95% della CO₂ contenuta nei fumi. Durante il funzionamento del sistema di assorbimento, è necessario introdurre periodicamente nuova soluzione assorbente. Tale make-up è necessario per compensare il decadimento della soluzione dovuto sia alle temperature di rigenerazione (degradazione termica) sia alla presenza, nelle correnti di combustione, di seppur piccole quantità di NO_x e SO_x, i quali reagiscono con le ammine in maniera pressoché permanente, ostacolando la rigenerazione [4]. Il principale aspetto critico è proprio il consumo energetico necessario per la rigenerazione delle ammine che, per un tipico sistema CCS operante l'assorbimento con MEA, costituisce più del 70% dei costi operativi ed equivale a circa 3 MJ/kgCO₂ desorbita (0,833 kWh/kgCO₂).

1.3.2 Aspetti critici del processo e considerazioni sui solventi impiegati

Il principale aspetto critico relativo ai processi di assorbimento chimico è dato dall'elevato consumo energetico necessario per la rigenerazione dei solventi. Le attività di ricerca in tale settore puntano pertanto principalmente al miglioramento di questo aspetto e, in generale, alla ricerca di solventi alternativi alla MEA. La Tabella 2 riporta un confronto tra le prestazioni della MEA e quelle di una serie di solventi a base amminica commerciali in termini di perdita di solvente, di costi e consumo di vapore necessario per la rigenerazione del solvente.

Tabella 2. Confronto fra solventi chimici a base di ammine [5]

| Brevetto | Solvente | Perdita di solvente (kg/t _{CO2}) | Costo (\$/kg) | Costo (\$/t _{CO2}) | Vapore utilizzato (t/t _{CO2}) |
|-------------------|------------------------------|--|---------------|------------------------------|---|
| - | MEA | 1-3 | 1,3 | 1,3-3,9 | 2,0 |
| KS-1 (MHI) | Ammine stericamente impedito | 0,35 | 5,0 | 1,75 | 1,5 |
| Econamine (Fluor) | MEA + inibitori | 1,6 | 1,53 | 2,45 | 2,3 |
| Praxair | Miscela di ammine | 0,5-1,5 | 2,0 | 1-3 | 1,3-1,5 |

La MEA, rispetto alle altre ammine commerciali, risulta meno costosa e presenta valori tipici di consumo di solvente compresi tra 1 e 3 kg per tonnellata di CO₂ rimossa. Utilizzando il solvente commerciale KS-1, costituito da un'ammina stericamente impedita, la perdita dell'ammina si riduce a 0,35 kg per tonnellata di CO₂.

L'utilizzo di altri solventi alcalini come l'ammoniaca o di soluzioni di carbonati appare piuttosto promettente in chiave futura; tuttavia, poiché la loro applicazione richiederebbe modifiche supplementari degli impianti esistenti, attualmente tali solventi sono considerati tecnologicamente meno maturi.

I solventi a base di MEA presentano, infatti, i seguenti limiti:

- La bassa capacità di caricamento;
- La incipiente degradazione del solvente legata alla presenza di SO₂, NO_x, HCl, HF e ossigeno;
- L'alta corrosività del solvente;
- L'elevato consumo energetico relativo alla rigenerazione del solvente.

Mentre i pregi dei solventi a base di ammoniaca sono:

- L'elevata capacità di caricamento;
- L'assenza di problematiche legate alla corrosione delle apparecchiature;
- La stabilità in condizioni operative;
- Il minore rapporto L/G richiesto;
- La capacità di trattare diverse tipologie di inquinanti contemporaneamente (ad esempio SO₂ e NO_x);
- La minore richiesta di energia per la sua rigenerazione rispetto ai solventi a base di MEA;

- Il minor costo rispetto ai solventi a base di ammine;
- La produzione di $L'NH_4HCO_3$, che può essere riutilizzato come fertilizzante.

Infine nella Tabella 3 sono riportati il fabbisogni energetici durante il processo di cattura della CO_2 per i solventi a base di MEA e a base di NH_3 .

Tabella 3. Confronto energetico fra processi di cattura di CO_2 con solventi a base di MEA e ammoniaca [6]

| | Processo di cattura della CO_2 che impiega la MEA (kJ/kg CO_2) | Processo di cattura della CO_2 che impiega la l'ammoniaca (kJ/kg CO_2) |
|-------------------------------------|--|--|
| Calore sensibile | 865 | 298 |
| Energia di reazione | 1,920 | 644 |
| Energia per la rigenerazione | 1,430 | 205 |
| Energia totale | 4,215 | 1,147 |

Oltre alle problematiche di carattere energetico sopra riportate, esistono problemi operativi legati alla formazione di composti corrosivi, alla formazione di schiume e alla degradazione del solvente. I fenomeni corrosivi sono innanzitutto correlati alla presenza di CO_2 che, in ambiente umido, sviluppa ioni carbonato che provocano l'ossidazione del ferro contenuto nei materiali. Inoltre la CO_2 , disciolta nella soluzione sotto forma di carbammato, altera la conducibilità del solvente dando luogo a ulteriori fenomeni corrosivi. Per limitare tale fenomeno è necessario ridurre la concentrazione di CO_2 in soluzione e moderare le temperature del processo di cattura. Infine, anche i prodotti derivanti dalla degradazione delle ammine possono comportare problemi di corrosione. La schiuma può essere generata da una grande varietà di sostanze estranee e in particolare, per un impianto alimentato a carbone, dal particolato presente nella corrente da trattare. La degradazione del solvente è anche causata, come già accennato, dalla reazione delle ammine con SO_x e NO_x (composti presenti nelle correnti di gas combusti), che può dar luogo alla formazione di sali stabili che non sono rigenerabili nella colonna di stripping, e dalla presenza di ossigeno che facilita le reazioni degradative di ossidazione delle ammine, reazioni che producono ammoniaca e sono catalizzate dal ferro. Infine, le ammine possono dar vita a reazioni irreversibili con la CO_2 , con formazione di composti diversi dai carbammati che non possono essere riconvertiti termicamente nella colonna di rigenerazione. Tipicamente, il maggior contributo alla degradazione del solvente è dato dalla presenza di ossigeno nel gas. Per minimizzare tali problemi (oltre a quelli legati alla corrosione dei materiali) le ammine vengono impiegate a bassa concentrazione in soluzione acquosa, spesso con l'introduzione di opportuni additivi. La concentrazione massima di MEA normalmente utilizzata è pari al 30% in peso [1]. Aumenti di tale concentrazione possono favorire la capacità di assorbimento e ridurre le portate di ricircolo del solvente, e quindi i costi operativi dell'impianto; d'altra parte tale aumento di concentrazione favorisce i problemi suddetti e quindi implica maggiori quantitativi richiesti di make up. Tipicamente, un aumento della concentrazione di MEA dal 18 al 30% (in peso) porta a un aumento dell'efficienza di rimozione della CO_2 dal 91 al 96%, ma un ulteriore aumento di concentrazione, sino al 54%, consente di raggiungere solo efficienze di rimozione del 98%. Pertanto, considerati i problemi che ne derivano, il miglioramento delle prestazioni non è tale da giustificare l'impiego di soluzioni più concentrate del 30% in peso [4].

2 L'impianto pilota Sotacarbo

2.1 *Impianto pilota di gassificazione e trattamento syngas*

L'impianto pilota Sotacarbo comprende;

- una sezione di gassificazione;
- una linea di trattamento a freddo del syngas dedicata alla produzione di energia elettrica;
- una linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno.

La sezione di gassificazione è costituita da un reattore a letto fisso up-draft comprendente un sistema di riscaldamento e adduzione degli agenti gassificanti (aria e vapore), un sistema di caricamento del combustibile, un sistema di accensione costituito da irradiator ceramici ad infrarossi e un sistema di scarico ceneri allo stato secco.

Il syngas grezzo prodotto dal gassificatore viene depurato preliminarmente in un sistema integrato con tre differenti componenti disposti in serie: una torre di lavaggio, una colonna impaccata preposta alla desolforazione a freddo ed un precipitatore elettrostatico ad umido.

Nella torre di lavaggio (scrubber) avviene il raffreddamento del syngas e la prima rimozione di polveri e del tar in esso presenti. Lo stadio di desolforazione a freddo, impiegante generalmente una soluzione acquosa di NaOH, opera una grossolana separazione di H₂S e COS consentendo l'impiego di combustibili con un elevato contenuto di zolfo, desolforazione che viene poi completata da altri sistemi installati sulle linee a valle. Il precipitatore elettrostatico opera la rimozione delle polveri più sottili e del tar residui.

A valle del precipitatore elettrostatico, il syngas può essere inviato completamente al secondo stadio di desolforazione a freddo, costituito da una colonna a riempimento in cui viene utilizzata una miscela di soda e ipoclorito di sodio in soluzione acquosa e, successivamente, a un motore a combustione interna per la produzione di energia elettrica.

A seconda degli specifici obiettivi di ciascun test sperimentale, una porzione del syngas prodotto, pari a circa 20-25 Nm³/h, può essere inviata a una linea di trattamento a caldo del syngas per produzione di idrogeno. In questa linea il gas è compresso (per vincere le perdite di carico delle apparecchiature a valle), riscaldato (fino a circa 350-400 °C) e inviato a un sistema di desolforazione a caldo, costituita da due reattori in configurazione lead-leg, riempiti con un sorbente a base di ZnO e successivamente a un sistema di arricchimento in H₂ (CO-Shift) e cattura della CO₂, i cui componenti possono essere eserciti in maniera integrata o separatamente. L'ultimo trattamento prevede che il gas venga inviato all'unità di purificazione dell'idrogeno costituita da un sistema PSA.

Recentemente l'impianto è stato dotato di un'unità di rigenerazione dei solventi, concepita per effettuare la rigenerazione di una soluzione di ammine esausta tramite una colonna di stripping, e di una nuova colonna a riempimento come sezione di assorbimento della CO₂.

2.2 *Sezione di cattura della CO₂*

Durante la campagna sperimentale oggetto del presente rapporto, sono state condotte prove di assorbimento con soluzione acquosa di MEA 5M, di DEA 5M e di MDEA 5M, nella sezione di cattura della CO₂, utilizzando una colonna di assorbimento a riempimento.

All'interno di essa la separazione della CO₂ dal syngas avviene mediante assorbimento chimico con soluzione acquosa di ammine ad una temperatura di circa 30°C e pressione atmosferica.

L'assorbitore, installato durante la precedente annualità, consiste in una colonna cilindrica in acciaio inossidabile (AISI 316) caratterizzata da un'altezza totale di circa 3,5 metri ed un diametro interno di 107 mm.

La colonna di assorbimento ed i componenti ad essa correlati sono progettati per operare fino a 0,49 barg, (con predisposizione per operare fino a 20 barg), con portata totale di 25kg/h di gas e 100 kg/h di solvente. Attraverso un diffusore il gas da trattare è iniettato all'interno della colonna, dove reagisce incontrando in controcorrente il solvente amminico. Al fine di garantire un'elevata superficie di contatto gas-liquido la

colonna è stata realizzata in 2 sezioni di riempimento, con packing costituito da anelli Raschig (\varnothing_e 12 mm) per un'altezza totale del riempimento di 1200 mm.
Per l'esecuzione della colonna è stata scelta una lega di acciaio inox austenitico AISI 316, caratterizzato da presenza in analisi di 2÷2,5% di Molibdeno e quindi da ottima resistenza alla corrosione anche in ambienti acidi.

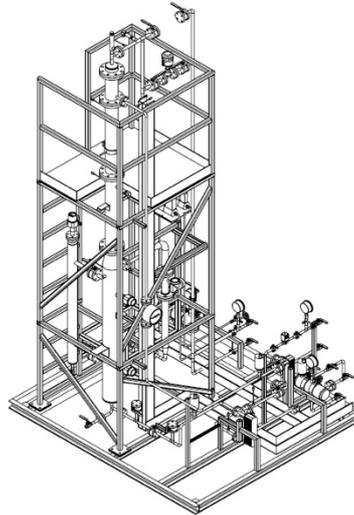


Figura 7. Rappresentazione grafica della sezione di assorbimento installata durante la scorsa annualità.

Prima di entrare nella colonna, la soluzione amminica viene fatta passare attraverso degli scambiatori di calore allo scopo di controllare il processo nelle differenti condizioni operative, garantendo un adeguato preriscaldamento del solvente più carico e raffreddamento di quello più povero. A valle dello scambio di calore, la soluzione amminica viene quindi distribuita alla sezione superiore della colonna attraverso un apposito distributore in modo da bagnare uniformemente il riempimento.

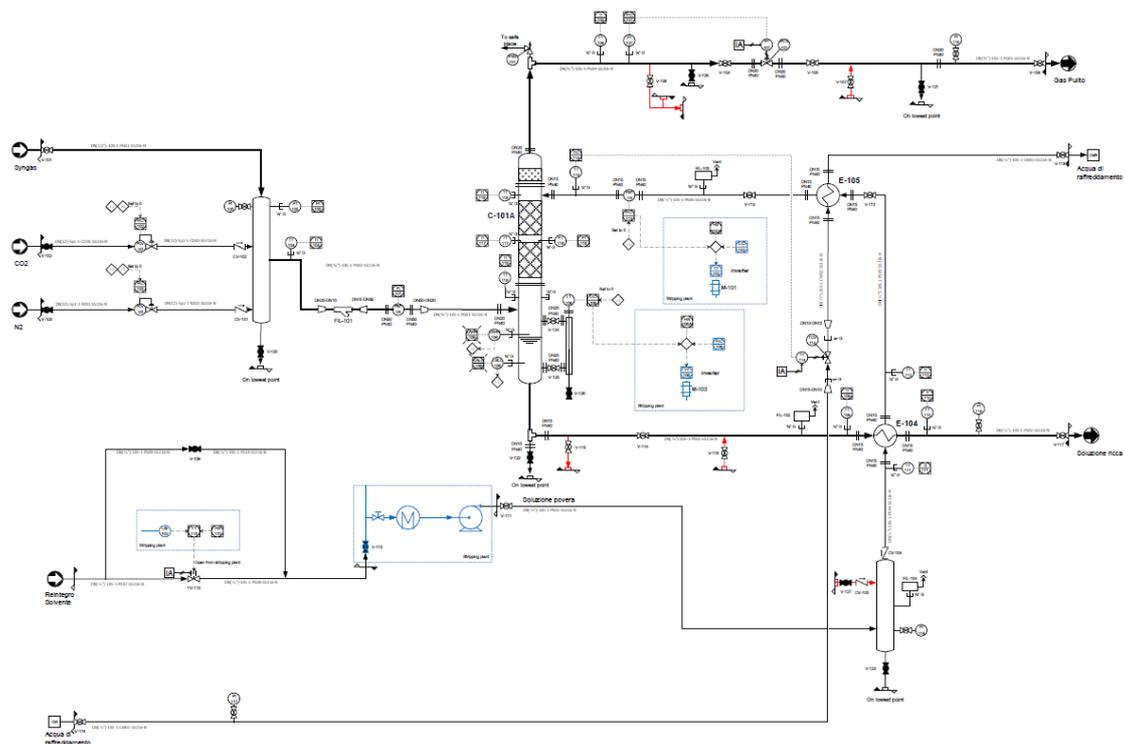


Figura 8. Sezione di assorbimento e sua integrazione con la sezione di rigenerazione delle ammine.

2.3 Sezione di rigenerazione del solvente di cattura

La rigenerazione dell'ammina consente di abbattere sia i costi relativi alle prove di separazione della CO₂, sia quelli di approvvigionamento delle soluzioni assorbenti che quelli di smaltimento delle soluzioni esauste. L'unità di rigenerazione delle ammine è in grado di rigenerare sia in continuo sia in batch le soluzioni amminiche provenienti dalle varie sezioni di abbattimento della CO₂.

L'unità è stata concepita per effettuare la rigenerazione di una soluzione di ammine carica di CO₂ tramite una colonna di stripping che utilizza, come desorbente, la soluzione da rigenerare. In Figura 9 si riporta lo schema semplificato del sistema di rigenerazione.

La soluzione di ammina carica di CO₂, dopo esser stata parzialmente vaporizzata in un ribollitore, viene re-immessa nella colonna stessa mentre la soluzione da trattare, proveniente da un serbatoio di accumulo, viene inviata alla colonna tramite una pompa (P-103) di tipo alternativo a pistone (pressione massima pari a 0,6 barg).

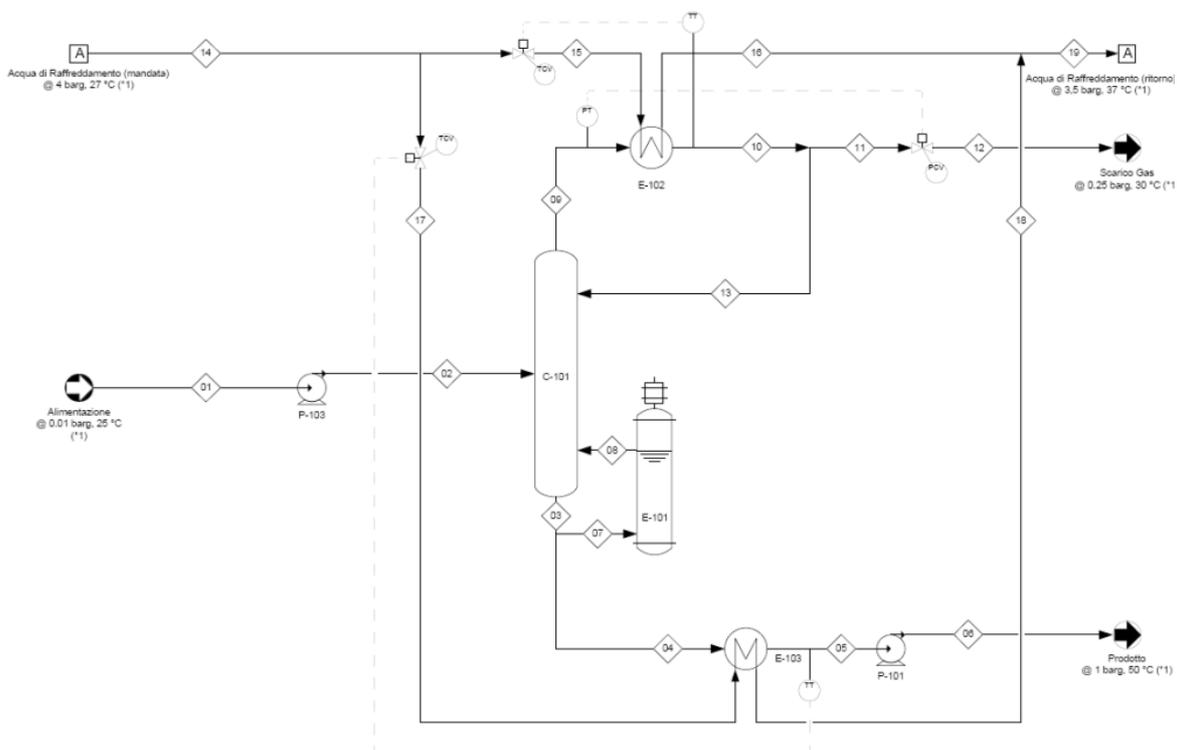


Figura 9. Schema semplificato del sistema di rigenerazione delle ammine

La colonna di stripping, realizzata in AISI 316, ha un'altezza pari a 4000 mm ed un diametro esterno di 168 mm. È dotata al suo interno di un riempimento, la cui altezza totale è pari a 1200 mm, composto da anelli realizzati in AISI 316. Tale riempimento ha lo scopo di massimizzare la superficie di contatto tra le due fasi (liquido e gas) favorendo la separazione della CO₂ disciolta e riducendo al minimo le perdite di carico per la corrente gassosa che sale. Sul fondo della colonna è posizionato il ribollitore elettrico (E-101) costituito da un riscaldatore a resistenza di tipo corazzato la cui potenza è pari 14,5 kW e che fornisce alla colonna il calore necessario per il suo funzionamento. La pompa P-101, analoga alla pompa di alimentazione (P-103), invia la soluzione rigenerata ad un secondo serbatoio di accumulo.

In testa alla colonna è collocato il condensatore a piastre (E-102), realizzato in AISI 316, che ha la funzione di condensare i vapori della soluzione presenti nel gas in uscita dalla parte alta della colonna. Tali vapori, una volta condensati, vengono raccolti in una guardia idraulica e il rinvio in colonna, che avviene per caduta, è comandato dal livello di liquido presente nella guardia idraulica. Il gas, in uscita dall'unità di rigenerazione, che a questo punto è formato essenzialmente da CO₂ e vapor d'acqua, viene scaricato attraverso la valvola di controllo della pressione posta in testa alla colonna. Il condensatore utilizza per il

raffreddamento acqua demineralizzata la cui temperatura è pari a 25-30 °C e, durante il processo, subisce un incremento di temperatura pari a circa 10 °C. La colonna C-101 ed il drum D-101 sono dotati di controlli di livello; un loop di controllo della temperatura comanda il riscaldatore elettrico E-101, mentre un loop di controllo della pressione gestisce la pressione di lavoro della colonna. Durante la rigenerazione un importante parametro per valutare le prestazioni del processo è rappresentato dall'energia consumata per kg di CO₂ desorbita; al fine di misurare tale parametro sono stati posti due contatori elettrici per misurare rispettivamente:

- l'energia elettrica totale consumata dal sistema di rigenerazione;
- l'energia elettrica consumata dal sistema di preriscaldamento dell'ammina in alimentazione al sistema di rigenerazione.

I due contatori digitali misurano l'energia necessaria al sistema di rigenerazione e sono azzerabili ad ogni avviamento.

3 Modifiche all'impianto pilota

Nel corso dell'anno l'impianto di assorbimento/rigenerazione ha subito importanti variazioni rispetto alla configurazione originale, atte ad incrementare l'efficienza di assorbimento e ottimizzare il funzionamento dell'impianto. Riportiamo di seguito lo schema dell'impianto integrato di assorbimento CO₂ - rigenerazione solventi:

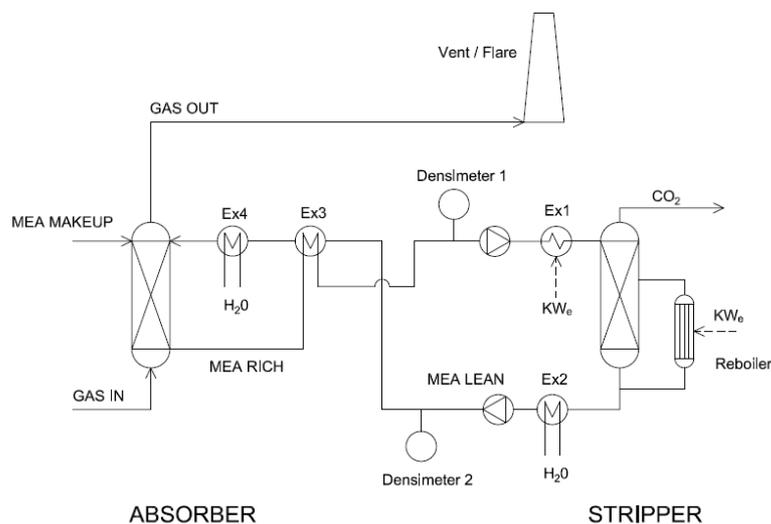


Figura 10. Schema della configurazione impiantistica all'inizio della campagna sperimentale.

3.1 Interfacciamento con il Sistema di Regolazione e Controllo

Al fine di gestire e regolare il processo, al contempo monitorando e registrando i parametri principali (temperature, portate, pressioni e livelli), il sistema di assorbimento è stato interfacciato al preesistente Sistema di Regolazione e Controllo, sul quale è possibile intervenire attraverso una nuova pagina grafica. Si riporta di seguito un'immagine della pagina grafica dedicata alla colonna di assorbimento CO₂.

Figura 11. Pagina grafica del Sistema di Regolazione e Controllo per la gestione del processo di assorbimento.

3.2 Sostituzione corpi di riempimento

I corpi di riempimento hanno principalmente la funzione di aumentare lo scambio di materia tra liquido e gas; questo viene realizzato presentando una significativa superficie di bagnamento sulla quale possa scivolare per gravità il liquido e mantenendo una buona sezione libera della colonna per il passaggio del gas che dovrà salire lambendo il liquido in discesa.

La configurazione iniziale prevedeva un'altezza del riempimento di 1200 mm suddivisa in due sezioni. Il riempimento (di tipo alla rinfusa) era composto da anelli Raschig (\varnothing_e 12 mm) in AISI316, un tipo di riempimento estesamente utilizzato.

A seguito del primo test sperimentale del 9 Marzo 2017, allo scopo di incrementare l'efficienza di cattura, i corpi di riempimento originali sono stati sostituiti con Selle di Berl ceramiche da 6 mm. Queste, a differenza degli anelli Raschig, presentano solo superficie esterna e quindi, in generale, più attiva di quella interna, spesso poco bagnata o addirittura contenente sacche di liquido non rinnovato.

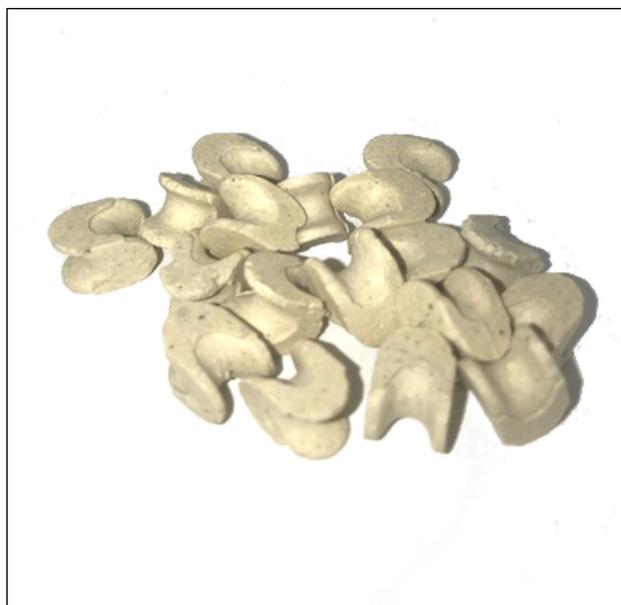


Figura 12. Anelli di Raschig (a sinistra) e Selle di Berl (a destra) utilizzati nelle due configurazioni di impianto.

3.3 Modifica altezza della colonna

A seguito del test effettuato in data 6 Aprile 2017 vista la bassa efficienza di assorbimento della CO₂, allo scopo di aumentare ulteriormente l'efficienza di assorbimento del sistema, si è deciso di effettuare un aumento dell'altezza della colonna a riempimento.

L'assorbitore, una colonna cilindrica in acciaio inossidabile (AISI 316) originariamente caratterizzata da un'altezza globale di 3920 mm e un'altezza totale del riempimento di 1300 mm (suddiviso su due sezioni), è stato modificato con l'inserzione di ulteriori 3 sezioni da 800 mm ognuna (e altezza di ogni singola sezione di riempimento pari a 650 mm). A modifiche eseguite l'altezza complessiva della colonna risulta pari a 6320 mm. Successivamente al test del 5 Maggio 2017, si è proceduto a integrare la colonna con i corpi di riempimento della stessa tipologia già utilizzata per le sezioni inferiori, arrivando ad ottenere un'altezza globale del riempimento di 3250 mm suddivisa in 5 sezioni. Riportiamo di seguito delle immagini che mostrano la modifica descritta:

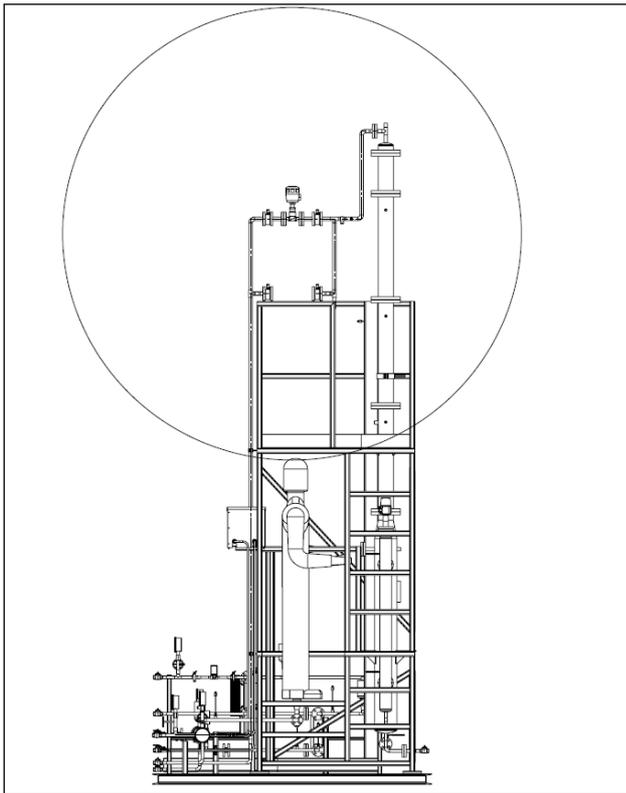


Figura 13. Rappresentazione grafica e foto della sezione di assorbimento dopo i lavori di allungamento della colonna.

3.4 Modifiche al circuito

Successivamente al test del 4 Maggio 2017 si è realizzata un'ulteriore modifica, atta alla rimozione dell'economizzatore (Ex3 in figura 10) agente tra i flussi di solvente in ingresso e uscita dalla colonna di assorbimento, riconosciuto come dispositivo in ridondanza in quanto lo scambio termico richiesto era già garantito dallo scambiatore denominato Ex3 in figura 14.

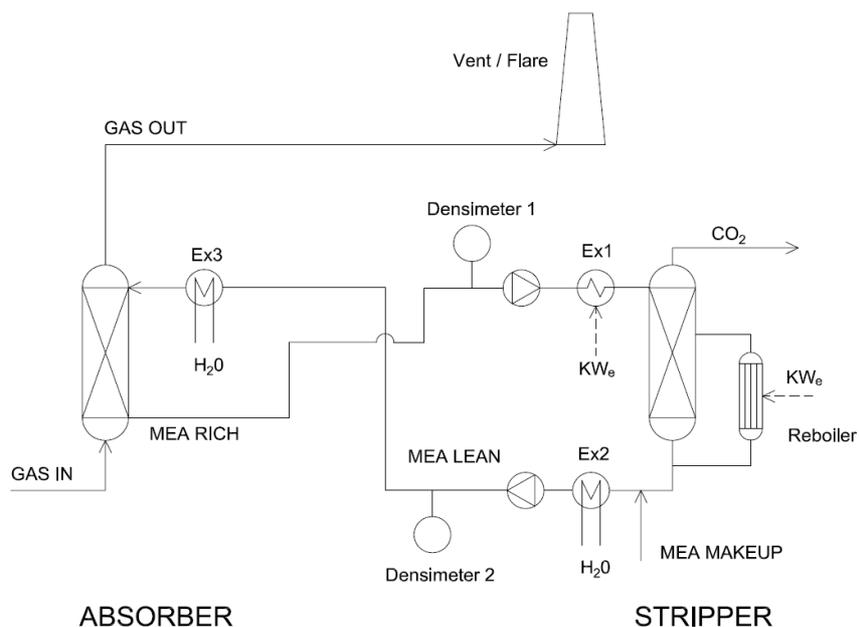


Figura 14. Schema dell'impianto dopo la rimozione dello scambiatore di calore.

La prova sperimentale del 13 Luglio 2017 ha permesso di verificare la presenza di importanti trascinalenti di solvente nel flusso di gas trattato in uscita dalla colonna; si è dunque proceduto a realizzare un'ulteriore modifica sul circuito idraulico che ha comportato l'installazione di uno scambiatore di calore sulla linea di uscita del gas dalla colonna di assorbimento e di un polmone allo scopo di favorire raccolta e il rinvio del solvente trascinato dal flusso gassoso.

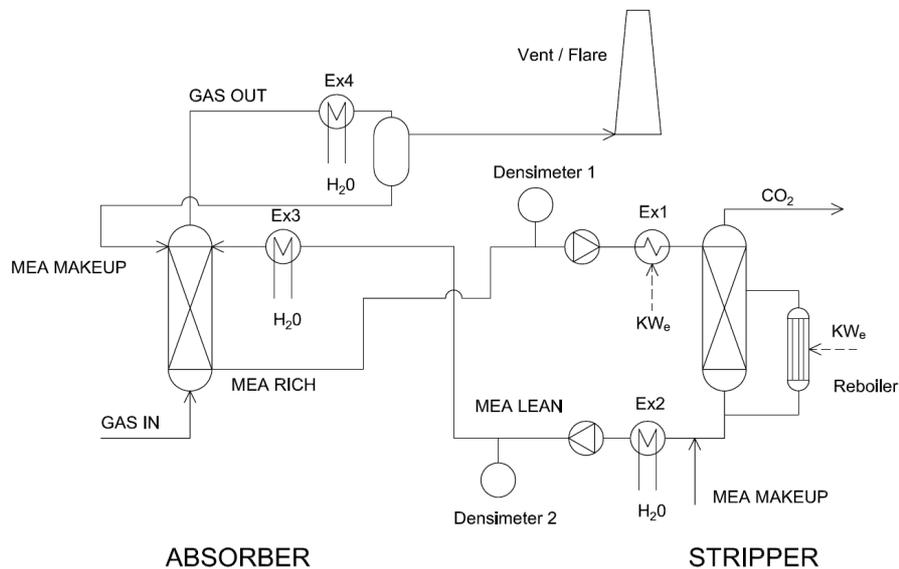


Figura 15. Schema dell'impianto l'installazione dello scambiatore di calore in testa alla colonna di assorbimento.

4 Test sperimentali

4.1 Definizione della campagna sperimentale

Nell'ambito del presente progetto di ricerca sono stati eseguiti 8 test sperimentali, sette dei quali hanno riguardato la cattura della CO₂ in post-combustione sull'impianto Pilota. Di questi, cinque hanno sperimentato l'assorbimento e rigenerazione con ammine primarie (monoetanolammina MEA 5M) con fumi di combustione simulati da bombole, uno l'assorbimento e rigenerazione con ammine secondarie (dietanolammina DEA 5M) e uno l'assorbimento e rigenerazione con ammine terziarie (metildietanolammina MDEA 5M). È inoltre stato eseguito un test sulla cattura della CO₂ in pre-combustione, con assorbimento e rigenerazione con ammine primarie (monoetanolammina MEA 5M) e syngas simulato da bombole.

Ammine primarie: Monoetanolammina (MEA) HOCH₂CH₂-NH₂
 Ammine secondarie: Dietanolammina (DEA) HOCH₂CH₂-NH-CH₂CH₂OH
 Ammine terziarie: Metildietanolammina (MDEA)HOCH₂CH₂-N(CH₃)-CH₂CH₂OH

Le sezioni di assorbimento CO₂ e rigenerazione solvente esausto sono state esercitate a ciclo chiuso. Si riporta di seguito, in Tabella 4, un riassunto dei test eseguiti.

Tabella 4. Organizzazione dei test sperimentali (2017)

| Data | Obiettivo principale | Solvente | Durata (ore) |
|------------|---|----------|--------------|
| 09/03/2017 | Cattura CO ₂ su mix gas da bombole 15% CO ₂ 85% N ₂ e rigenerazione solvente (post-comb) | MEA 5M | 16 |
| 06/04/2017 | Cattura CO ₂ su mix gas da bombole 15% CO ₂ 85% N ₂ e rigenerazione solvente (post-comb) | MEA 5M | 16 |
| 04/05/2017 | Cattura CO ₂ su mix gas da bombole 15% CO ₂ 85% N ₂ e rigenerazione solvente (post-comb) | MEA 5M | 16 |
| 12/07/2017 | Cattura CO ₂ su mix gas da bombole 15% CO ₂ 85% N ₂ e rigenerazione solvente (post-comb) | MEA 5M | 12 |
| 13/07/2017 | Cattura CO ₂ su mix gas da bombole 15% CO ₂ 85% N ₂ e rigenerazione solvente (post-comb) | MDEA 5M | 12 |
| 07/09/2017 | Cattura CO ₂ su mix gas da bombole 15% CO ₂ 85% N ₂ e rigenerazione solvente (post-comb) | MEA 5M | 12 |
| 21/09/2017 | Cattura CO ₂ su mix gas da bombole 25% CO ₂ 75% N ₂ e rigenerazione solvente (pre-comb) | MEA 5M | 12 |
| 28/09/2017 | Cattura CO ₂ su mix gas da bombole 15% CO ₂ 85% N ₂ e rigenerazione solvente (post-comb) | DEA 5M | 12 |
| | Totale ore di sperimentazione | | 108 |

4.2 Obiettivo della sperimentazione

Le prove sperimentali eseguite sono state programmate al fine di raggiungere i seguenti obiettivi principali:

- valutazione dell'efficienza di assorbimento CO₂;
- valutazione delle prestazioni dei singoli componenti costituenti la sezione di cattura CO₂ e della sezione di rigenerazione del solvente esausto;
- valutazione delle prestazioni del processo complessivo assorbimento-rigenerazione.

5 Risultati dei test sperimentali sull'impianto Pilota

Nel presente capitolo vengono riportati i principali risultati dei test di separazione della CO₂ in post-combustione simulati mediante gas da bombole; sono stati inoltre condotti test sulla sezione di rigenerazione utilizzando come solventi monoetanolamina (MEA 5M), metildietanolamina (MDEA 5M) e dietanolamina (DEA 5M). Le sezioni di assorbimento e di desorbimento sono state esercitate a ciclo chiuso in continuo.

5.1 Risultati dei test sperimentali sulla separazione della CO₂ con l'utilizzo di MEA 5M.

Come già descritto, sulla separazione della CO₂ in post-combustione, sono stati effettuati 6 test sperimentali previo utilizzo di una miscela di gas da bombole e solvente MEA 5M. Due ulteriori test hanno visto l'utilizzo di solventi alternativi: MDEA 5M e DEA 5M.

5.1.1 Test sperimentale del 09 Marzo 2017

Nel corso del test effettuato il 09/03/2017 il sistema di assorbimento della CO₂ utilizzato è stata la colonna a riempimento realizzata durante la precedente annualità, collegata alla colonna di rigenerazione in maniera diretta, senza serbatoi di accumulo del solvente, al fine di:

- valutare il funzionamento in continuo del sistema assorbimento/rigenerazione utilizzando monoetanolamina 5M e con un gas mix di anidride carbonica (CO₂) e azoto (N₂) tale da simulare fumi da combustione;
- valutare il funzionamento della nuova unità di assorbimento della CO₂ (colonna a riempimento) realizzata nella precedente annualità CERSE;
- valutare la densità (compensata rispetto alla temperatura), la viscosità, il pH e il caricamento della soluzione nel ciclo assorbimento/rigenerazione;
- confrontare i valori di densità misurati tramite densimetri in linea compensati in temperatura (DT001 e DT002) e quelli misurati dal densimetro da laboratorio (DENSITY MATER DMA35);
- valutare il degradamento dell'ammina nel tempo.

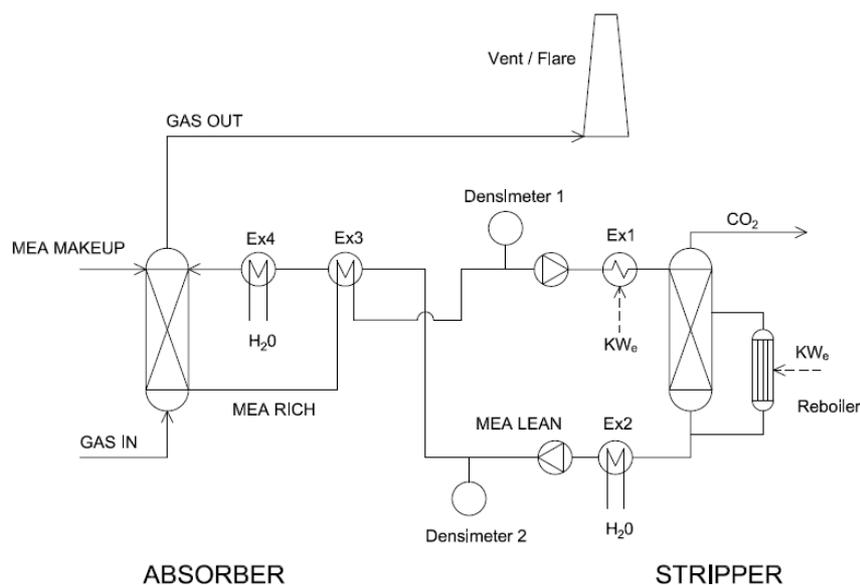


Figura 16. Schema semplificato del sistema di assorbimento-rigenerazione utilizzato durante il test del 09/03/2017

La durata della prova è stata di 16 ore.

Sezione di assorbimento

Le caratteristiche in termini di portate (di syngas e solvente) e concentrazioni della sezione di assorbimento nel corso del test sperimentale sono riportate in Tabella 5.

Tabella 5. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂ (Test del 24/03/2016)

| | |
|---|-----------------------|
| Portata di miscela CO ₂ - N ₂ | 22 kg/h |
| Portata ammina sezione di assorbimento | 85 dm ³ /h |
| Portata ammina rigenerata | 85 dm ³ /h |
| Concentrazione CO ₂ | 15% vol. |
| Rapporto L/G | 3,86 |

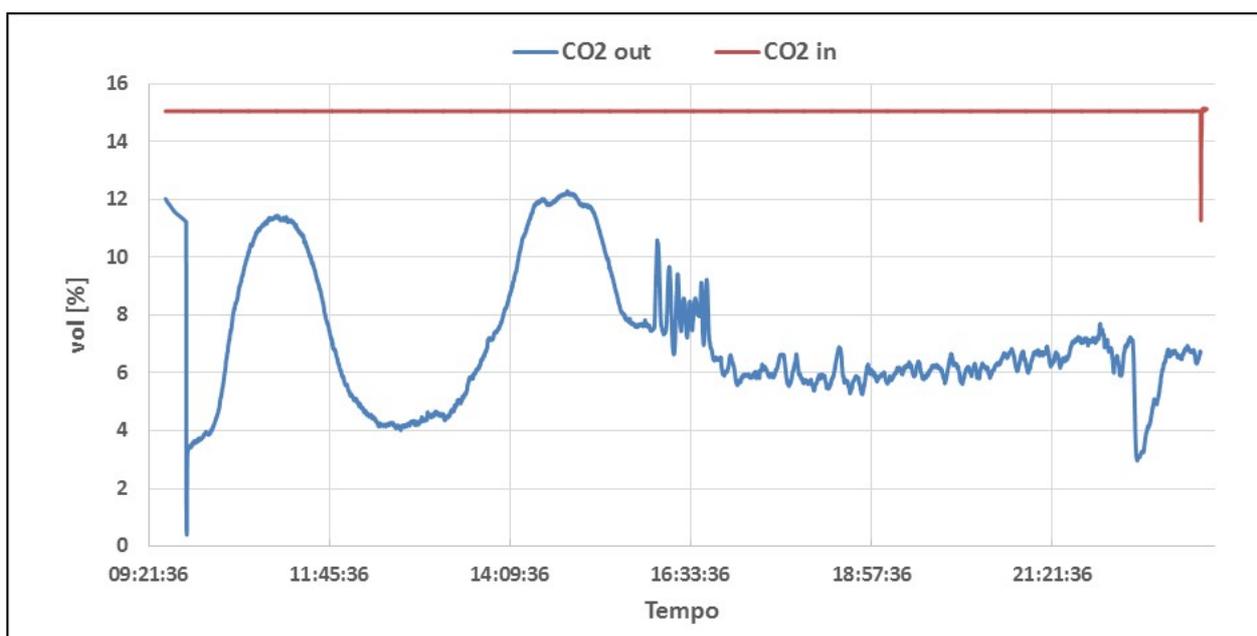


Figura 17. Sezione di cattura: concentrazione di CO₂ (Test del 09/03/2017)

Il grafico in Figura 17 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso al sistema e in uscita dallo stadio di assorbimento; dopo la prima metà del test, dove si è verificata un'efficienza di rimozione altalenante, le concentrazioni si sono stabilizzate. L'efficienza di abbattimento si è mantenuta su valori medi del 52,3%.

Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle condizioni di processo riportate in Tabella 6.

Tabella 6. Set-point dei principali parametri di processo (Test del 09/03/2017)

| | |
|--|-----------------------|
| Set point livello liquido in colonna | 155 (mm) |
| Temperatura set-point ribollitore | 120-122° |
| Temperatura preriscaldamento ammina | 80°C |
| Set point temperatura di sicurezza ribollitore | 150°C |
| Temperatura in ingresso al condensatore di testa | 105-119°C |
| Set point temperatura controllo prodotto | 30°C |
| Set point temperatura di sicurezza | 90°C |
| Set point temperatura controllo scarico gas | 30°C |
| Set point portata controllo alimentazione | 85 dm ³ /h |
| Set point pressione in colonna | 750-500-300 mbar |

Gli andamenti del livello delle ammine e delle pressioni, e quello relativo alla temperatura nel ribollitore sono riportate nelle figure 18, 19 e 20.

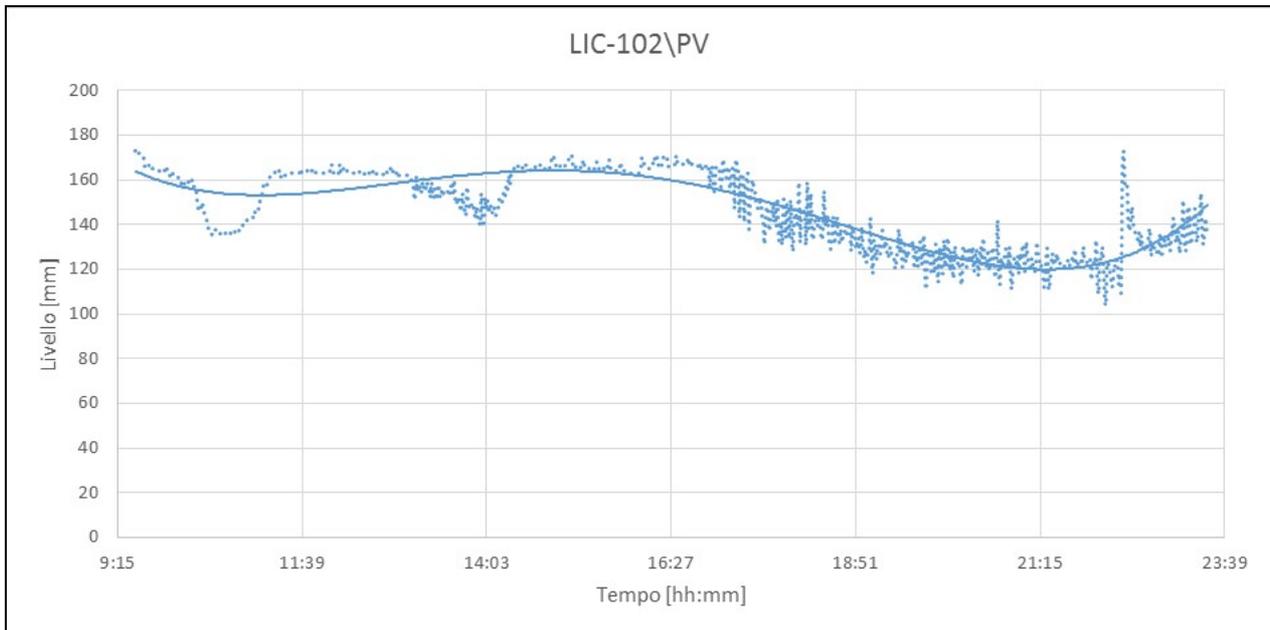


Figura 18. Livello delle ammine e linea di tendenza nella colonna di rigenerazione (Test del 09/03/2017).

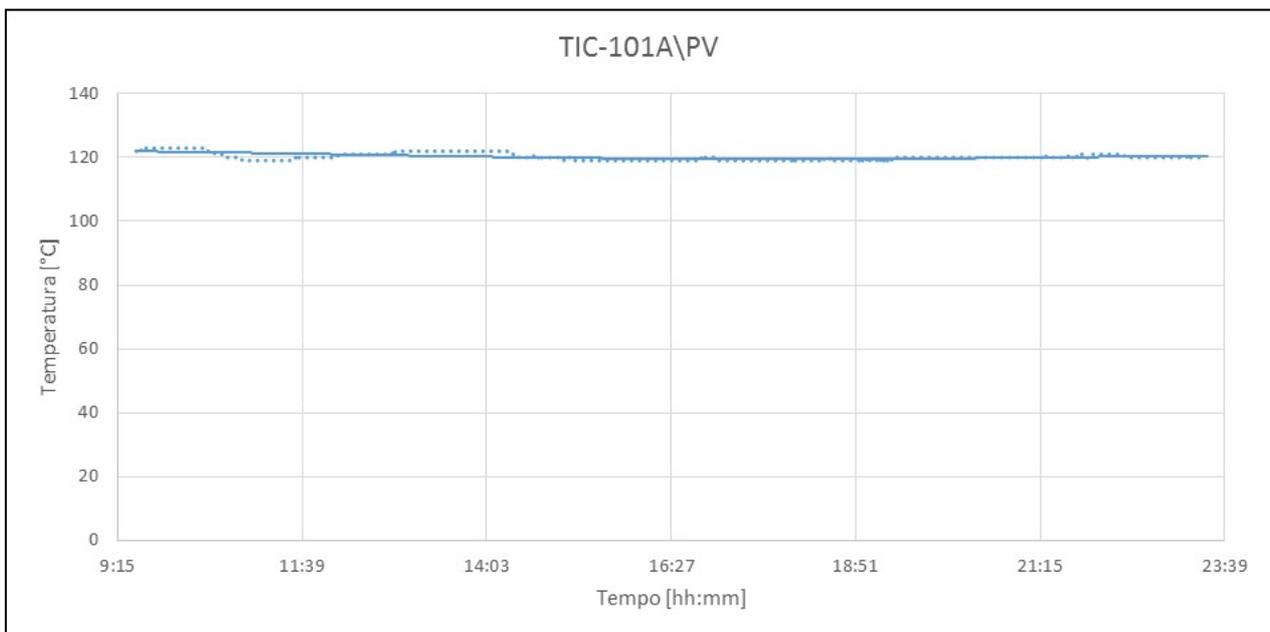


Figura 19. Temperatura e linea di tendenza nel ribollitore (Test del 09/03/2017).

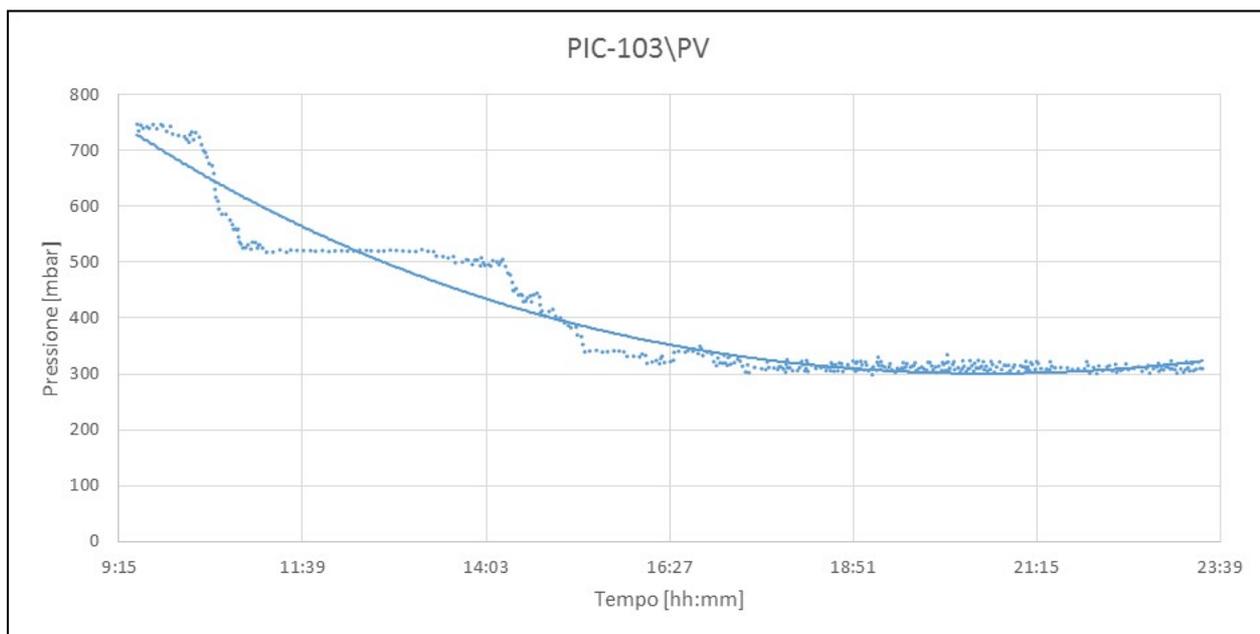


Figura 20. Pressione e linea di tendenza in colonna (Test del 09/03/2017).

Durante la prova è stata monitorata la portata della corrente gassosa di CO₂ desorbita (tramite un rotametro posto a valle della valvola di scarico CO₂ dall'impianto): tale portata è risultata pari a circa 1,4 Nm³/h.

La registrazione dei valori forniti dai contatori elettrici ha permesso di valutare i consumi globali di energia da parte del ribollitore della colonna di rigenerazione e dal sistema di preriscaldamento delle ammine; ciò ha reso possibile calcolare la potenza media assorbita durante la sperimentazione di cui si riporta l'andamento in Figura 21.

Durante tale test sperimentale i consumi elettrici del ribollitore elettrico della colonna di stripping sono stati nell'ordine dei 11,2 kWe mentre quelli del preriscaldamento del solvente si sono attestati a circa 4,2 kWe.

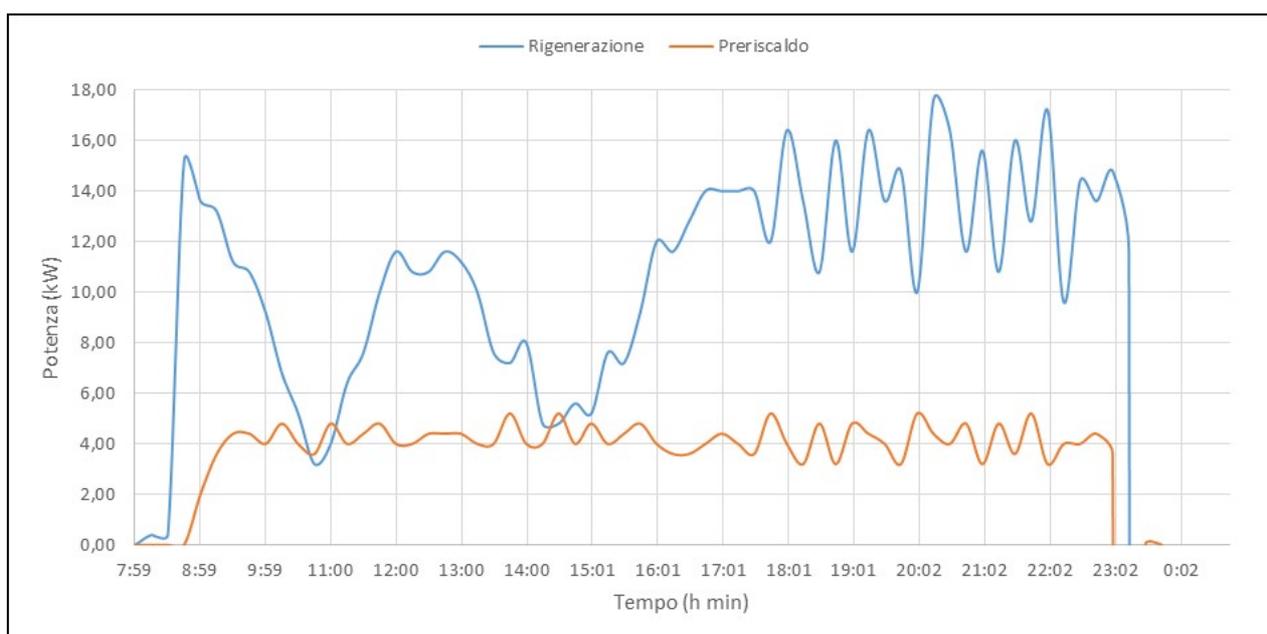


Figura 21. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre-riscaldamento delle ammine (Test del 09/03/2017)

Durante il test sono stati prelevati ogni 30 minuti le seguenti tipologie di campioni:

- solvente a base di ammine uscente dal sistema di assorbimento CO₂ (ammina SAT),
- solvente uscente dalla colonna di rigenerazione (ammina RIG).

Su ciascuno di questi campioni, nell'arco della stessa giornata, sono state eseguite le misure di pH, densità e viscosità. Considerando che le misure di densità e viscosità dipendono dalla temperatura, i campioni sono stati analizzati alla stessa temperatura di circa 20°C.

Per le misure di densità è stato utilizzato il densimetro Anton Paar DMA35, per quelle di viscosità il viscosimetro Brookfield LVDV-I Prime con l'UL Adapter per misure di viscosità comprese tra 1-10 cP. Infine per le misure di pH è stato utilizzato il pH-metro Medidor pH BASIC 20.

Per determinare sperimentalmente il caricamento dei campioni è stata utilizzata una metodica proposta da SINTEF (Trondheim, Norvegia), che si basa sul trattamento del campione con cloruro di bario che porta alla precipitazione del carbonato di bario e alla sua titolazione con acido cloridrico e idrossido di sodio. Si specifica che i valori di densità ottenuti da queste analisi non sono compensate in temperatura, risultano quindi variabili in relazione alla temperatura registrata durante la misurazione del campione. I valori analizzati sono confrontati con i valori dei densimetri il linea DT001 e DT002, compensati in temperatura.

I risultati delle analisi sono riportati nella Tabella 7 per l'ammina satura e nella Tabella 8 per l'ammina rigenerata. In Figura 22 è riportato l'andamento della densità rilevato col densimetro portatile DENSITY METER DMA35.

Tabella 7. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (SATURA) (Test del 09/03/2017)

| ora | Densità SAT @ 20°C ±1 (kg/m ³) | T ±0,2(°C) | Viscosità (cP) 60 RPM | pH ±0,01 @ 25°C | moli _{CO2} /moli _{MEA} |
|-------|---|------------|--------------------------|--------------------|--|
| 08:00 | 1081,2 | 15,4 | 3,74 | 10,25 | 0,319 |
| 10:00 | 1082,4 | 17,8 | 3,55 | 10,16 | |
| 10:30 | 1092,0 | 19,1 | 3,40 | 9,42 | 0,394 |
| 11:00 | 1095,1 | 18,6 | 3,34 | 9,06 | |
| 11:30 | 1097,2 | 18,8 | 3,32 | 8,92 | 0,325 |
| 12:00 | 1095,0 | 18,6 | 3,23 | 8,95 | |
| 12:30 | 1087,3 | 19,3 | 2,92 | 9,04 | 0,384 |
| 13:00 | 1080,3 | 19,5 | 2,61 | 9,01 | |
| 13:30 | 1075,5 | 19,6 | 2,45 | 8,94 | 0,309 |
| 14:00 | 1072,3 | 19,8 | 2,37 | 8,92 | |
| 14:30 | 1068,4 | 20,1 | 2,21 | 8,91 | 0,296 |
| 15:00 | 1066,2 | 20,0 | 2,16 | 8,96 | |
| 15:30 | 1066,7 | 19,7 | 2,16 | 8,94 | 0,285 |
| 16:00 | 1061,9 | 20,0 | 2,09 | 8,21 | |
| 16:30 | 1058,9 | 20,2 | 2,01 | 9,28 | 0,253 |
| 17:00 | 1057,7 | 20,6 | 2,01 | 9,31 | |
| 17:30 | 1058,7 | 20,3 | 2,07 | 9,34 | 0,261 |
| 18:00 | 1059,4 | 20,6 | 2,03 | 9,21 | |
| 18:30 | 1060,4 | 19,9 | 2,01 | 9,14 | 0,263 |
| 19:00 | 1060,0 | 20,0 | 2,03 | 9,11 | |
| 19:30 | 1059,9 | 20,2 | 2,01 | 9,06 | 0,260 |
| 20:00 | 1054,4 | 19,4 | 2,00 | 9,09 | |
| 20:30 | 1058,4 | 20,6 | 1,96 | 9,04 | 0,267 |
| 21:00 | - | - | - | - | - |
| 21:30 | 1058,3 | 18,2 | 1,98 | 9,17 | 0,259 |
| 22:00 | 1055,8 | 19,1 | 1,95 | 9,22 | |
| 22:30 | 1053,6 | 19,6 | 1,85 | 9,22 | 0,256 |
| 23:00 | 1059,4 | 19,3 | 2,03 | 9,21 | |
| 23:30 | 1058,4 | 18,4 | 2,05 | 9,19 | 0,242 |

Tabella 8. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (RIGENERATA) (Test del 09/03/2017)

| ora | Densità RIG @ 20°C ±1 (kg/m ³) | T ±0,2(°C) | Viscosità (cP) 60 RPM | pH ±0,01 @ 25°C | moli _{CO2} /moli _{MEA} |
|-------|--|------------|-----------------------|-----------------|--|
| 08:00 | 1064,0 | 15,4 | 3,52 | 10,60 | 0,233 |
| 10:00 | 1059,8 | 18,1 | 3,21 | 10,61 | |
| 10:30 | 1070,3 | 17,6 | 3,16 | 10,29 | 0,273 |
| 11:00 | 1086,5 | 18,5 | 3,37 | 9,92 | |
| 11:30 | 1079,3 | 18,3 | 3,11 | 9,99 | 0,314 |
| 12:00 | 1059,5 | 18,8 | 2,69 | 10,36 | |
| 12:30 | 1043,4 | 18,7 | 2,91 | 10,61 | 0,164 |
| 13:00 | 1035,5 | 19,3 | 2,17 | 10,61 | |
| 13:30 | 1034,9 | 19,7 | 2,1 | 10,63 | 0,145 |
| 14:00 | 1039,4 | 19,2 | 2,08 | 10,46 | |
| 14:30 | 1053,9 | 20,0 | 2,1 | 9,94 | 0,224 |
| 15:00 | 1057,3 | 19,4 | 2,13 | 9,86 | |
| 15:30 | 1046,5 | 19,7 | 2 | 10,14 | 0,186 |
| 16:00 | 1032,0 | 20,2 | 1,92 | 10,50 | |
| 16:30 | 1025,7 | 20,6 | 1,8 | 10,61 | 0,124 |
| 17:00 | 1022,5 | 21,7 | 1,82 | 10,71 | |
| 17:30 | 1024,6 | 20,9 | 1,89 | 10,73 | 0,105 |
| 18:00 | 1024,3 | 20,7 | 1,74 | 10,70 | |
| 18:30 | 1024,5 | 20,1 | 1,76 | 10,70 | 0,094 |
| 19:00 | 1024,3 | 21,0 | 1,84 | 10,67 | |
| 19:30 | 1024,8 | 20,4 | 1,84 | 10,72 | 0,105 |
| 20:00 | 1024,0 | 20,5 | 1,82 | 10,76 | |
| 20:30 | 1023,9 | 20,6 | 1,83 | 10,76 | 0,101 |
| 21:00 | | | | | |
| 21:30 | 1024,0 | 19,0 | 1,79 | 10,73 | 0,104 |
| 22:00 | 1019,3 | 22,7 | 1,67 | 10,65 | |
| 22:30 | 1021,1 | 22,1 | 1,83 | 10,80 | 0,101 |
| 23:00 | 1023,2 | 19,6 | 1,82 | 10,73 | |
| 23:30 | 1024,4 | 19,1 | 1,85 | 10,78 | 0,097 |

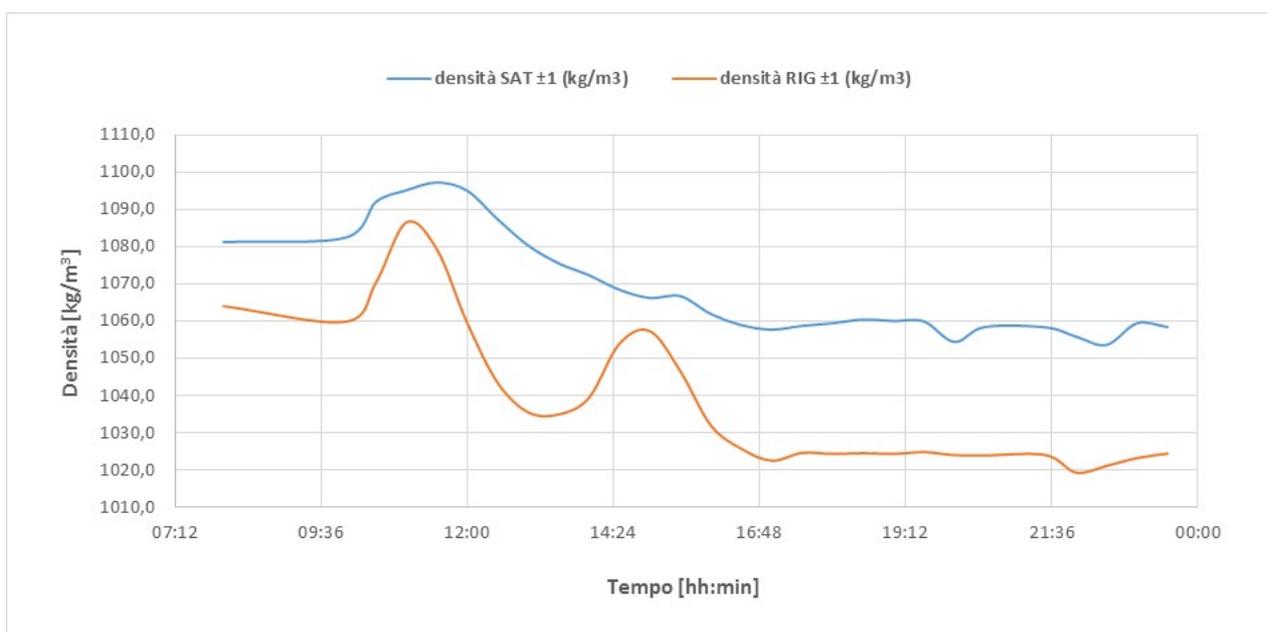


Figura 22. Andamento della densità rilevate con DENSITY METER DMA35 durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 09/03/2017)

Nella Figura 23 si riportano in grafico tutti i valori di densità rilevati dai densimetri DT001 e DT002 raccolti durante la prova, sia per l'ammina esausta che per l'ammina rigenerata.

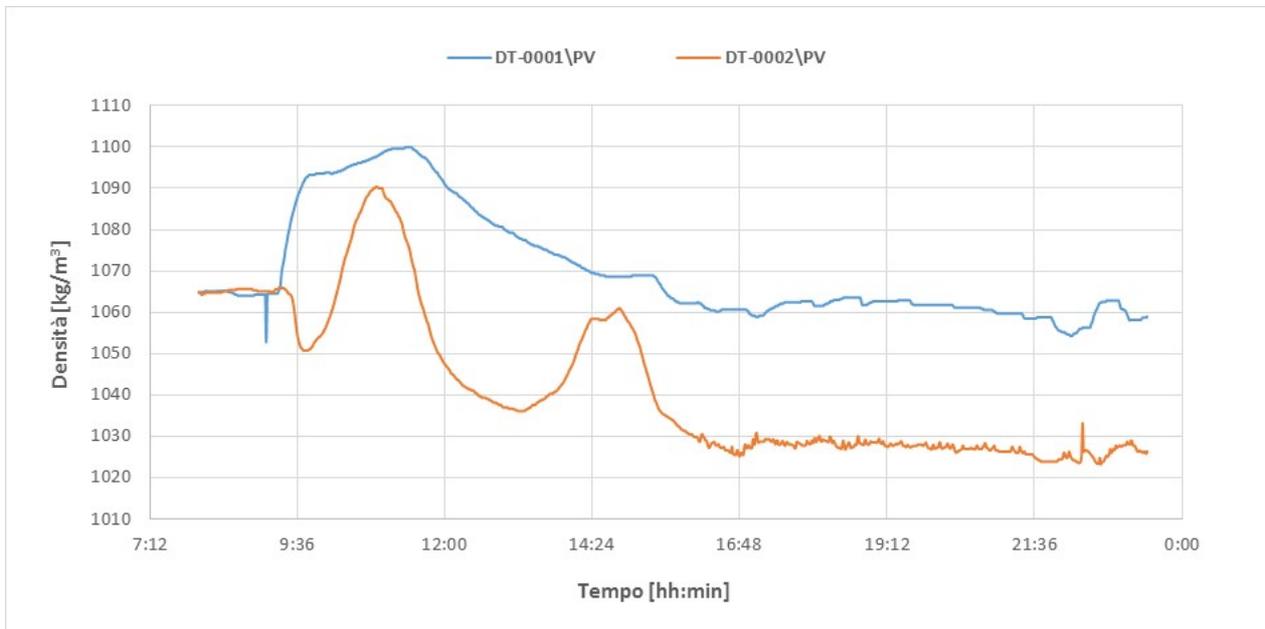


Figura 23. Andamento della densità durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata rilevata mediante DT001 e DT002 (Test del 09/03/2017)

In Figura 24 sono riportati gli andamenti della viscosità per ammina saturo e ammina rigenerata, relativamente alla velocità di analisi di 60 RPM.

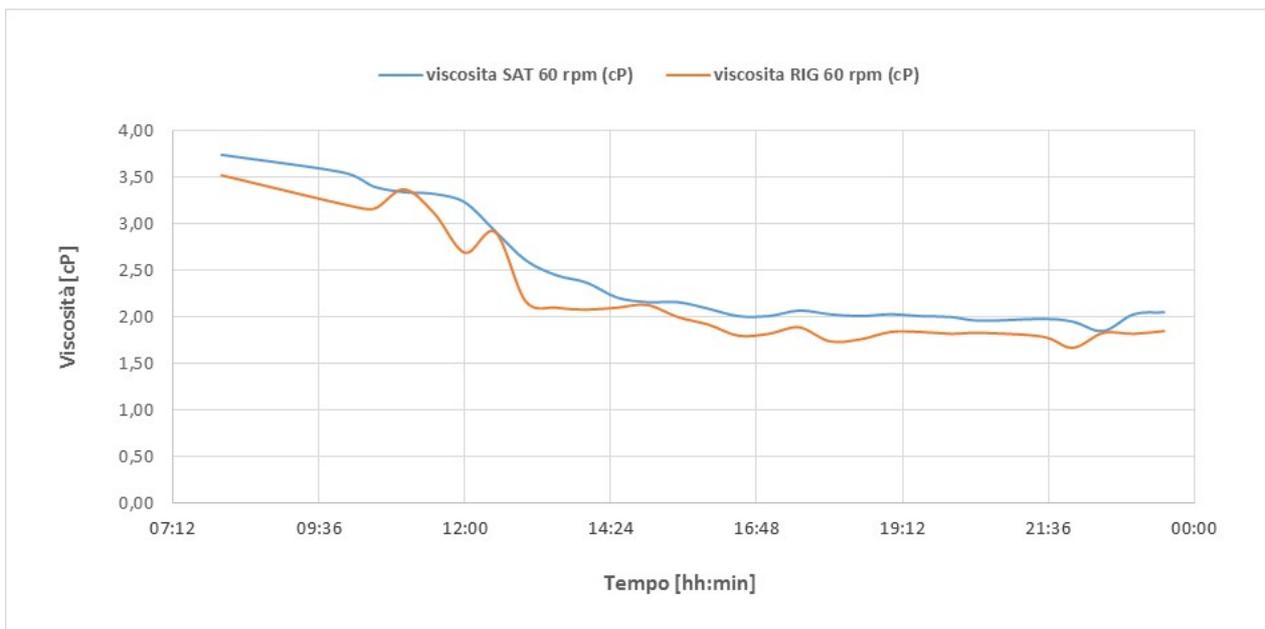


Figura 24. Andamento della viscosità (60 RPM) durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 09/03/2017)

Nella Figura 25 è riportato l'andamento del pH dei campioni di ammina saturo e ammina rigenerata.

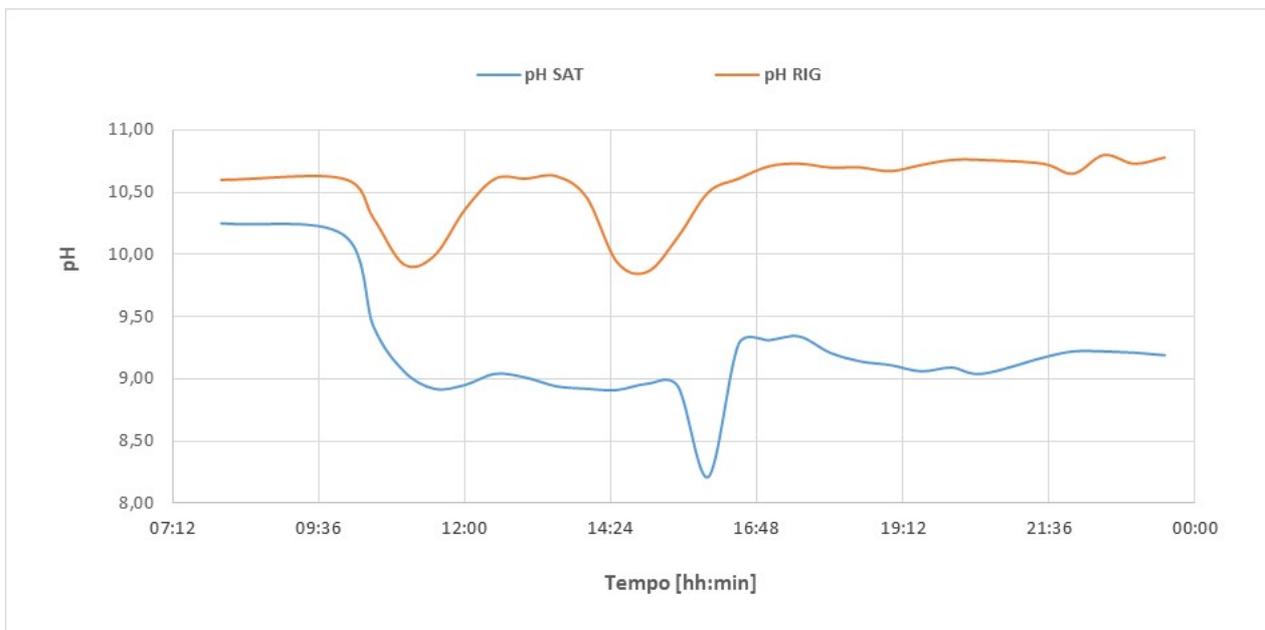


Figura 25. Andamento del pH durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 09/03/2017)

Nella Figura 26 si riporta l'andamento del caricamento per l'ammina saturata e quella rigenerata.

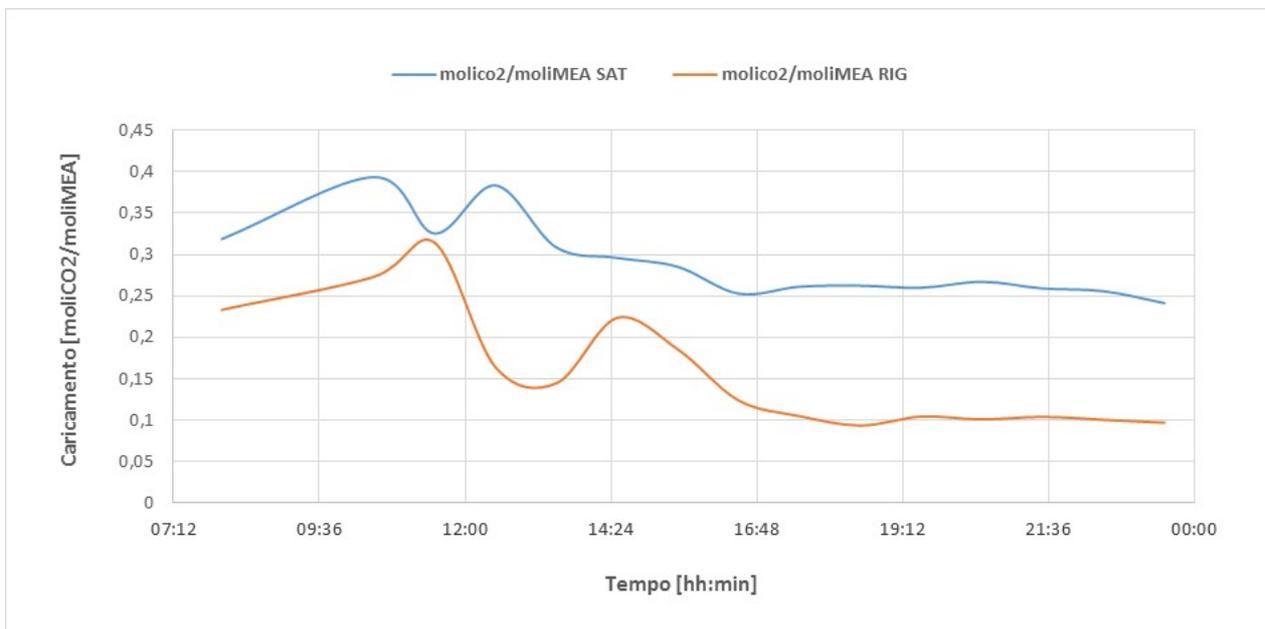


Figura 26. Andamento del caricamento durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 09/03/2017)

Il test sperimentale ha mostrato uno scarso valore dell'efficienza di cattura a causa di un'altezza della colonna di assorbimento insufficiente e dell'utilizzo di un riempimento (anelli Raschig) con una superficie di scambio di materia troppo bassa; tale risultato non ha mostrato significativi miglioramenti anche a seguito di variazione dei parametri di processo.

5.1.2 Test sperimentale del 6 Aprile 2017

Nel corso del test effettuato il 09/03/2017 il sistema di assorbimento della CO₂ utilizzato è stata la colonna a riempimento, collegata alla colonna di rigenerazione in maniera diretta, senza serbatoi di accumulo del solvente; rispetto al test del 9 Marzo 2017, il sistema di assorbimento differisce per il riempimento: gli anelli Raschig (\varnothing_e 12 mm) in AISI316 sono infatti stati sostituiti con Selle di Berl ceramiche da 6 mm. Gli obiettivi del test sperimentale erano:

- valutare il funzionamento in continuo del sistema assorbimento/rigenerazione utilizzando monoetanolamina 5M e con un gas mix di anidride carbonica (CO₂) e azoto (N₂) tale da simulare fumi da combustione;
- valutare il funzionamento della nuova unità di assorbimento della CO₂ (colonna a riempimento) realizzata nella precedente annualità CERSE;
- valutare la densità (compensata rispetto alla temperatura), la viscosità, il pH e il caricamento della soluzione nel ciclo assorbimento/rigenerazione;
- confrontare i valori di densità misurati tramite densimetri in linea compensati in temperatura (DT001 e DT002) e quelli misurati dal densimetro da laboratorio (DENSITY MATER DMA35);
- valutare il degradamento dell'ammina nel tempo.

La durata della prova è stata di 16 ore.

Sezione di assorbimento

Le caratteristiche in termini di portate (di syngas e solvente) e concentrazioni della sezione di assorbimento nel corso del test sperimentale sono riportate in Tabella 9.

Tabella 9. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂

| | |
|---|-----------------------|
| Portata di miscela CO ₂ - N ₂ | 22 kg/h |
| Portata ammina sezione di assorbimento | 85 dm ³ /h |
| Portata ammina rigenerata | 85 dm ³ /h |
| Concentrazione CO ₂ | 15% vol. |
| Rapporto L/G | 3,86 |

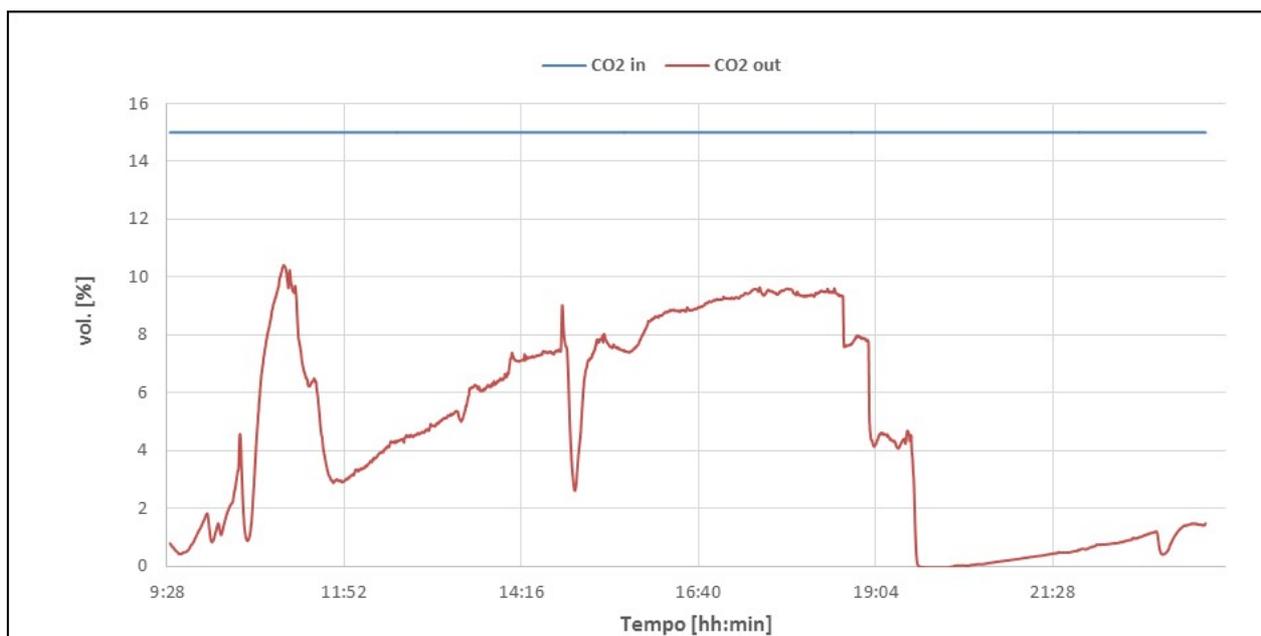


Figura 27. Sezione di cattura: concentrazione di CO₂ (Test del 06/04/2017)

Il grafico in Figura 27 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso al sistema e in uscita dallo stadio di assorbimento; la concentrazione all'uscita dalla colonna di assorbimento mostra un andamento crescente durante tutta la durata del test, fino alle 19,30, ora in cui è stato effettuato un make-up del solvente. L'efficienza di abbattimento ha una tendenza a decrescere durante l'arco della sperimentazione, ciò è causato dall'incremento della concentrazione di CO₂ nella soluzione amminica; il valore medio dell'efficienza di rimozione globale risulta essere del 68,8%.

Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle condizioni di processo riportate in Tabella 10.

Tabella 10. Set-point dei principali parametri di processo (Test del 06/04/2017)

| | |
|--|-----------------------|
| Set point livello liquido in colonna | 155 (mm) |
| Temperatura set-point ribollitore | 115-117° |
| Temperatura preriscaldamento ammina | 80°C |
| Set point temperatura di sicurezza ribollitore | 150°C |
| Temperatura in ingresso al condensatore di testa | 105-119°C |
| Set point temperatura controllo prodotto | 30°C |
| Set point temperatura di sicurezza | 90°C |
| Set point temperatura controllo scarico gas | 30°C |
| Set point portata controllo alimentazione | 85 dm ³ /h |
| Set point pressione in colonna | 350-310 mbar |

Durante la prova è stata monitorata la portata della corrente gassosa di CO₂ desorbita (tramite un rotametro posto a valle della valvola di scarico CO₂ dall'impianto): tale portata è risultata pari a circa 1,04 Nm³/h. Tramite i contatori elettrici sono stati valutati i consumi globali di energia da parte del ribollitore della colonna di rigenerazione e dal sistema di preriscaldamento delle ammine; da questo è stata calcolata la potenza media assorbita durante la sperimentazione di cui si riporta l'andamento in Figura 28. Durante tale test sperimentale i consumi elettrici del ribollitore elettrico della colonna di stripping sono stati nell'ordine dei 13,2 kWe mentre quelli del preriscaldamento del solvente si sono attestati a circa 3 kWe, come si evince dalla Figura 28.

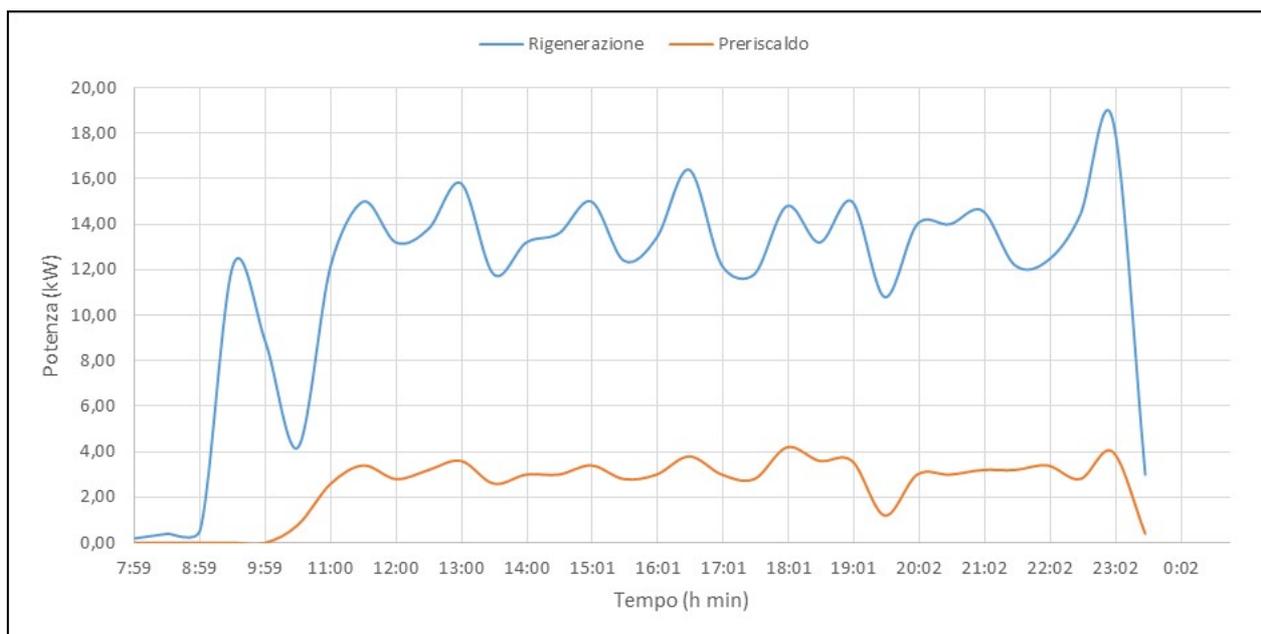


Figura 28. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre-riscaldamento delle ammine (Test del 06/04/2017)

Durante il test sono stati prelevati ogni 30 minuti le seguenti tipologie di campioni:

- solvente a base di ammine uscente dal sistema di assorbimento CO₂ (ammina SAT),
- solvente uscente dalla colonna di rigenerazione (ammina RIG).

Su ciascuno di questi campioni, nell'arco della stessa giornata, sono state eseguite le misure di pH, densità e viscosità. Considerando che le misure di densità e viscosità dipendono dalla temperatura, i campioni sono stati analizzati alla stessa temperatura di circa 20°C.

I risultati delle analisi sono riportati nella Tabella 11 per l'ammina saturata e nella Tabella 12 per l'ammina rigenerata.

In Figura 29 è riportato l'andamento della densità rilevato col densimetro portatile DENSITY METER DMA35.

Tabella 11. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (SATURA) (Test del 06/04/2017)

| ora | Densità SAT @ 20°C ±1 (kg/m ³) | T ±0,2(°C) | Viscosità (cP) 60 RPM | pH ±0,01 @ 25°C | moli _{CO2} /moli _{MEA} |
|-------|---|------------|--------------------------|--------------------|--|
| 10:00 | 1052,8 | 18,6 | 2,51 | 10,35 | |
| 10:30 | 1078,7 | 19,8 | 2,91 | 9,71 | 0,365 |
| 11:00 | 1088,2 | 21,9 | 3,02 | 9,12 | |
| 11:30 | 1091,6 | 21,1 | 3,01 | 8,86 | 0,434 |
| 12:00 | 1088,4 | 21,3 | 2,84 | 8,77 | |
| 12:30 | 1081,9 | 21,9 | 2,57 | 8,74 | 0,398 |
| 13:00 | 1072,3 | 21,8 | 2,29 | 8,73 | |
| 13:30 | 1065,6 | 21,0 | 2,08 | 8,70 | 0,379 |
| 14:00 | 1058,0 | 22,7 | 1,90 | 8,62 | |
| 14:30 | 1053,7 | 21,9 | 1,81 | 8,67 | 0,350 |
| 15:00 | 1048,3 | 22,7 | 1,68 | 8,68 | |
| 15:30 | 1049,9 | 21,6 | 1,74 | 8,76 | 0,250 |
| 16:00 | 1047,7 | 22,0 | 1,69 | 8,68 | |
| 16:30 | 1041,7 | 22,5 | 1,62 | 8,77 | 0,229 |
| 17:00 | 1037,6 | 23,4 | 1,54 | 8,88 | |
| 17:30 | 1035,6 | 21,9 | 1,54 | 8,96 | 0,176 |
| 18:00 | 1033,0 | 20,5 | 1,47 | 9,04 | |
| 18:30 | 1031,6 | 19,7 | 1,49 | 9,12 | 0,169 |
| 19:00 | 1031,5 | 19,9 | 1,42 | 9,13 | |
| 19:30 | 1030,7 | 20,0 | 1,47 | 9,21 | 0,172 |
| 20:00 | 1036,3 | 21,5 | 2,17 | 10,38 | |
| 20:30 | 1042,0 | 21,1 | 2,42 | 10,57 | 0,201 |
| 21:00 | | | | | |
| 21:30 | 1052,3 | 16,2 | 2,21 | 10,19 | 0,234 |
| 22:00 | 1048,7 | 20,1 | 2,12 | 9,79 | |
| 22:30 | 1048,0 | 20,1 | 1,92 | 9,73 | 0,220 |
| 23:00 | 1045,7 | 21,0 | 1,77 | 9,59 | |
| 23:30 | 1044,1 | 20,0 | 1,76 | 10,72 | 0,199 |

Tabella 12. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (RIGENERATA) (Test del 06/04/2017)

| ora | Densità RIG @ 20°C ±1 (kg/m ³) | T ±0,2(°C) | Viscosità (cP) 60 RPM | pH ±0,01 @ 25°C | moli _{CO2} /moli _{MEA} |
|-------|---|------------|--------------------------|--------------------|--|
| 10:00 | 1028,6 | 18,2 | 2,69 | 10,08 | |
| 10:30 | 1041,1 | 18,6 | 2,69 | 10,76 | 0,116 |
| 11:00 | 1067,7 | 21,3 | 2,8 | 10,10 | |
| 11:30 | 1062,9 | 19,9 | 2,73 | 10,22 | 0,375 |
| 12:00 | 1041,2 | 19,9 | 2,38 | 10,58 | |
| 12:30 | 1033,8 | 20,1 | 2,15 | 10,61 | 0,090 |
| 13:00 | 1028,2 | 20,4 | 1,89 | 10,62 | |
| 13:30 | 1024,4 | 20,6 | 1,81 | 10,59 | 0,156 |
| 14:00 | 1020,8 | 21,2 | 1,7 | 10,61 | |
| 14:30 | 1018,0 | 20,8 | 1,63 | 10,61 | 0,081 |
| 15:00 | 1017,6 | 22,1 | 1,68 | 10,77 | |
| 15:30 | 1015,9 | 21,3 | 1,58 | 10,69 | 0,124 |
| 16:00 | 1014,6 | 21,4 | 1,55 | 10,65 | |
| 16:30 | 1012,2 | 21,8 | 1,51 | 10,72 | 0,077 |
| 17:00 | 1011,0 | 22,0 | 1,47 | 10,78 | |
| 17:30 | 1010,2 | 21,1 | 1,44 | 10,75 | 0,068 |
| 18:00 | 1009,8 | 20,0 | 1,44 | 10,84 | |
| 18:30 | 1009,8 | 19,4 | 1,44 | 10,82 | 0,058 |
| 19:00 | 1009,5 | 19,4 | 1,48 | 10,79 | |
| 19:30 | 1009,2 | 19,3 | 1,4 | 10,81 | 0,035 |
| 20:00 | 1015,4 | 27,8 | 1,83 | 10,81 | |
| 20:30 | 1023,7 | 21,3 | 2,11 | 10,87 | 0,136 |
| 21:00 | | | | | |
| 21:30 | 1025,3 | 16,3 | 2,05 | 10,90 | 0,112 |
| 22:00 | 1023,4 | 17,6 | 1,85 | 10,82 | |
| 22:30 | 1020,1 | 19,6 | 1,71 | 10,70 | 0,086 |
| 23:00 | 1018,1 | 19,8 | 1,65 | 10,71 | |
| 23:30 | 1016,1 | 20,0 | 1,61 | 9,54 | 0,072 |
| 10:00 | 1028,6 | 18,2 | 2,69 | 10,08 | |

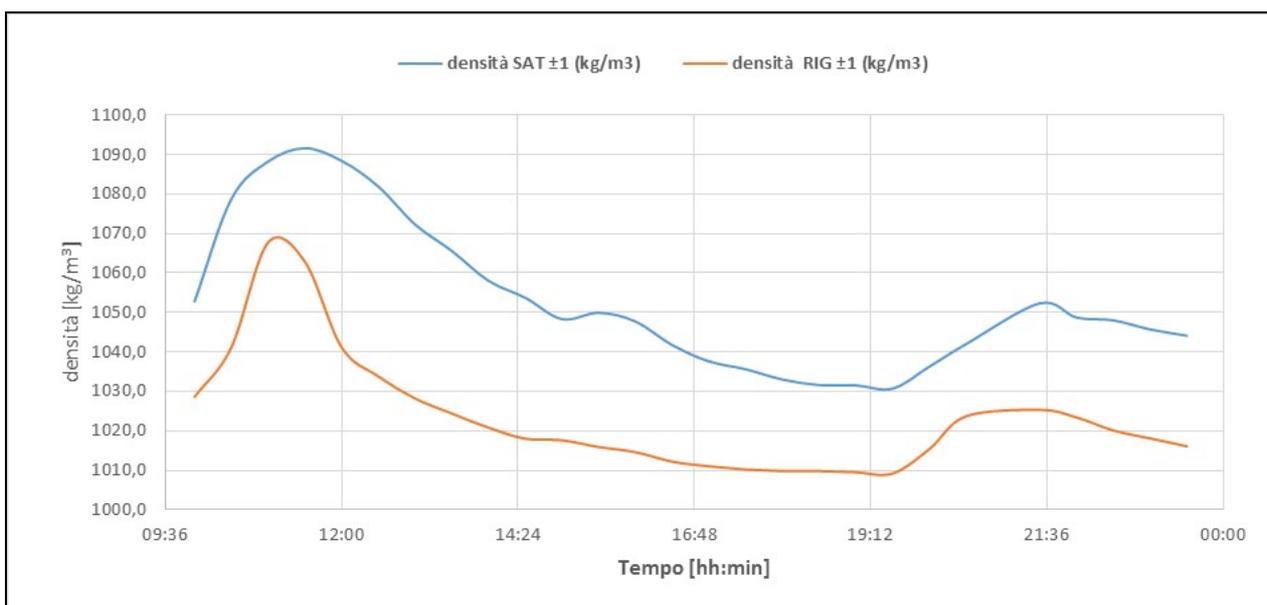


Figura 29. Andamento della densità rilevate con DENSITY METER DMA35 durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 06/04/2017)

Nella Figura 30 si riportano in grafico tutti i valori di densità rilevati dai densimetri DT001 e DT002 raccolti durante la prova, sia per l'ammina esausta che per l'ammina rigenerata.

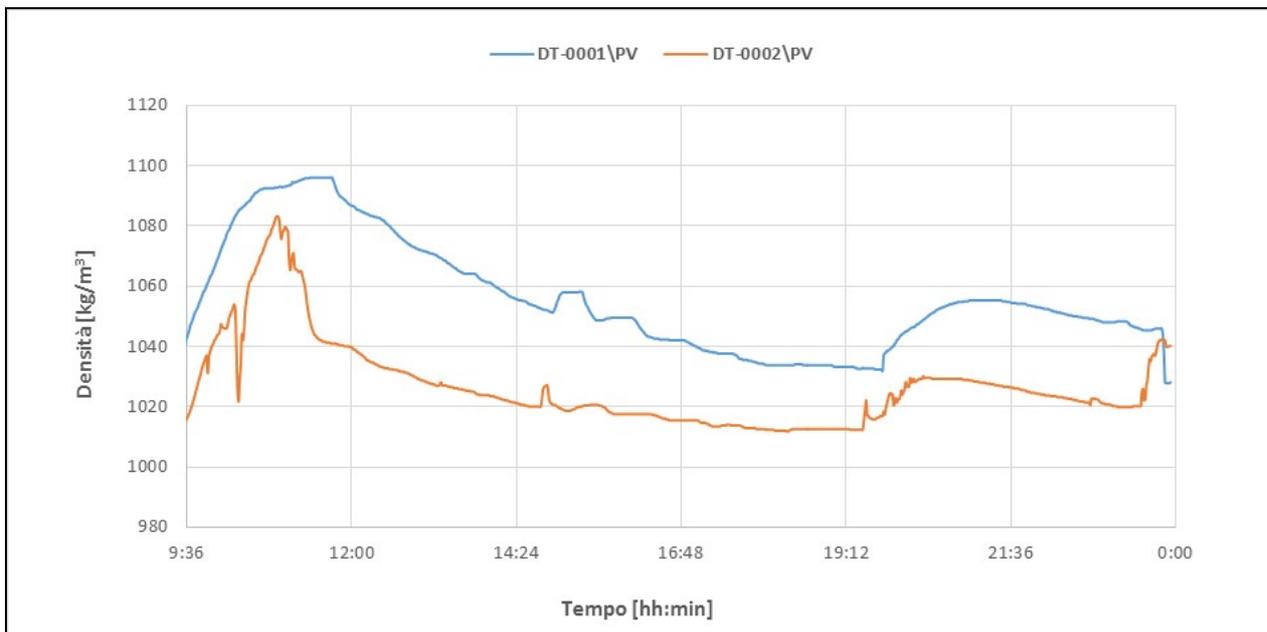


Figura 30. Andamento della densità durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata rilevata mediante DT001 e DT002 (Test del 06/04/2017)

Nella Figura 31 sono riportati gli andamenti della viscosità per ammina saturo e ammina rigenerata, alla velocità di analisi di 60 RPM.

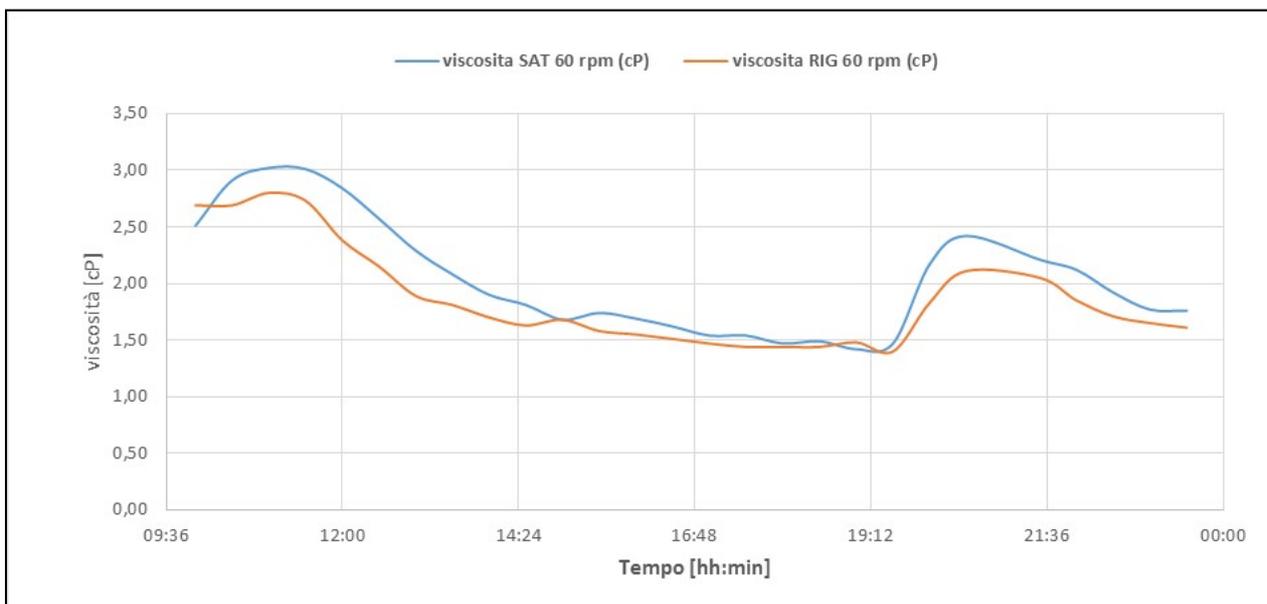


Figura 31. Andamento della viscosità (60 RPM) durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 06/04/2017)

Nella Figura 32 è riportato l'andamento del pH dei campioni di ammina satura e ammina rigenerata.

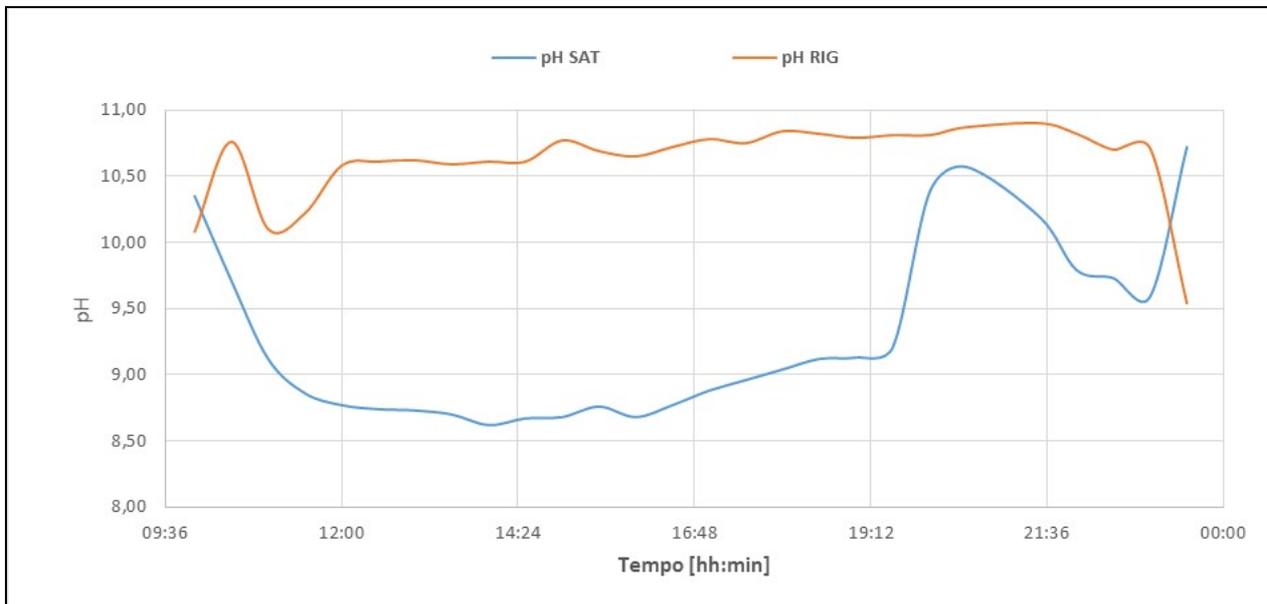


Figura 32. Andamento del pH durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 06/04/2017)

Nella Figura 33 si riporta l'andamento del caricamento per l'ammina satura e quella rigenerata.

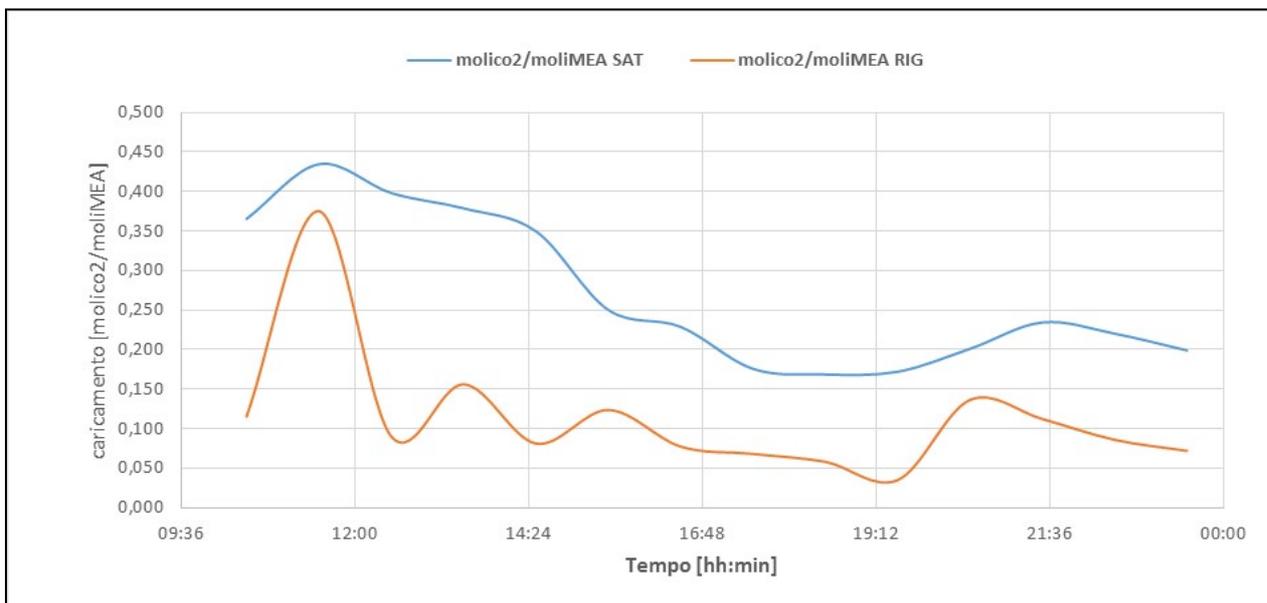


Figura 33. Andamento del caricamento durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 06/04/2017)

Il test sperimentale ha verificato che la sostituzione dei corpi di riempimento con elementi caratterizzati da superficie specifica di scambio di materia maggiore di 100 volte, è risultata in un incremento dell'efficienza di assorbimento. Essa risulta però lontana dai dati attesi per la sezione di cattura; questo è ritenuto imputabile all'insufficiente altezza della colonna a riempimento.

5.1.3 Test sperimentale del 4 Maggio 2016

Nel corso del test effettuato il 04/05/2017 il sistema di assorbimento della CO₂ utilizzato è stata la colonna a riempimento realizzata durante la precedente annualità, collegata alla colonna di rigenerazione in maniera diretta, senza serbatoi di accumulo del solvente; rispetto ai test precedenti la colonna differisce per l'altezza totale, che è stata portata a 6320 mm, a seguito di una modifica finalizzata all'incremento dell'efficienza di assorbimento. Gli obiettivi del test sperimentale erano:

- valutare il funzionamento della colonna di assorbimento a seguito dell'incremento di altezza;
- valutare il funzionamento in continuo del sistema assorbimento/rigenerazione utilizzando monoetanolamina 5M e con un gas mix di anidride carbonica (CO₂) e azoto (N₂) tale da simulare fumi da combustione;
- valutare il funzionamento della nuova unità di assorbimento della CO₂ (colonna a riempimento) realizzata nella precedente annualità CERSE;
- valutare la densità (compensata rispetto alla temperatura), la viscosità, il pH e il caricamento della soluzione nel ciclo assorbimento/rigenerazione;
- confrontare i valori di densità misurati tramite densimetri in linea compensati in temperatura (DT001 e DT002) e quelli misurati dal densimetro da laboratorio (DENSITY MATER DMA35);
- valutare il degradamento dell'ammina nel tempo.

La durata della prova è stata di 16 ore.

Sezione di assorbimento

Le caratteristiche in termini di portate (di syngas e solvente) e concentrazioni della sezione di assorbimento nel corso del test sperimentale sono riportate in Tabella 13.

Tabella 13. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂ (04/05/2017)

| | |
|---|-----------------------|
| Portata di miscela CO ₂ - N ₂ | 22 kg/h |
| Portata ammina sezione di assorbimento | 85 dm ³ /h |
| Portata ammina rigenerata | 85 dm ³ /h |
| Concentrazione CO ₂ | 15% vol. |
| Rapporto L/G | 3,86 |

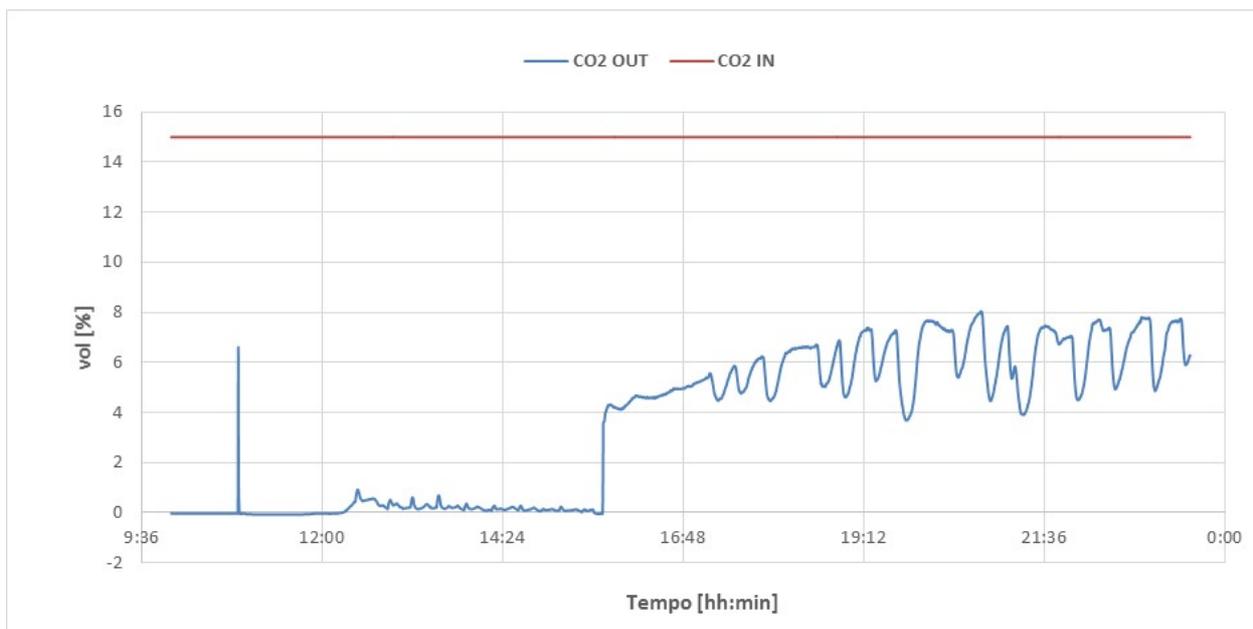


Figura 34. Sezione di cattura: concentrazione di CO₂ (Test del 04/05/2017)

Il grafico in Figura 34 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso al sistema e in uscita dallo stadio di assorbimento; quest'ultima risulta crescente durante il corso del test sperimentale. L'efficienza di abbattimento ha una tendenza a decrescere durante l'arco della sperimentazione; ciò è causato dall'incremento della concentrazione di CO₂ nella soluzione amminica; il valore medio dell'efficienza di rimozione è stato del 74,9%.

Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle condizioni di processo riportate in Tabella 14.

Tabella 14. Set-point dei principali parametri di processo (04/05/2017)

| | |
|--|-----------------------|
| Set point livello liquido in colonna | 155 (mm) |
| Temperatura set-point ribollitore | 115° |
| Temperatura preriscaldamento ammina | 80°C |
| Set point temperatura di sicurezza ribollitore | 150°C |
| Temperatura in ingresso al condensatore di testa | 105-119°C |
| Set point temperatura controllo prodotto | 30°C |
| Set point temperatura di sicurezza | 90°C |
| Set point temperatura controllo scarico gas | 30°C |
| Set point portata controllo alimentazione | 85 dm ³ /h |
| Set point pressione in colonna | 300-200 mbar |

Durante la prova è stata monitorata la portata della corrente gassosa di CO₂ desorbita (tramite un rotametro posto a valle della valvola di scarico CO₂ dall'impianto): tale portata è risultata pari a circa 1,44 Nm³/h. Tramite i contatori elettrici sono stati valutati i consumi globali di energia da parte del ribollitore della colonna di rigenerazione e dal sistema di preriscaldamento delle ammine; da questo è stata calcolata la potenza media assorbita durante la sperimentazione di cui si riporta l'andamento in Figura 35. Durante tale test sperimentale i consumi elettrici del ribollitore elettrico della colonna di stripping sono stati nell'ordine dei 13,4 kWe mentre quelli del preriscaldamento del solvente si sono attestati a circa 1,3 kWe.

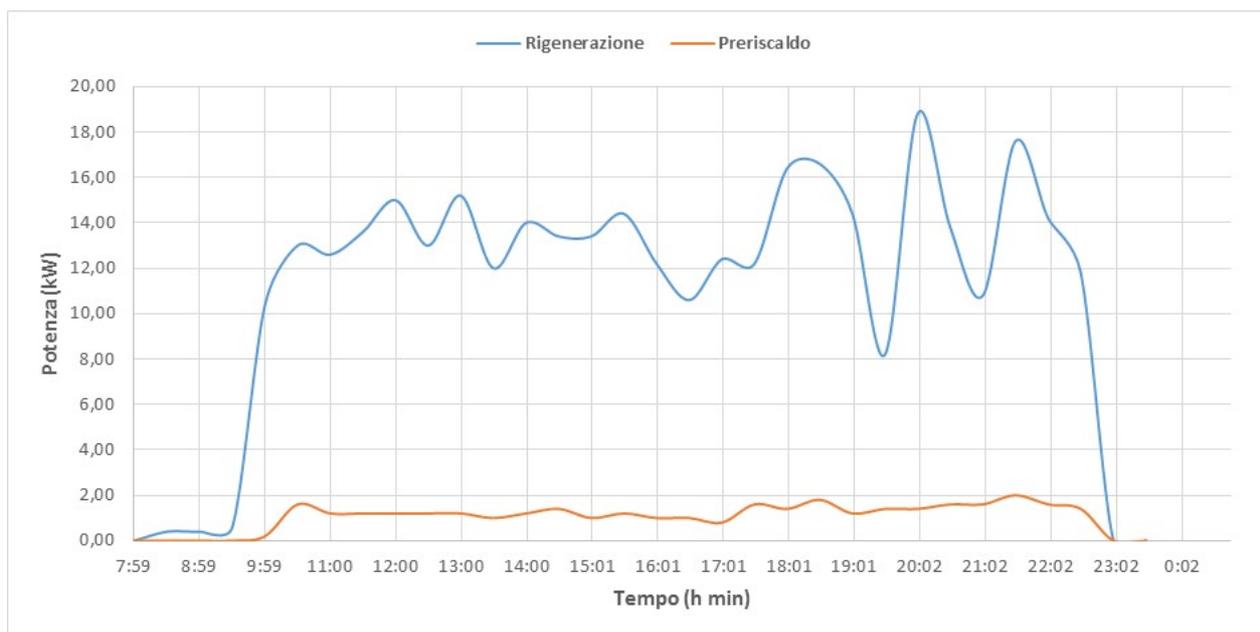


Figura 35. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre-riscaldamento delle ammine (Test del 04/05/2017)

Durante il test sono stati prelevati ogni 30 minuti le seguenti tipologie di campioni:

- solvente a base di ammine uscente dal sistema di assorbimento CO₂ (ammina SAT),
- solvente uscente dalla colonna di rigenerazione (ammina RIG).

Su ciascuno di questi campioni, nell'arco della stessa giornata, sono state eseguite le misure di pH, densità e viscosità. Considerando che le misure di densità e viscosità dipendono dalla temperatura, i campioni sono stati analizzati alla stessa temperatura di circa 20°C.

I risultati delle analisi sono riportati nella Tabella 15 per l'ammina satura e nella Tabella 16 per l'ammina rigenerata.

Tabella 15. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (SATURA) (Test del 04/05/2017)

| ora | Densità SAT @ 20°C ±1 (kg/m ³) | T ±0,2(°C) | Viscosità (cP) 60 RPM | pH ±0,01 @ 25°C | moli _{CO2} /moli _{MEA} |
|-------|--|------------|--------------------------|--------------------|--|
| 10:15 | 1045,6 | 22,0 | 2,55 | 10,64 | |
| 10:45 | 1067,9 | 24,8 | 2,83 | 10,15 | 0,35 |
| 11:15 | 1086,0 | 29,3 | 3,03 | 9,35 | |
| 11:45 | 1092,3 | 28,6 | 3,10 | 8,92 | 0,46 |
| 12:15 | 1093,8 | 28,8 | 2,88 | 8,73 | |
| 12:45 | 1095,3 | 28,5 | 3,13 | 8,92 | 0,50 |
| 13:15 | 1097,5 | 24,4 | 3,09 | 9,03 | |
| 13:45 | 1095,9 | 28,0 | 3,09 | 8,89 | 0,50 |
| 14:15 | 1095,5 | 28,6 | 2,92 | 8,85 | |
| 14:45 | 1096,4 | 30,1 | 2,88 | 8,96 | 0,44 |
| 15:15 | 1086,6 | 23,8 | 2,67 | 9,56 | |
| 15:45 | 1076,3 | 24,8 | 2,40 | 9,48 | 0,35 |
| 16:15 | 1072,7 | 25,5 | 2,23 | 9,44 | |
| 16:45 | 1065,2 | 32,6 | 1,98 | 9,23 | 0,32 |
| 17:15 | 1062,4 | 32,3 | 1,86 | 9,09 | |
| 17:45 | 1058,1 | 32,0 | 1,84 | 8,97 | 0,35 |
| 18:15 | 1056,4 | 30,1 | 1,81 | 9,01 | |
| 18:45 | 1055,6 | 29,0 | 1,74 | 9,12 | 0,27 |
| 19:15 | 1057,9 | 27,1 | 1,83 | 9,24 | |
| 19:45 | 1056,2 | 28,6 | 1,92 | 9,20 | 0,28 |
| 20:15 | 1045,8 | 22,1 | 1,79 | 9,31 | |
| 20:45 | | | | | |
| 21:15 | 1056,1 | 23,4 | 1,83 | 9,32 | 0,24 |
| 21:45 | 1053,1 | 26,5 | 1,81 | 9,20 | |
| 22:15 | 1050,9 | 26,6 | 1,73 | 9,09 | 0,23 |
| 22:45 | 1050,3 | 26,5 | 1,66 | 9,13 | |
| 23:15 | 1052,9 | 26,0 | 1,72 | 9,23 | 0,25 |

Tabella 16. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (RIGENERATA) (Test del 04/05/2017)

| ora | Densità RIG @ 20°C ±1 (kg/m ³) | T ±0,2(°C) | Viscosità (cP) 60 RPM | pH ±0,01 @ 25°C | moli _{CO2} /moli _{MEA} |
|-------|--|------------|--------------------------|--------------------|--|
| 10:15 | 1021,1 | 20,6 | 2,29 | 11,22 | |
| 10:45 | 1034,4 | 23,7 | 2,61 | 10,88 | 0,152 |
| 11:15 | 1035,4 | 27,1 | 2,48 | 10,60 | |
| 11:45 | 1027,1 | 29,7 | 2,24 | 10,58 | 0,188 |
| 12:15 | 1024,8 | 29,4 | 2,4 | 10,81 | |
| 12:45 | 1026,1 | 33,0 | 2,28 | 10,71 | 0,152 |
| 13:15 | 1029,5 | 25,0 | 2,53 | 11,03 | |
| 13:45 | 1028,5 | 30,9 | 2,42 | 10,82 | 0,188 |
| 14:15 | 1030,1 | 30,6 | 2,32 | 10,68 | |
| 14:45 | 1028,9 | 30,2 | 2,24 | 10,76 | 0,111 |
| 15:15 | 1034,7 | 30,9 | 2,05 | 10,43 | |
| 15:45 | 1036,7 | 24,5 | 1,95 | 10,51 | 0,163 |
| 16:15 | 1030,5 | 28,5 | 1,86 | 10,65 | |
| 16:45 | 1026,6 | 29,8 | 1,85 | 10,63 | 0,135 |
| 17:15 | 1025,3 | 30,4 | 1,67 | 10,52 | |
| 17:45 | 1022,9 | 26,9 | 1,58 | 10,53 | 0,115 |
| 18:15 | 1021,6 | 28,1 | 1,62 | 10,61 | |
| 18:45 | 1023,1 | 27,7 | 1,87 | 10,79 | 0,125 |
| 19:15 | 1021,8 | 26,4 | | 10,63 | |
| 19:45 | 1019,6 | 30,5 | 1,8 | 10,65 | 0,117 |
| 20:15 | 1023,4 | 22,2 | 1,94 | 11,03 | |
| 20:45 | | | | | |
| 21:15 | 1021,6 | 23,9 | 1,78 | 10,92 | 0,128 |
| 21:45 | 1018,5 | 27,8 | 1,61 | 10,73 | |
| 22:15 | 1018,4 | 28,2 | 1,65 | 10,66 | 0,085 |
| 22:45 | 1017,9 | 27,8 | 1,63 | 10,74 | |
| 23:15 | 1019,1 | 27,7 | 1,76 | 10,86 | 0,088 |

Nella Figura 36 si riportano i dati di densità per ammina saturo e ammina rigenerata relativi alle misurazioni eseguite con il densimetro portatile da laboratorio DENSITY MATER DMA35.

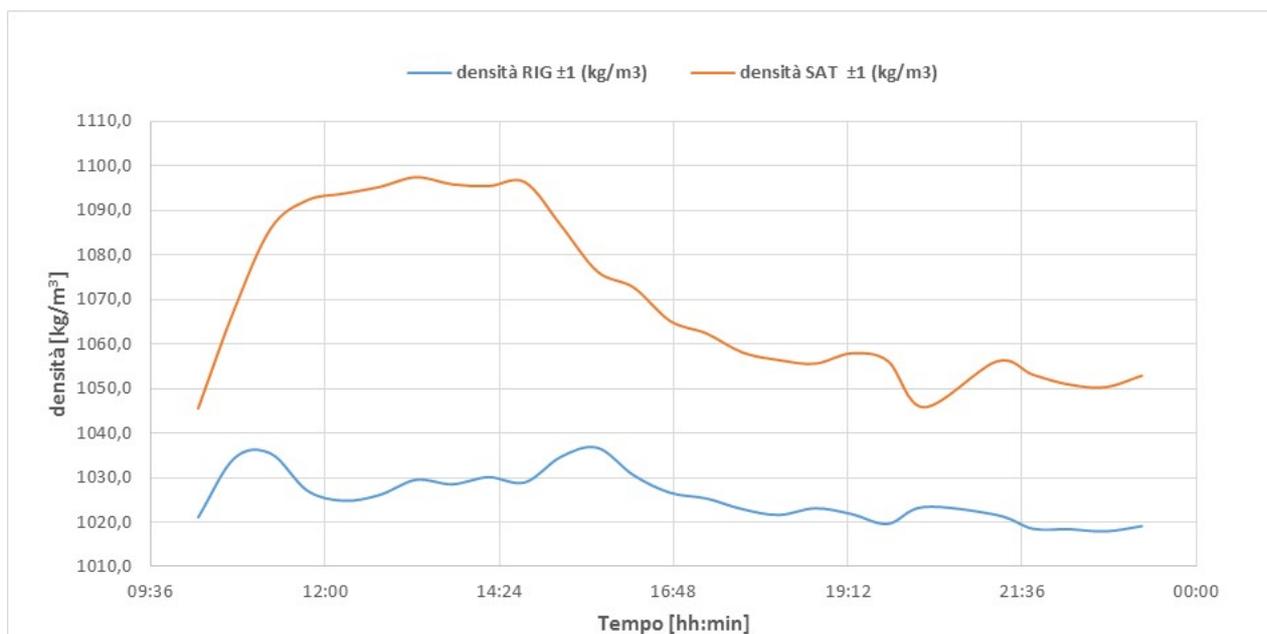


Figura 36. Andamento delle densità, rilevate con DENSITY METER DMA35, durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 04/05/2017)

Nella Figura 37 si riportano in grafico tutti i valori di densità rilevati dai densimetri DT001 e DT002 raccolti durante la prova, sia per l'ammina esausta che per l'ammina rigenerata.

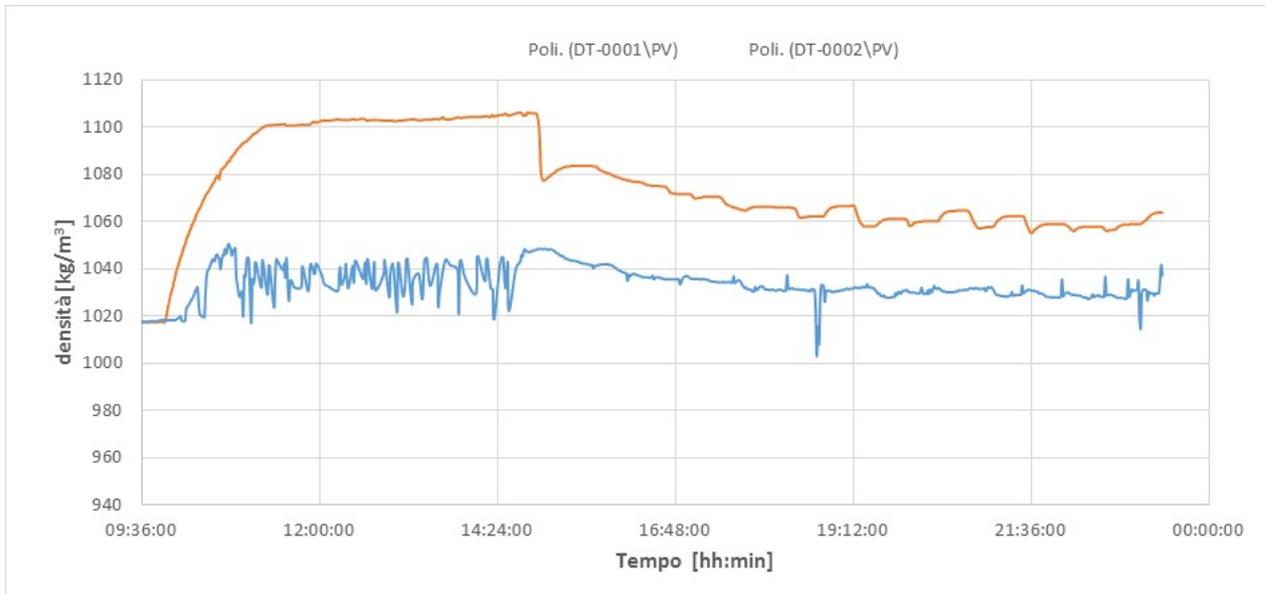


Figura 37. Andamento delle densità durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata rilevata mediante DT001 e DT002 (Test del 04/05/2017)

Nella Figura 38 è riportato l'andamento della viscosità per ammina saturata e ammina rigenerata, relativamente alla velocità di analisi di 60 RPM.

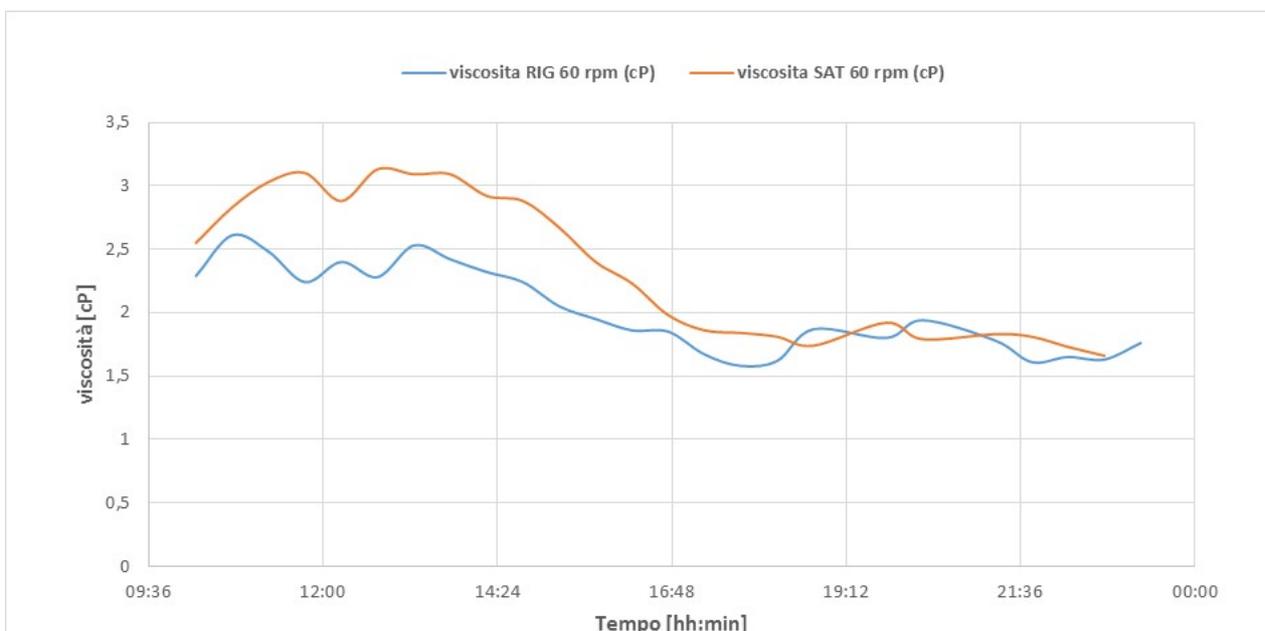


Figura 38. Andamento della viscosità (60 RPM) durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 04/05/2017)

Nella Figura 39 è riportato l'andamento del pH dei campioni di ammina saturata e ammina rigenerata.

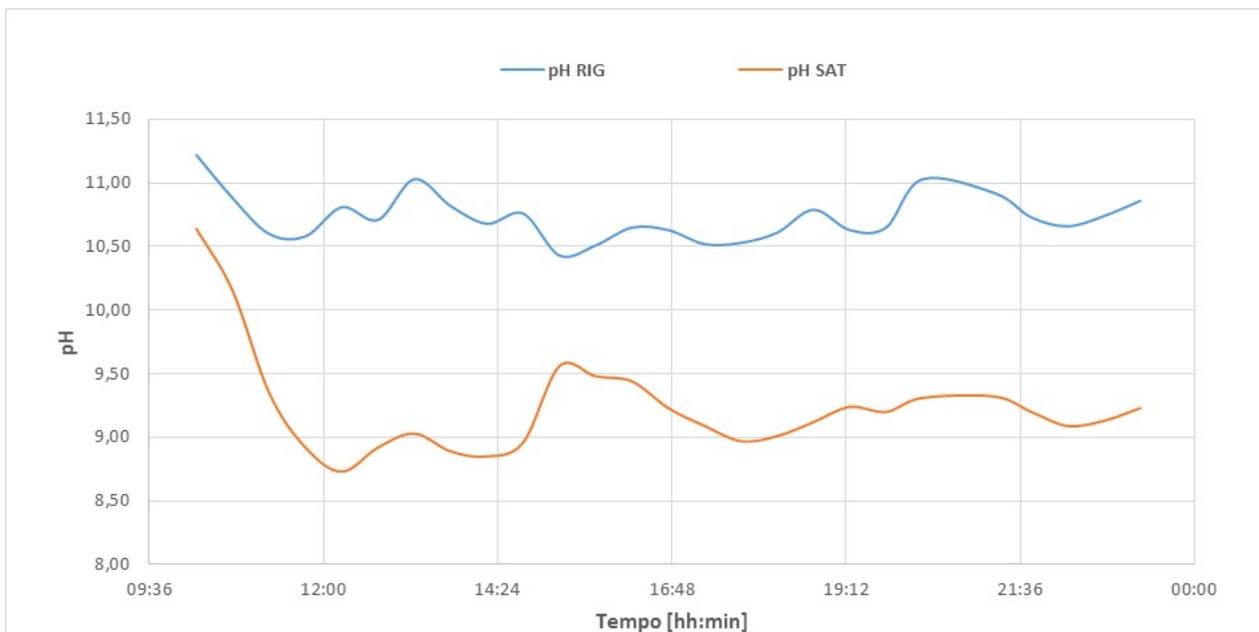


Figura 39. Andamento del pH durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 04/05/2017)

Nella Figura 40 si riporta l'andamento del caricamento per l'ammina satura e quella rigenerata.

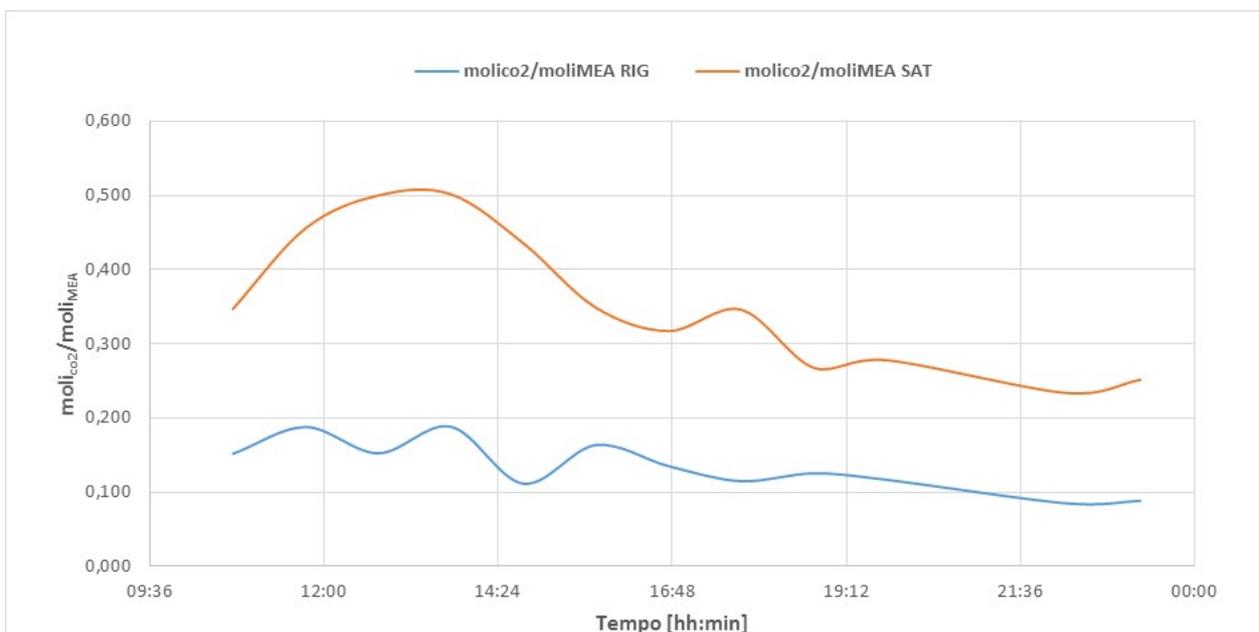


Figura 40. Andamento del caricamento durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 04/05/2017)

Il test sperimentale ha evidenziato un incremento dell'efficienza di assorbimento a seguito delle modifiche effettuate. Si ritiene che lo stesso sia migliorabile con l'aumento dell'altezza dei corpi di riempimento, e quindi con l'aumento della superficie di scambio di materia, nelle sezioni aggiuntive della colonna.

5.1.4 Test sperimentale del 12 Luglio 2017

Nel corso del test effettuato il 12/07/2017 il sistema di assorbimento della CO₂ utilizzato è stata la colonna a riempimento, collegata alla colonna di rigenerazione in maniera diretta, senza serbatoi di accumulo del solvente; rispetto ai test precedenti la colonna differisce per il riempimento: le sezioni di colonna che sono state aggiunte prima del test del 4 Maggio 2017 allo scopo di incrementarne l'altezza, sono state riempite degli stessi corpi ceramici (selle di Berl) al fine di aumentare la superficie di contatto liquido/gas. E' stato inoltre rimosso lo scambiatore di calore posizionato sulla linea di ingresso dell'ammina alla colonna di assorbimento. Gli obiettivi del test sperimentale erano:

- valutare il funzionamento della colonna di assorbimento a seguito delle modifiche impiantistiche;
- valutare il funzionamento in continuo del sistema assorbimento/rigenerazione utilizzando monoetanolamina 5M e con un gas mix di anidride carbonica (CO₂) e azoto (N₂) tale da simulare fumi da combustione;
- valutare il funzionamento della nuova unità di assorbimento della CO₂ (colonna a riempimento) realizzata nella precedente annualità CERSE;
- valutare la densità (compensata rispetto alla temperatura), la viscosità, il pH e il caricamento della soluzione nel ciclo assorbimento/rigenerazione;
- confrontare i valori di densità misurati tramite densimetri in linea compensati in temperatura (DT001 e DT002) e quelli misurati dal densimetro da laboratorio (DENSITY MATER DMA35);
- valutare il degradamento dell'ammina nel tempo.

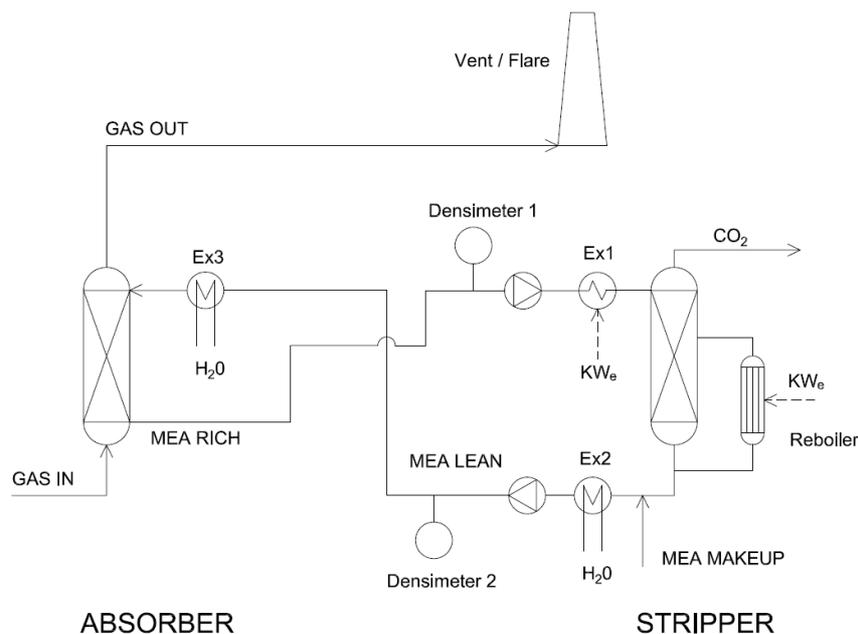


Figura 41. Schema semplificato del sistema di assorbimento-rigenerazione utilizzato durante il test del 12/07/2017.

La durata della prova è stata di 12 ore.

Sezione di assorbimento

Le caratteristiche in termini di portate (di syngas e solvente) e concentrazioni della sezione di assorbimento nel corso del test sperimentale sono riportate in Tabella 17.

Tabella 17. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂ (12/07/2017)

| | |
|---|-----------------------|
| Portata di miscela CO ₂ - N ₂ | 22 kg/h |
| Portata ammina sezione di assorbimento | 85 dm ³ /h |
| Portata ammina rigenerata | 85 dm ³ /h |
| Concentrazione CO ₂ | 15% vol. |
| Rapporto L/G | 3,86 |

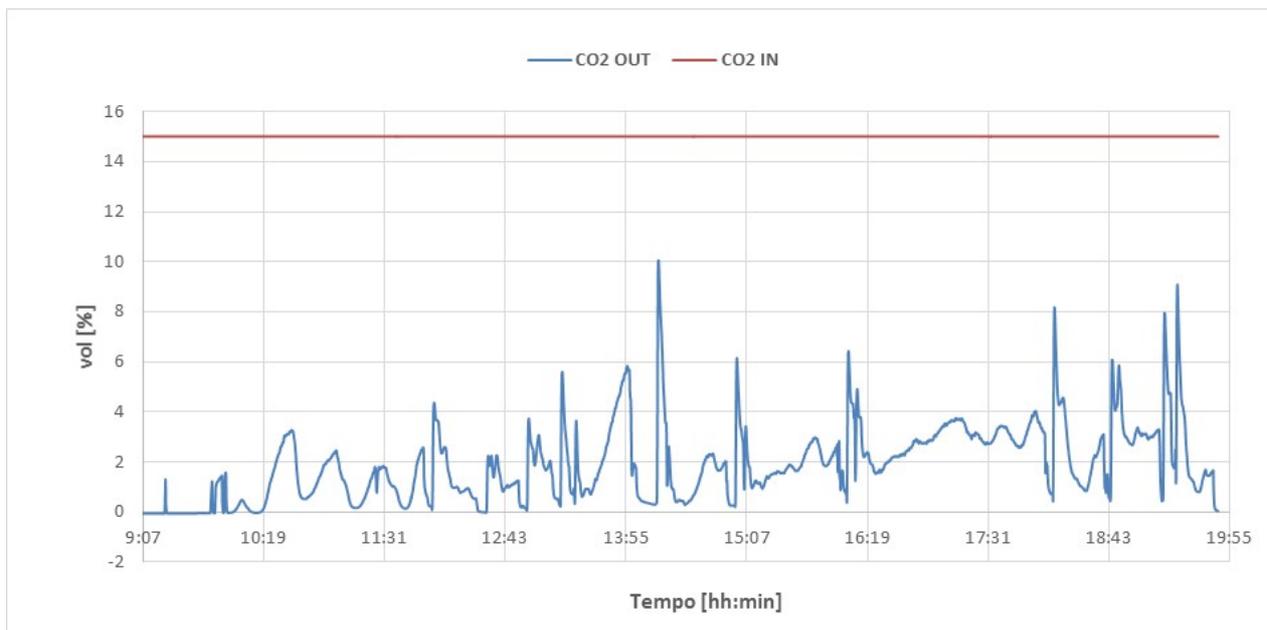


Figura 42. Sezione di cattura: concentrazione di CO₂ (Test del 12/07/2017)

Il grafico in Figura 34 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso al sistema e in uscita dallo stadio di assorbimento; quest'ultima risulta crescente durante il corso del test sperimentale. L'efficienza di abbattimento ha una tendenza a decrescere durante l'arco della sperimentazione; ciò è causato dall'incremento della concentrazione di CO₂ nella soluzione amminica; il valore medio dell'efficienza di rimozione è stato dell'88%.

Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle condizioni di processo riportate in Tabella 18.

Tabella 18. Set-point dei principali parametri di processo (12/07/2017)

| | |
|---|-----------------------|
| Set point livello liquido in colonna | 155 (mm) |
| Temperatura set-point ribollitore | 113°C |
| Temperatura preriscaldamento ammina | 80°C |
| Set point temperatura di sicurezza ribollitore | 150°C |
| Temperatura in ingresso al condensatore di testa | 105-119°C |
| Set point temperatura controllo prodotto | 30°C |
| Set point temperatura di sicurezza | 90°C |
| Set point temperatura controllo scarico gas | 30°C |
| Set point portata controllo alimentazione | 85 dm ³ /h |
| Set point pressione in colonna | 300mbar |

Durante la prova è stata monitorata la portata della corrente gassosa di CO₂ desorbita (tramite un rotometro posto a valle della valvola di scarico CO₂ dall'impianto): tale portata è risultata pari a circa 1,36 Nm³/h. Tramite i contatori elettrici sono stati valutati i consumi globali di energia da parte del ribollitore della colonna di rigenerazione e dal sistema di preriscaldamento delle ammine; da questo è stata calcolata la potenza media assorbita durante la sperimentazione di cui si riporta l'andamento in Figura 35. Durante tale test sperimentale i consumi elettrici del ribollitore elettrico della colonna di stripping sono stati nell'ordine dei 8,5 kWe mentre quelli del preriscaldamento del solvente si sono attestati a circa 1,75 kWe.

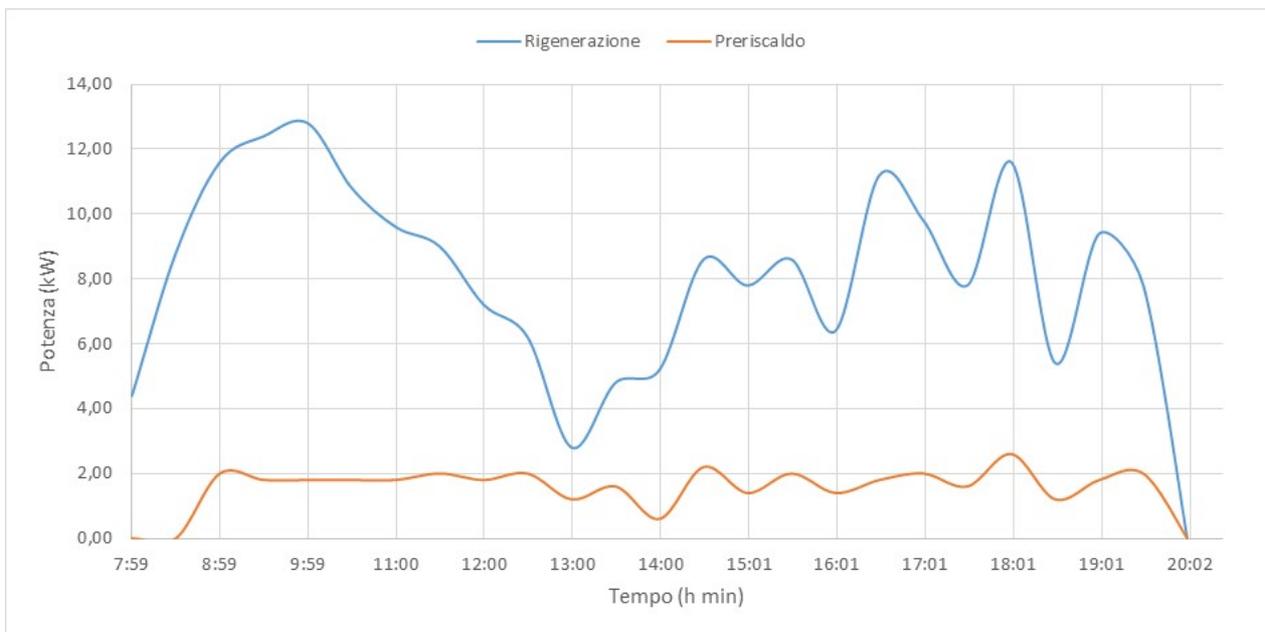


Figura 43. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre-riscaldamento (Test del 12/07/2017)

Durante il test sono stati prelevati ogni 30 minuti le seguenti tipologie di campioni:

- solvente a base di ammine uscente dal sistema di assorbimento CO₂ (ammina SAT),
- solvente uscente dalla colonna di rigenerazione (ammina RIG).

Su ciascuno di questi campioni, nell'arco della stessa giornata, sono state eseguite le misure di pH, densità e viscosità. Considerando che le misure di densità e viscosità dipendono dalla temperatura, i campioni sono stati analizzati alla stessa temperatura di circa 20°C. I risultati delle analisi sono riportati nella Tabella 19 per l'ammina saturata e nella Tabella 20 per l'ammina rigenerata.

Tabella 19. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (SATURA) (Test del 12/07/2017)

| ora | Densità SAT @ 20°C ±1 (kg/m ³) | T ±0,2(°C) | Viscosità (cP) 60 RPM | pH ±0,01 @ 25°C | moli _{CO2} /moli _{MEA} |
|-------|--|------------|--------------------------|--------------------|--|
| 9:00 | 1039,9 | 29,1 | 2,23 | 10,31 | 0,220 |
| 9:30 | 1060,7 | 30,5 | 2,30 | 9,89 | |
| 10:00 | 1076,5 | 33,7 | 2,45 | 9,49 | 0,424 |
| 10:30 | 1084,1 | 30,1 | 2,51 | 9,10 | |
| 11:00 | 1082,2 | 34,2 | 2,40 | 8,72 | 0,451 |
| 11:30 | 1082,4 | 30,0 | 2,32 | 8,63 | |
| 12:00 | 1080,3 | 32,2 | 2,23 | 8,69 | 0,380 |
| 12:30 | 1077,2 | 30,5 | 2,21 | 9,00 | |
| 13:00 | 1077,2 | 35,5 | 2,34 | 9,24 | 0,364 |
| 13:30 | 1083,5 | 36,4 | 2,60 | 9,30 | |
| 14:00 | 1091,3 | 35,2 | 2,90 | 9,05 | 0,438 |
| 14:30 | 1095,4 | 33,9 | 2,68 | 8,95 | |
| 15:00 | 1096,5 | 32,8 | 3,07 | 8,88 | 0,442 |
| 15:30 | 1098,7 | 30,5 | 2,90 | 8,85 | |
| 16:00 | 1095,5 | 32,5 | 3,08 | 8,87 | 0,302 |
| 16:30 | 1094,8 | 32,5 | 2,80 | 8,80 | |
| 17:00 | 1091,4 | 32,9 | 2,66 | 8,77 | 0,470 |
| 17:30 | 1089,2 | 33,3 | 2,57 | 8,68 | |
| 18:00 | 1090,9 | 27,8 | 2,47 | 8,73 | 0,386 |
| 18:30 | 1085,1 | 32,3 | 2,43 | 8,69 | |
| 19:00 | 1086,1 | 32,0 | 2,45 | 8,72 | 0,392 |
| 19:30 | 1087,8 | 32,1 | 2,38 | 8,75 | |
| 20:00 | 1089,2 | 32,4 | 2,51 | 8,81 | 0,419 |

Tabella 20. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (RIGENERATA) (Test del 12/07/2017)

| ora | Densità RIG @ 20°C ±1 (kg/m ³) | T ±0,2(°C) | Viscosità (cP) 60 RPM | pH ±0,01 @ 25°C | moli _{CO2} /moli _{MEA} |
|-------|--|------------|--------------------------|--------------------|--|
| 9:00 | 1015,8 | 28,5 | 1,96 | 10,33 | 0,116 |
| 9:30 | 1027,6 | 29,3 | 2,1 | 10,57 | |
| 10:00 | 1032,2 | 31,0 | 1,96 | 10,46 | 0,161 |
| 10:30 | 1030,0 | 29,2 | 2,05 | 10,44 | |
| 11:00 | 1030,4 | 33,5 | 1,96 | 10,44 | 0,145 |
| 11:30 | 1011,4 | 31,3 | 1,85 | 10,39 | |
| 12:00 | 1003,2 | 33,3 | 1,78 | 10,35 | 0,100 |
| 12:30 | 1030,6 | 33,6 | 2,03 | 10,42 | |
| 13:00 | 1038,8 | 35,8 | 2,16 | 10,20 | 0,193 |
| 13:30 | 1047,3 | 35,3 | 2,4 | 10,43 | |
| 14:00 | 1043,7 | 33,2 | 2,68 | 10,19 | 0,217 |
| 14:30 | 1046,2 | 33,0 | 2,58 | 10,35 | |
| 15:00 | 1041,4 | 32,4 | 2,40 | 10,26 | 0,246 |
| 15:30 | 1046,4 | 30,6 | 2,33 | 10,20 | |
| 16:00 | 1046,5 | 31,7 | 2,24 | 10,12 | 0,197 |
| 16:30 | 1045,4 | 29,9 | 2,42 | 10,21 | |
| 17:00 | 1044,9 | 29,5 | 2,22 | 10,78 | 0,241 |
| 17:30 | 1043,2 | 30,3 | 2,1 | 10,14 | |
| 18:00 | 1043,2 | 30,4 | 2,19 | 10,22 | 0,211 |
| 18:30 | 1041,5 | 30,7 | 2,22 | 10,23 | |
| 19:00 | 1047,1 | 31,3 | 2,18 | 10,15 | 0,230 |
| 19:30 | 1043,5 | 31,1 | 2,22 | 10,28 | |
| 20:00 | 1045,1 | 31,1 | 2,33 | 10,03 | 0,199 |

Nella Figura 36 si riportano i dati di densità per ammina saturata e ammina rigenerata relativi alle misurazioni eseguite con il densimetro portatile da laboratorio DENSITY MATER DMA35.

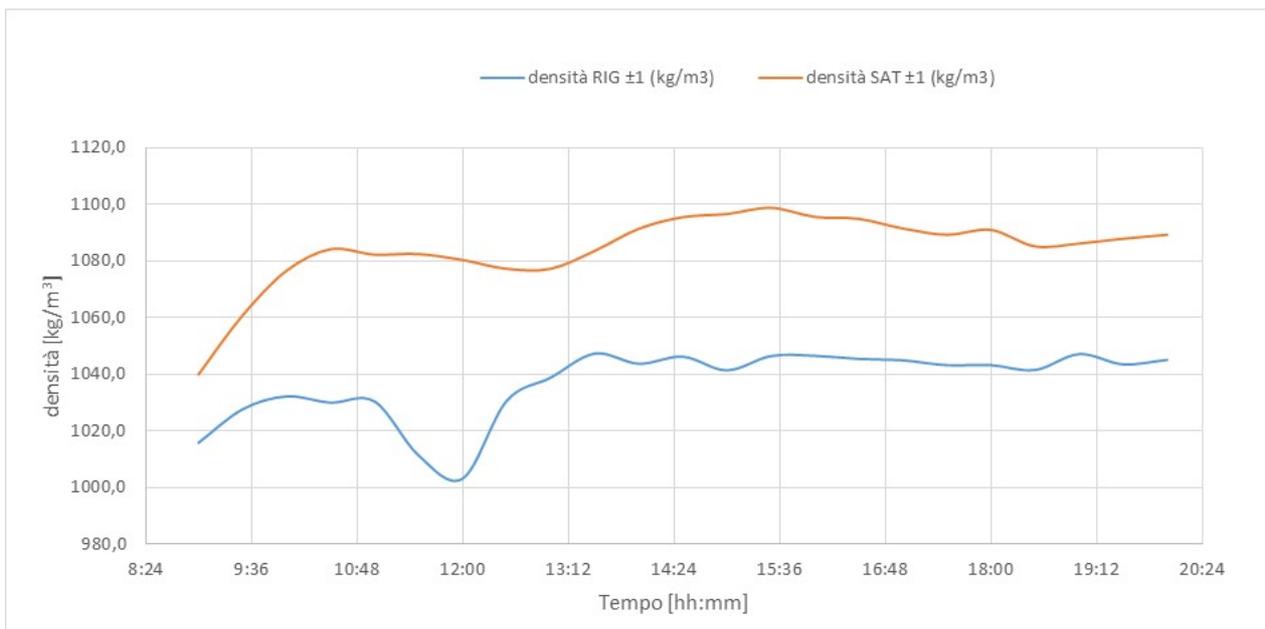


Figura 44. Andamento delle densità, rilevate con DENSITY METER DMA35, durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 12/07/2017)

Nella Figura 37 si riportano in grafico tutti i valori di densità rilevati dai densimetri DT001 e DT002 raccolti durante la prova, sia per l'ammina esausta che per l'ammina rigenerata.

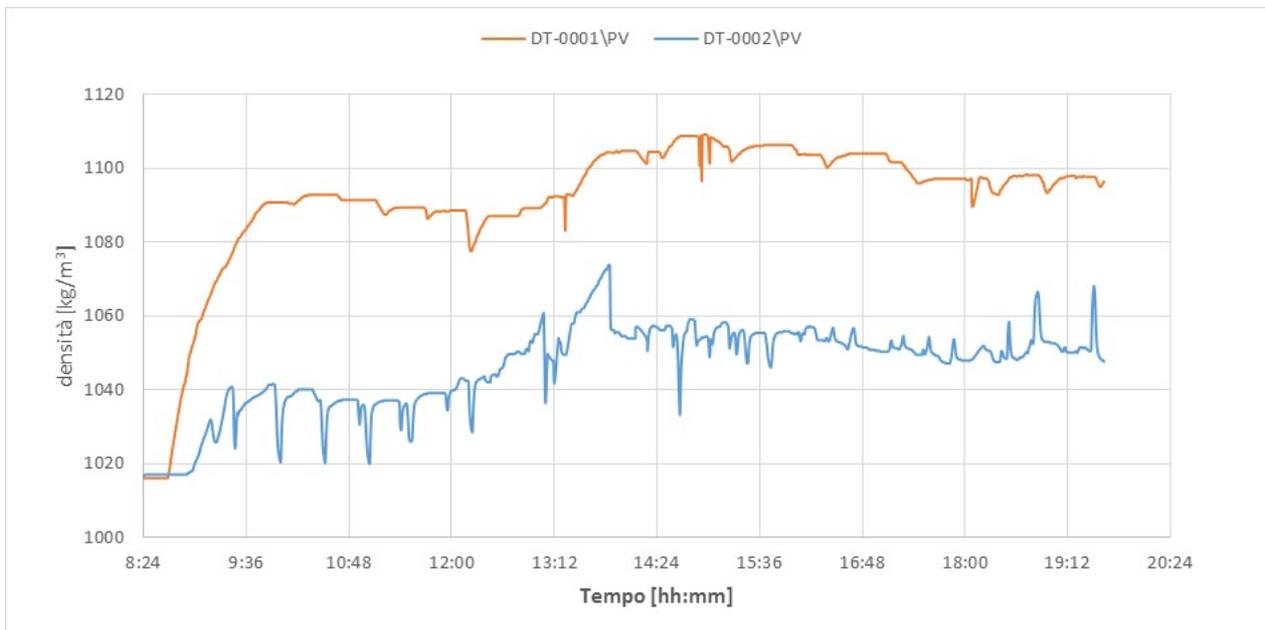


Figura 45. Andamento delle densità durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata rilevata mediante DT001 e DT002 (Test del 12/07/2017)

Nella Figura 386 è riportato l'andamento della viscosità per ammina saturata e ammina rigenerata, relativamente alla velocità di l'analisi di 60 RPM.

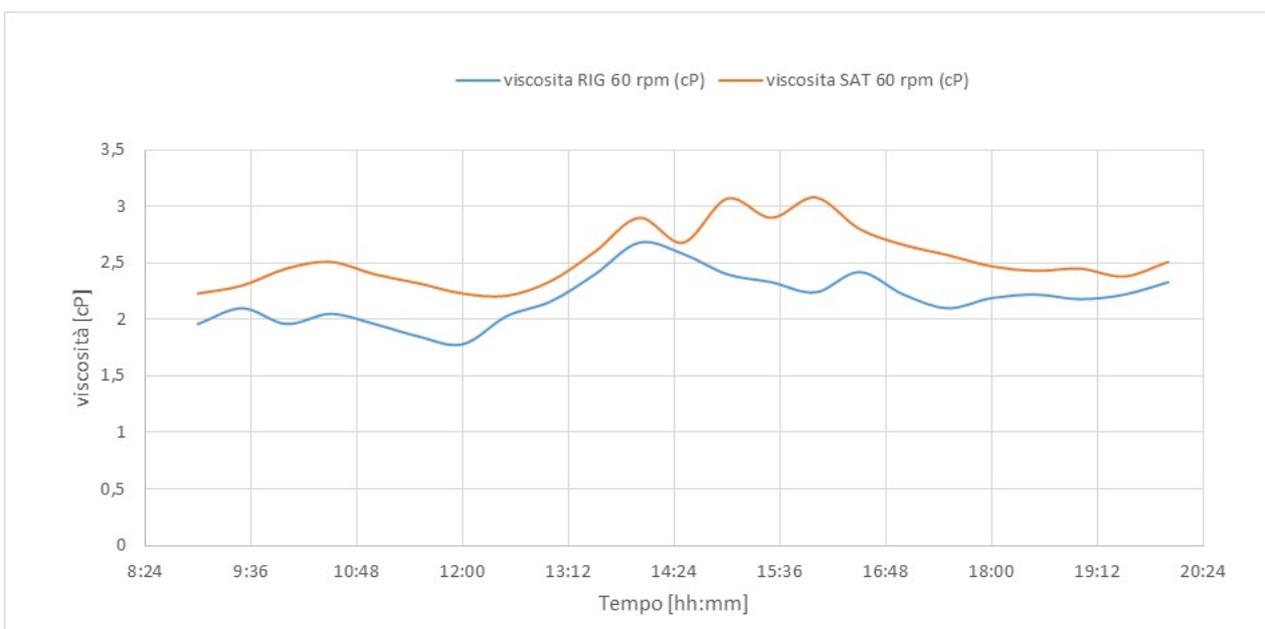


Figura 46. Andamento della viscosità (60 RPM) durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 12/07/2017)

Nella Figura 47 è riportato l'andamento del pH dei campioni di ammina saturata e ammina rigenerata.

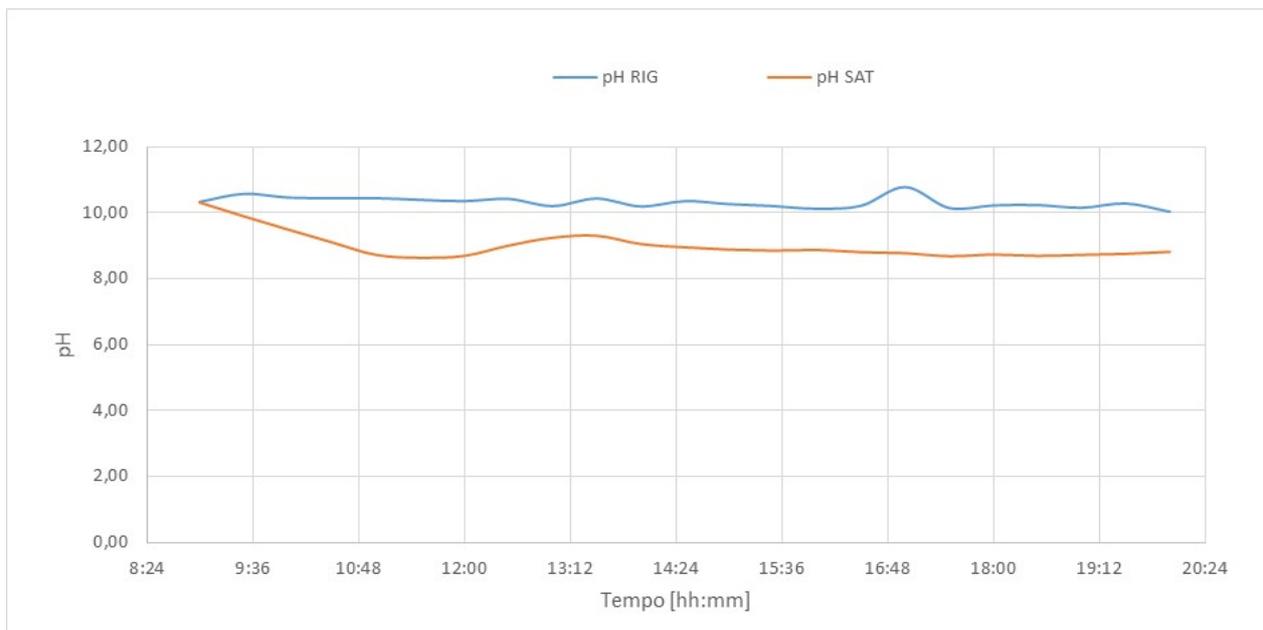


Figura 47. Andamento del pH durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 12/07/2017)

Nella Figura 40 si riporta l'andamento del caricamento per l'ammina satura e quella rigenerata.

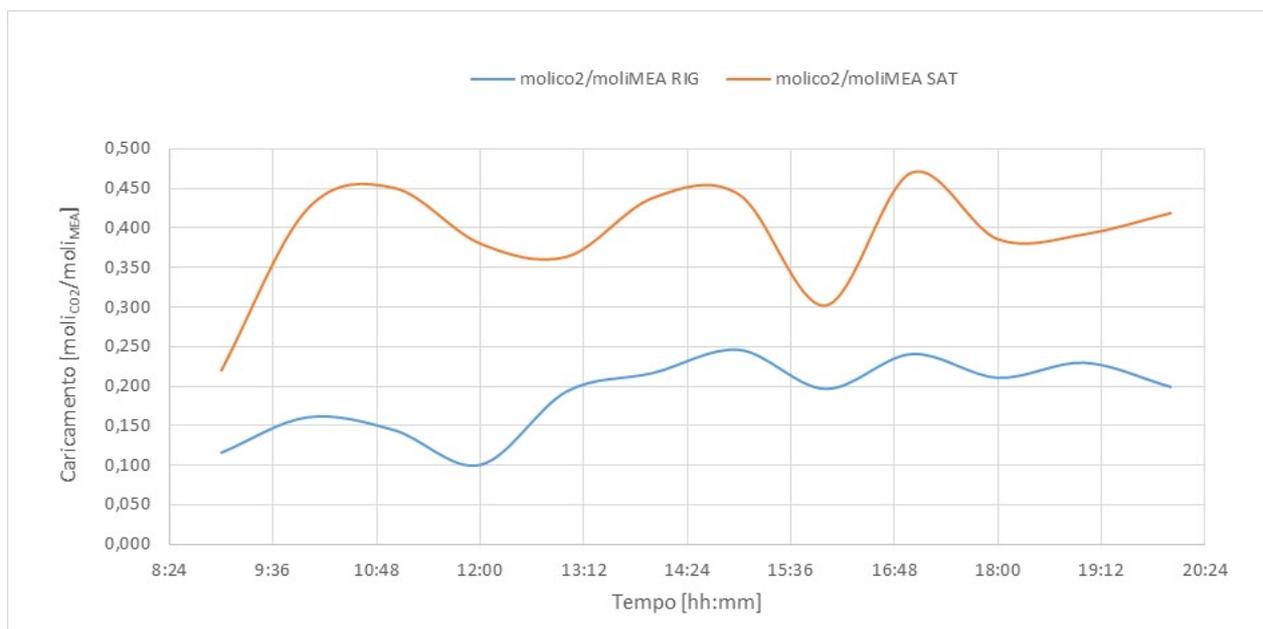


Figura 48. Andamento del caricamento durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 12/07/2017)

Il test ha mostrato un importante miglioramento nell'efficienza di assorbimento grazie alle modifiche apportate ed in particolare grazie all'aumento della sezione coperta dai corpi di riempimento. Nonostante questo, il verificarsi di importanti trascinalamenti di solvente col flusso di gas trattato comporta un valore dell'efficienza di assorbimento ancora non pienamente soddisfacente.

5.1.5 Test sperimentale del 7 Settembre 2017

Nel corso del test effettuato il 07/09/2017 il sistema di assorbimento della CO₂ utilizzato è stata la colonna a riempimento, collegata alla colonna di rigenerazione in maniera diretta, senza serbatoi di accumulo del solvente; rispetto al test precedente la colonna differisce per l'installazione di uno scambiatore di calore sulla linea del gas in uscita e di una capacità al fine di recuperare il solvente trascinato col flusso di gas e reindirizzarlo alla colonna. Gli obiettivi del test sperimentale erano:

- valutare il funzionamento della colonna di assorbimento a seguito delle modifiche impiantistiche;
- valutare il funzionamento in continuo del sistema assorbimento/rigenerazione utilizzando monoetanolamina 5M e con un gas mix di anidride carbonica (CO₂) e azoto (N₂) tale da simulare fumi da combustione;
- valutare il funzionamento della nuova unità di assorbimento della CO₂ (colonna a riempimento) realizzata nella precedente annualità CERSE;
- valutare la densità (compensata rispetto alla temperatura), la viscosità, il pH e il caricamento della soluzione nel ciclo assorbimento/rigenerazione;
- confrontare i valori di densità misurati tramite densimetri in linea compensati in temperatura (DT001 e DT002) e quelli misurati dal densimetro da laboratorio (DENSITY MATER DMA35);
- valutare il degradamento dell'ammina nel tempo.

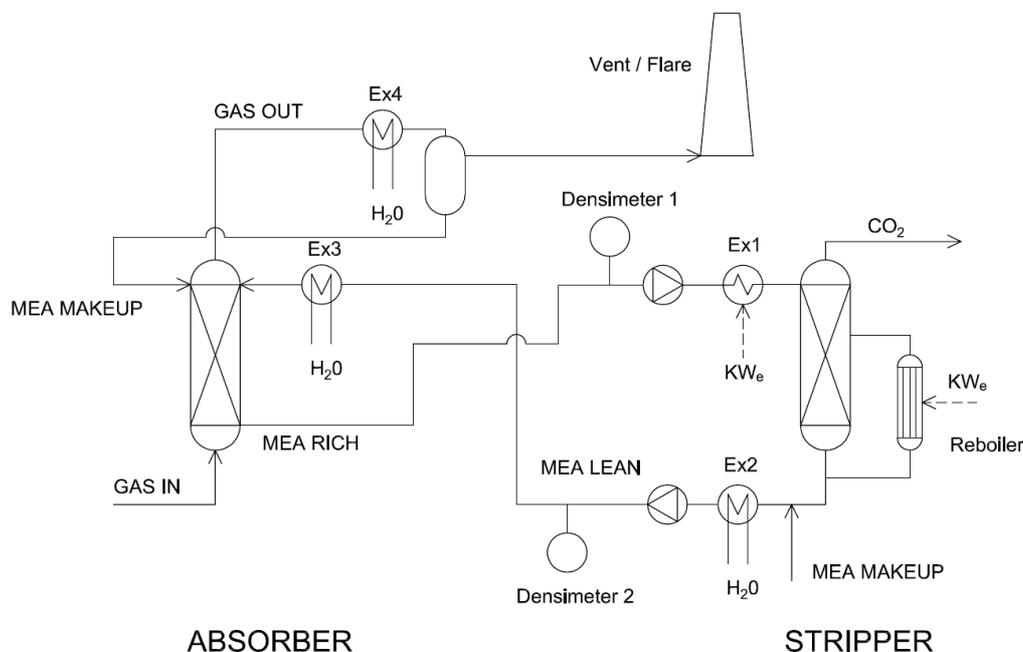


Figura 49. Schema semplificato del sistema di assorbimento-rigenerazione utilizzato durante il test del 07/09/2017.

La durata della prova è stata di 12 ore.

Sezione di assorbimento

Le caratteristiche in termini di portate (di syngas e solvente) e concentrazioni della sezione di assorbimento nel corso del test sperimentale sono riportate in Tabella 21.

Tabella 21. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂ (07/09/2017)

| | |
|---|-----------------------|
| Portata di miscela CO ₂ - N ₂ | 22 kg/h |
| Portata ammina sezione di assorbimento | 85 dm ³ /h |
| Portata ammina rigenerata | 85 dm ³ /h |
| Concentrazione CO ₂ | 15% vol. |
| Rapporto L/G | 3,86 |

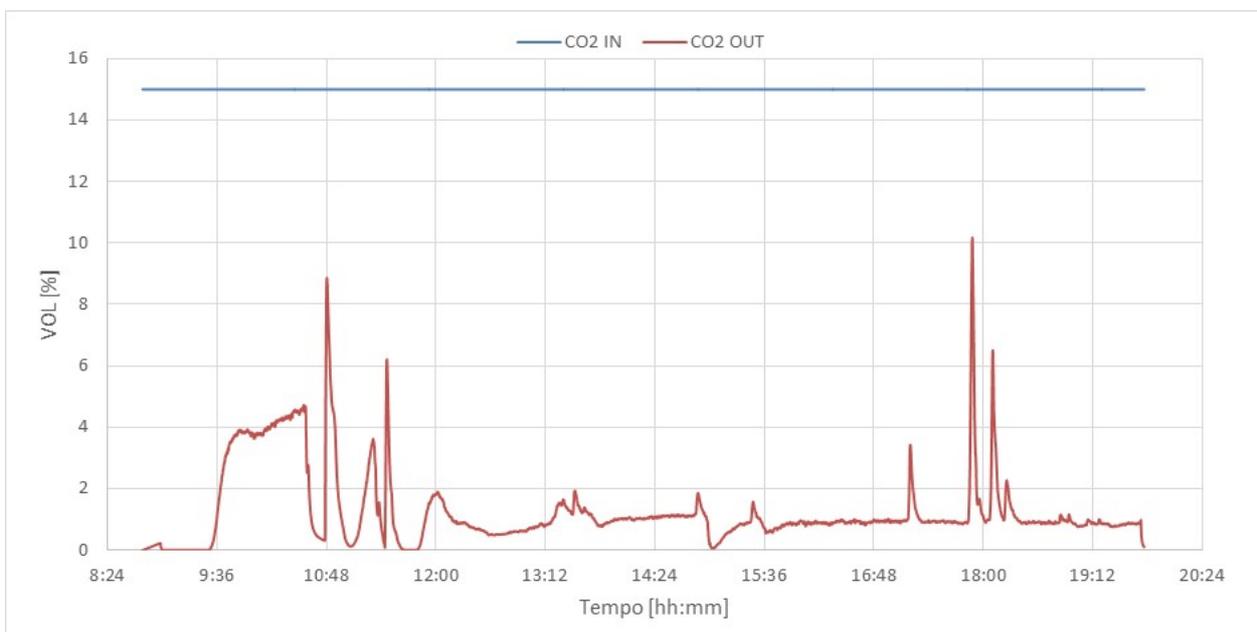


Figura 50. Sezione di cattura: concentrazione di CO₂ (Test del 07/09/2017)

Il grafico in Figura 34 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso al sistema e in uscita dallo stadio di assorbimento; l'efficienza di abbattimento risulta pressoché costante durante l'arco della sperimentazione e si è mantenuta su valori medi del 94,42%.

Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle condizioni di processo riportate in Tabella 14.

Tabella 22. Set-point dei principali parametri di processo (07/09/2017)

| | |
|---|-----------------------|
| Set point livello liquido in colonna | 155 (mm) |
| Temperatura set-point ribollitore | 112°C |
| Temperatura preriscaldamento ammina | 80°C |
| Set point temperatura di sicurezza ribollitore | 150°C |
| Temperatura in ingresso al condensatore di testa | 105-119°C |
| Set point temperatura controllo prodotto | 30°C |
| Set point temperatura di sicurezza | 90°C |
| Set point temperatura controllo scarico gas | 30°C |
| Set point portata controllo alimentazione | 85 dm ³ /h |
| Set point pressione in colonna | 300 mbar |

Durante la prova è stata monitorata la portata della corrente gassosa di CO₂ desorbita (tramite un rotometro posto a valle della valvola di scarico CO₂ dall'impianto): tale portata è risultata mediamente pari a circa 1,7 Nm³/h. Tramite i contatori elettrici sono stati valutati i consumi globali di energia da parte del ribollitore della colonna di rigenerazione e dal sistema di preriscaldamento delle ammine; da questo è stata calcolata la potenza media assorbita durante la sperimentazione di cui si riporta l'andamento in Figura 35. Durante tale test sperimentale i consumi elettrici del ribollitore elettrico della colonna di stripping sono stati nell'ordine dei 11,15 kWe mentre quelli del preriscaldamento del solvente si sono attestati a circa 2,60 kWe.

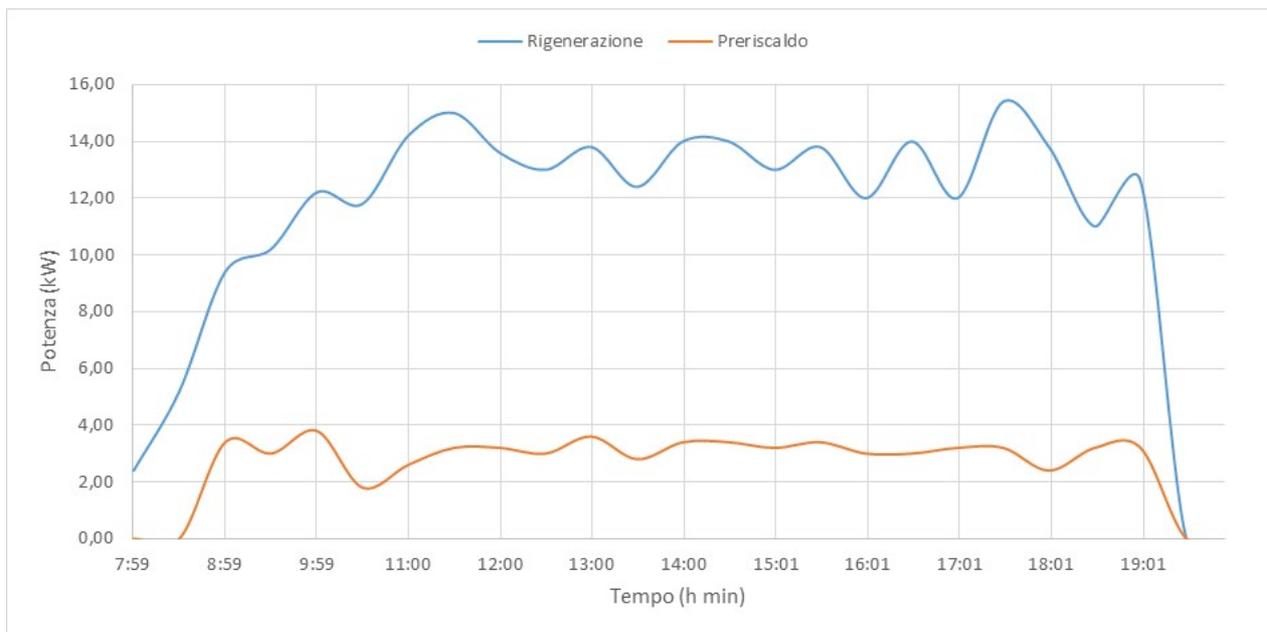


Figura 51. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre-riscaldamento (Test del 07/09/2017)

Durante il test sono stati prelevati ogni 30 minuti le seguenti tipologie di campioni:

- solvente a base di ammine uscente dal sistema di assorbimento CO₂ (ammina SAT),
- solvente uscente dalla colonna di rigenerazione (ammina RIG).

Su ciascuno di questi campioni sono state eseguite le misure di pH, densità e viscosità. Considerando che le misure di densità e viscosità dipendono dalla temperatura, i campioni sono stati analizzati alla stessa temperatura di circa 20°C. I risultati per l'ammina saturata e rigenerata sono riportati nella Tabella 23 e 24.

Tabella 23. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (SATURA) (Test del 07/09/2017)

| Ora | Densità @ 20°C ±1 (kg/m ³) | T ±0,2(°C) | Viscosità (cP) 60 RPM | pH ±0,01 @ 25°C | moli _{CO2} /moli _{MEA} |
|-------|---|------------|--------------------------|--------------------|--|
| 8:30 | 1032,2 | 26,3 | 3,78 | 10,44 | 0,12635 |
| 9:00 | 1040,3 | 26,1 | 2,66 | 10,3 | |
| 9:30 | 1052,2 | 27,8 | 2,21 | 9,95 | 0,23766 |
| 10:00 | 1064,9 | 28,3 | 2,29 | 9,3 | |
| 10:30 | 1069,8 | 28,3 | 2,2 | 8,88 | 0,352 |
| 11:00 | 1068,3 | 26,8 | 2,12 | 8,73 | |
| 11:30 | 1069,2 | 28,1 | 2,34 | 9,02 | 0,35755 |
| 12:00 | 1072,9 | 28,3 | 2,5 | 9,22 | |
| 12:30 | 1075,5 | 29,2 | 2,56 | 9,16 | 0,3825 |
| 13:00 | 1079,5 | 28,5 | 2,71 | 9,15 | |
| 13:30 | 1083,3 | 27,2 | 2,89 | 9,19 | 0,40755 |
| 14:00 | 1084,4 | 28,7 | 2,88 | 9,07 | |
| 14:30 | 1085,7 | 28,6 | 3 | 9,09 | 0,42819 |
| 15:00 | 1086,7 | 28,6 | 3,06 | 9,1 | |
| 15:30 | 1087,9 | 27,4 | 3,02 | 9,09 | 0,41727 |
| 16:00 | 1087,3 | 28,7 | 3,05 | 9,07 | |
| 16:30 | 1087,8 | 28,9 | 3,04 | 9,05 | 0,42176 |
| 17:00 | 1089,4 | 27,3 | 2,74 | 9,12 | |
| 17:30 | 1090,1 | 28,2 | 2,75 | 9,02 | 0,44417 |
| 18:00 | 1090,3 | 28,3 | 2,81 | 8,99 | |
| 18:30 | 1092,1 | 27,5 | 2,68 | 8,95 | 0,46162 |
| 19:00 | 1092,2 | 26,6 | 2,77 | 9,01 | |
| 19:30 | 1090,6 | 26,6 | 2,81 | 9,11 | 0,48872 |

Tabella 24. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (RIGENERATA) (Test del 07/09/2017)

| ora | Densità @ 20°C ±1 (kg/m ³) | T ±0,2(°C) | Viscosità (cP) 60 RPM | pH ±0,01 @ 25°C | moli _{CO2} /moli _{ME} A |
|-------|---|------------|--------------------------|-----------------------|--|
| 8:30 | 1032,2 | | 3,78 | 10,44 | |
| 9:00 | 1013,6 | 25,9 | 2,14 | 11,12 | |
| 9:30 | 1029,1 | 26,4 | 2,05 | 10,38 | 0,12635 |
| 10:00 | 1029 | 26,6 | 2,01 | 10,36 | |
| 10:30 | 1021,4 | 26,4 | 2,01 | 10,52 | 0,12165 |
| 11:00 | 1022,2 | 26,5 | 2,04 | 10,54 | |
| 11:30 | 1021 | 28,1 | 2,33 | 10,73 | 0,11992 |
| 12:00 | 1023,9 | 28 | 2,18 | 10,55 | |
| 12:30 | 1025,8 | 27,7 | 2,43 | 10,57 | 0,12104 |
| 13:00 | 1027,9 | 27,9 | 2,45 | 10,5 | |
| 13:30 | 1032,7 | 26,8 | 2,56 | 10,43 | 0,16303 |
| 14:00 | 1031,8 | 28,3 | 2,59 | 10,47 | |
| 14:30 | 1032,3 | 28 | 2,63 | 10,46 | 0,16444 |
| 15:00 | 1032,7 | 28,6 | 2,6 | 10,44 | |
| 15:30 | 1033,6 | 27,7 | 2,7 | 10,5 | 0,151657 |
| 16:00 | 1033,7 | 28,5 | 2,47 | 10,46 | |
| 16:30 | 1033,5 | 29,8 | 2,34 | 10,4 | 0,16271 |
| 17:00 | 1034,9 | 27,3 | 2,29 | 10,5 | |
| 17:30 | 1034,9 | 28,2 | 2,33 | 10,45 | 0,22617 |
| 18:00 | 1036,5 | 29,2 | 2,33 | 10,42 | |
| 18:30 | 1035,5 | 28,4 | 2,35 | 10,47 | 0,22907 |
| 19:00 | 1034,5 | 28,2 | 2,31 | 10,49 | |
| 19:30 | 1035,4 | 27,99 | 2,35 | 10,48 | 0,22589 |

Nella Figura 52 si riportano i dati di densità per ammina saturata e ammina rigenerata relativi alle misurazioni eseguite con il densimetro portatile da laboratorio DENSITY MATER DMA35.

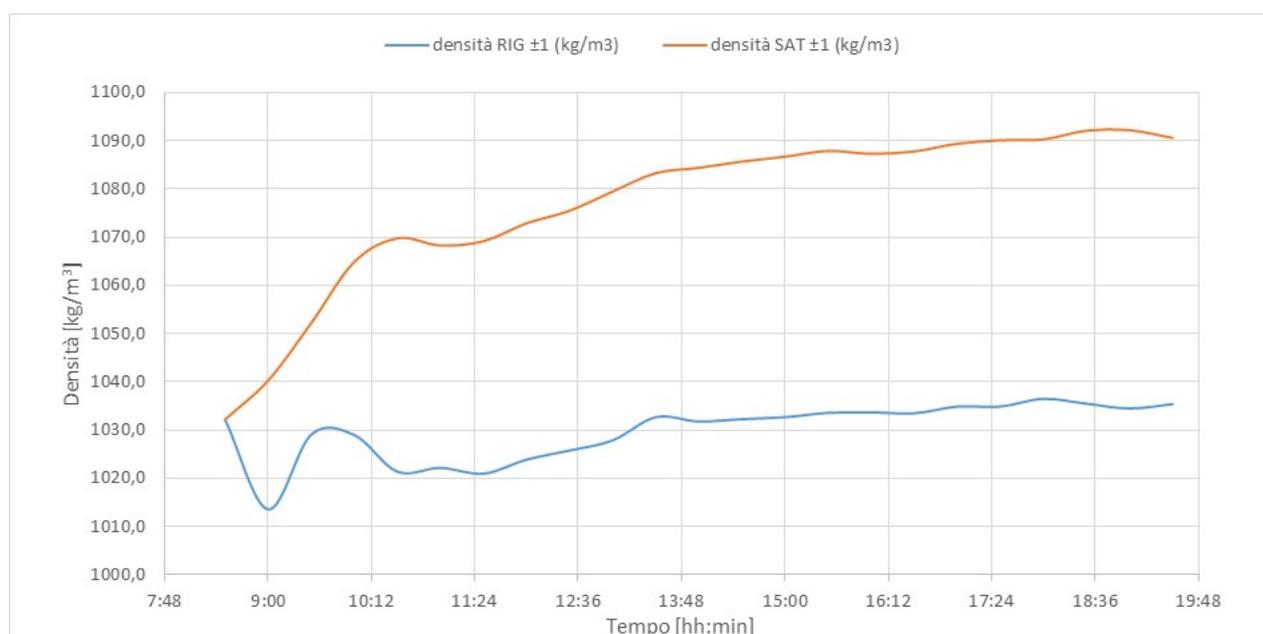


Figura 52. Andamento delle densità, rilevate con DENSITY METER DMA35, durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 07/09/2017)

Nella Figura 37 si riportano in grafico tutti i valori di densità rilevati dai densimetri DT001 e DT002 raccolti durante la prova, sia per l'ammina esausta che per l'ammina rigenerata.

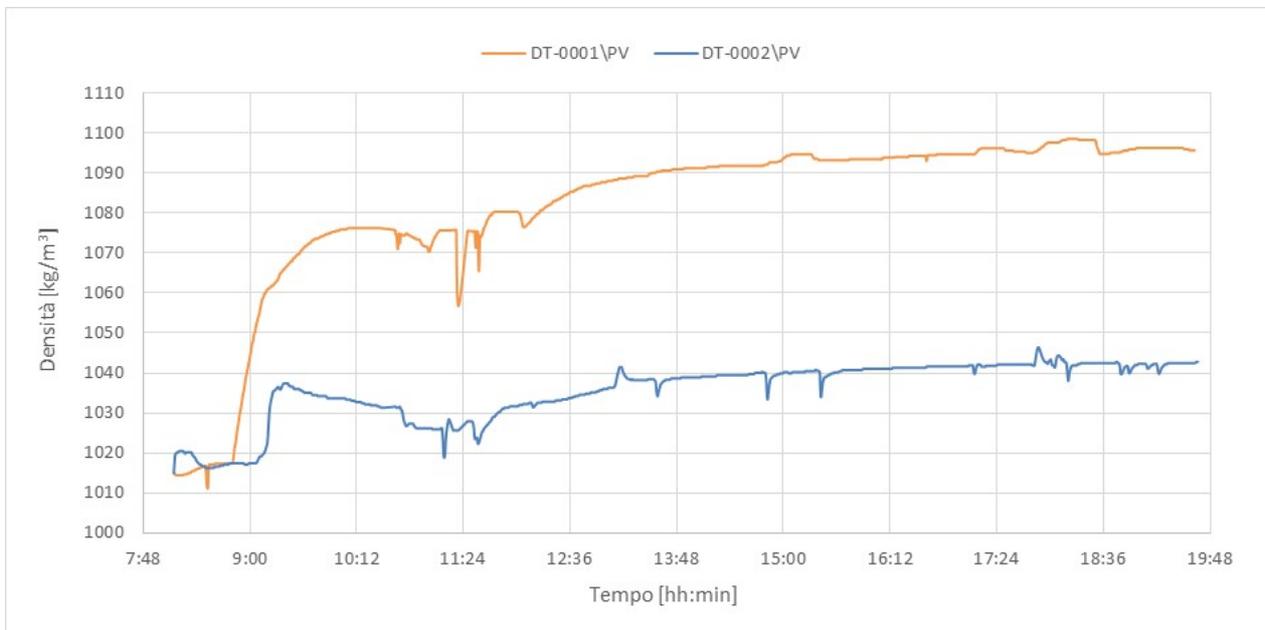


Figura 53. Andamento delle densità durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata rilevata mediante DT001 e DT002 (Test del 07/09/2017)

Nella Figura 54 è riportato l'andamento della viscosità per ammina saturo e ammina rigenerata, relativamente alla velocità di l'analisi di 60 RPM.

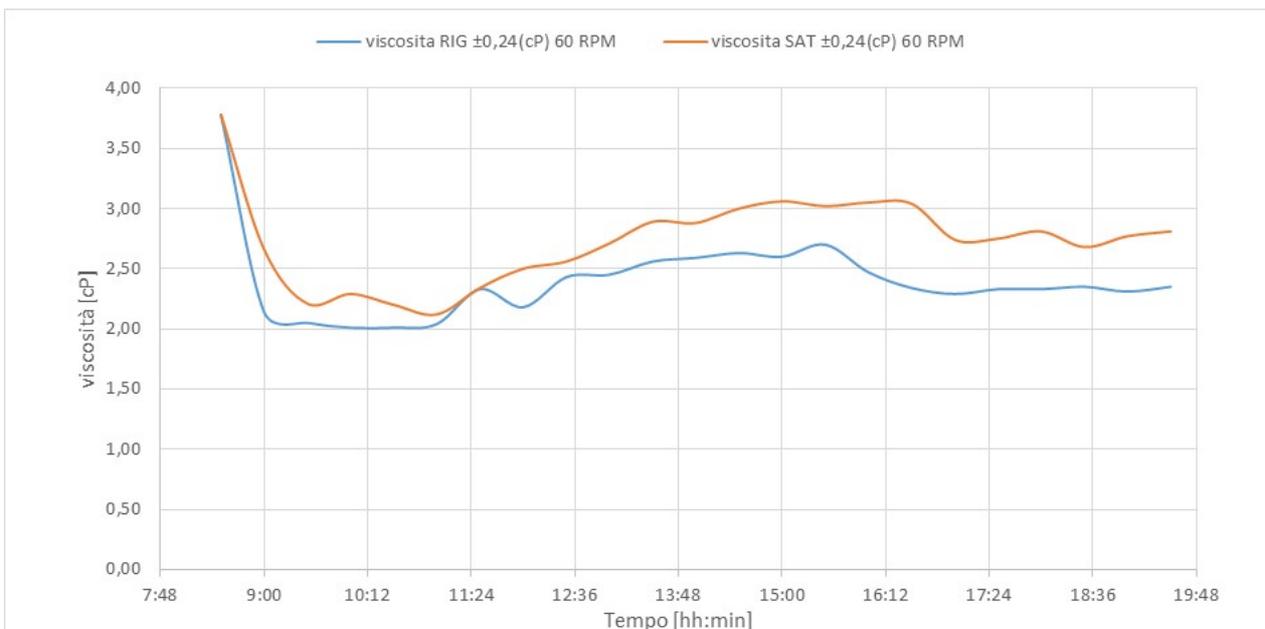


Figura 54. Andamento della viscosità (60 RPM) durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 07/09/2017)

Nella Figura 55 è riportato l'andamento del pH dei campioni di ammina saturo e ammina rigenerata.

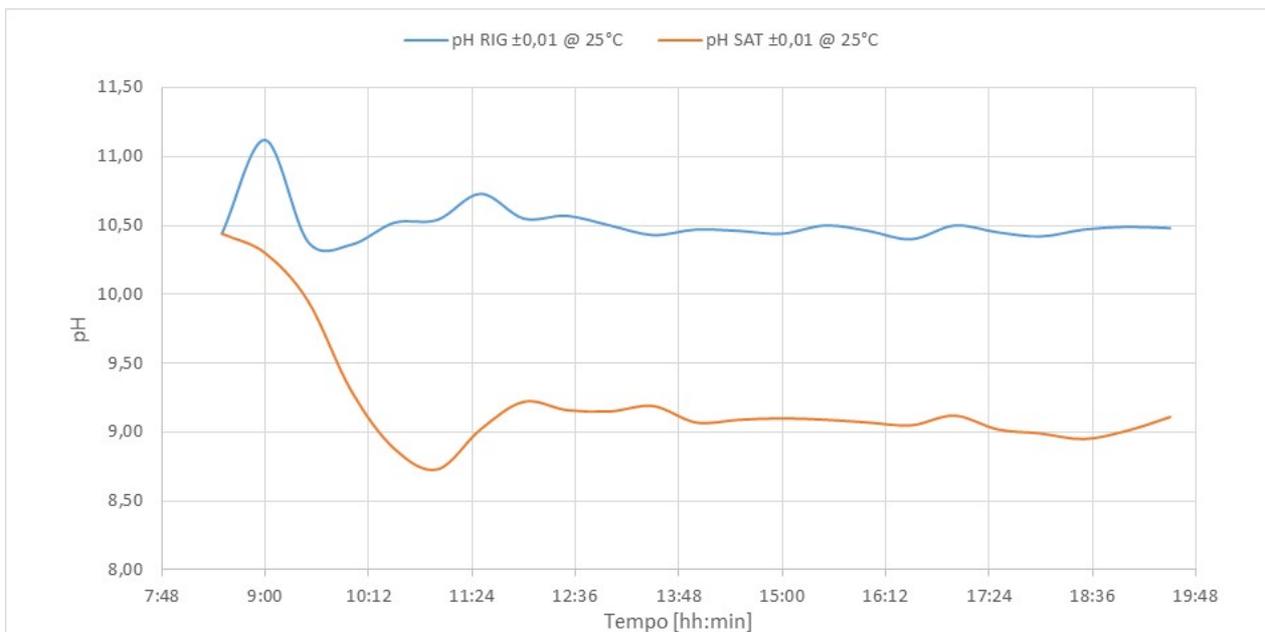


Figura 55. Andamento del pH durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 07/09/2017)

Nella Figura 56 si riporta l'andamento del caricamento per l'ammina satura e quella rigenerata.

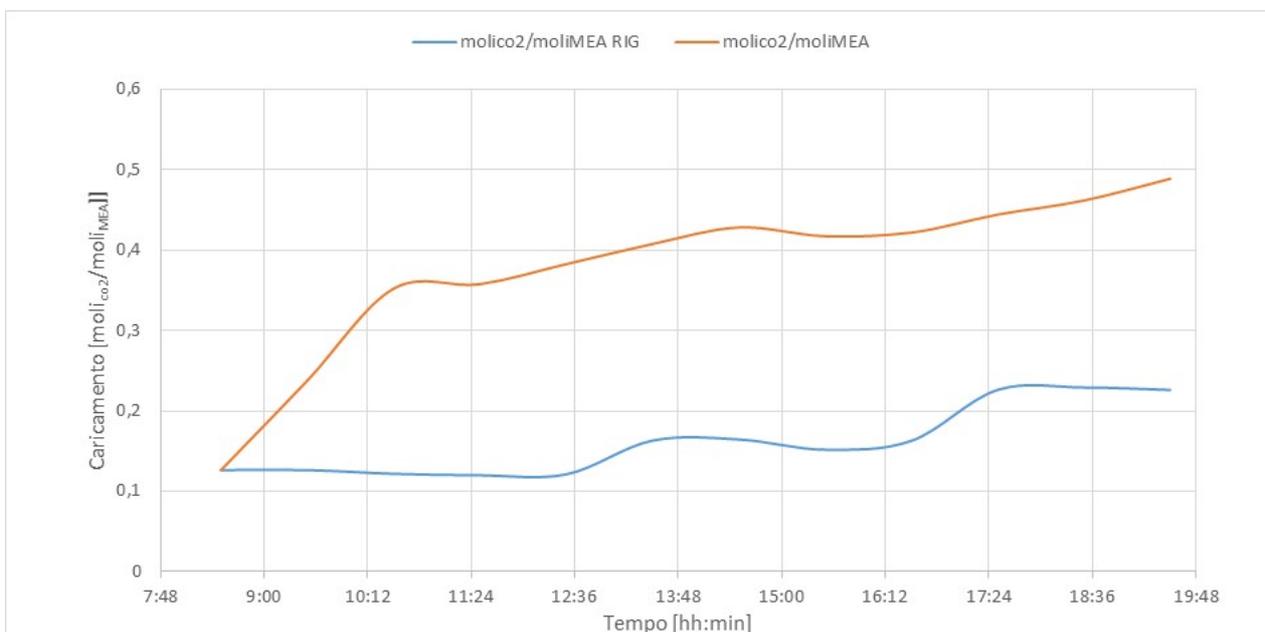


Figura 56. Andamento del caricamento durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 07/09/2017)

Grazie alle modifiche impiantistiche realizzate, riguardanti in particolare gli interventi di allungamento colonna con l'eliminazione dei problemi relativi al trascinamento del solvente, il test sperimentale ha mostrato un'efficienza di assorbimento da progetto, in linea con quanto atteso dalle attività di ottimizzazione.

5.1.6 Test sperimentale del 21 Settembre 2017

Nel corso del test effettuato il 21/09/2017 il sistema di assorbimento della CO₂ utilizzato è stata la colonna a riempimento, collegata alla colonna di rigenerazione in maniera diretta, senza serbatoi di accumulo del solvente, al fine di:

- valutare il funzionamento della colonna di assorbimento a seguito delle modifiche impiantistiche;
- valutare il funzionamento in continuo del sistema assorbimento/rigenerazione utilizzando monoetanolamina 5M e con un gas mix di anidride carbonica (CO₂) e azoto (N₂) che simuli un syngas da gassificazione e utilizzi come unità di assorbimento la colonna a riempimento in controcorrente;
- valutare il funzionamento della nuova unità di assorbimento della CO₂ (colonna a riempimento) realizzata nella precedente annualità CERSE;
- valutare la densità (compensata rispetto alla temperatura), la viscosità, il pH e il caricamento della soluzione nel ciclo assorbimento/rigenerazione;
- confrontare i valori di densità misurati tramite densimetri in linea compensati in temperatura (DT001 e DT002) e quelli misurati dal densimetro da laboratorio (DENSITY MATER DMA35);
- valutare il degradamento dell'ammina nel tempo.

La durata della prova è stata di 12 ore.

Sezione di assorbimento

Le caratteristiche in termini di portate (di syngas e solvente) e concentrazioni della sezione di assorbimento nel corso del test sperimentale sono riportate in Tabella 25.

Tabella 25. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂ (21/09/2017)

| | |
|---|-----------------------|
| Portata di miscela CO ₂ - N ₂ | 13,98 kg/h |
| Portata ammina sezione di assorbimento | 85 dm ³ /h |
| Portata ammina rigenerata | 85 dm ³ /h |
| Concentrazione CO ₂ | 25% vol. |
| Rapporto L/G | 6,08 |

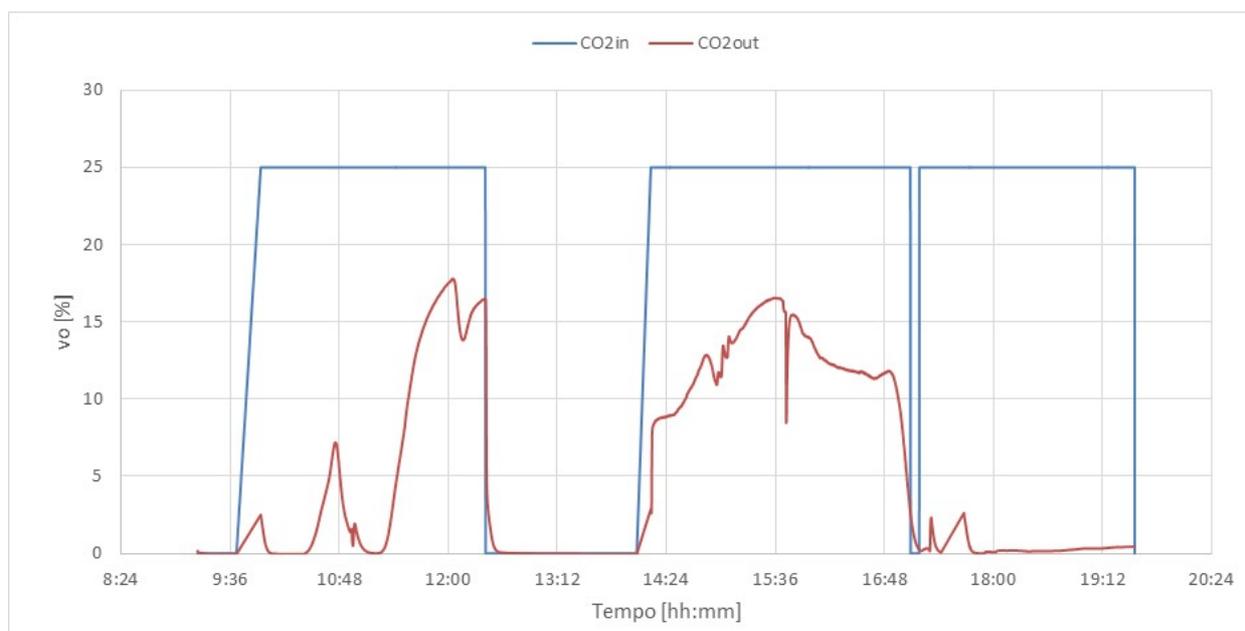


Figura 57. Sezione di cattura: concentrazione di CO₂ (Test del 21/09/2017)

Il grafico in Figura 57 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso al sistema e in uscita dallo stadio di assorbimento; è possibile notare come il test sia risultato suddiviso in tre parti, a causa della necessità di interrompere il flusso di solvente per due volte nell'arco della sperimentazione, per risolvere problematiche di stagnazione dello stesso nei setti superiori della colonna di assorbimento. Tale problematica che, come visibile dai grafici, andava a ridurre l'efficienza di assorbimento del sistema (fase 1 e fase 2), è stata risolta (fase 3) con la riduzione dei volumi di solvente in circolo. L'efficienza di abbattimento ha una tendenza a decrescere durante l'arco della sperimentazione e si è mantenuta su valori medi del 71,67% nella prima parte del test, del 50,93% nella seconda parte e del 98,8% nella terza e ultima parte dopo lo scarico del solvente in eccesso.

Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle condizioni di processo riportate in Tabella 26.

Tabella 26. Set-point dei principali parametri di processo (21/09/2017)

| | |
|--|-----------------------|
| Set point livello liquido in colonna | 155 (mm) |
| Temperatura set-point ribollitore | 115°C |
| Temperatura preriscaldamento ammina | 80°C |
| Set point temperatura di sicurezza ribollitore | 150°C |
| Temperatura in ingresso al condensatore di testa | 105-119°C |
| Set point temperatura controllo prodotto | 30°C |
| Set point temperatura di sicurezza | 90°C |
| Set point temperatura controllo scarico gas | 30°C |
| Set point portata controllo alimentazione | 85 dm ³ /h |
| Set point pressione in colonna | 300-350 mbar |

Durante la prova è stata monitorata la portata della corrente gassosa di CO₂ desorbita: tale portata è risultata mediamente pari a circa 1,06 Nm³/h. Tramite i contatori elettrici sono stati valutati i consumi globali di energia da parte del ribollitore della colonna di rigenerazione e dal sistema di preriscaldamento delle ammine; da questo è stata calcolata la potenza media assorbita durante la sperimentazione di cui si riporta l'andamento in Figura 58. Durante tale test sperimentale i consumi elettrici del ribollitore della colonna di stripping e quelli del preriscaldamento sono stati nell'ordine degli 8,58 kWe e dei 3,12 kWe.

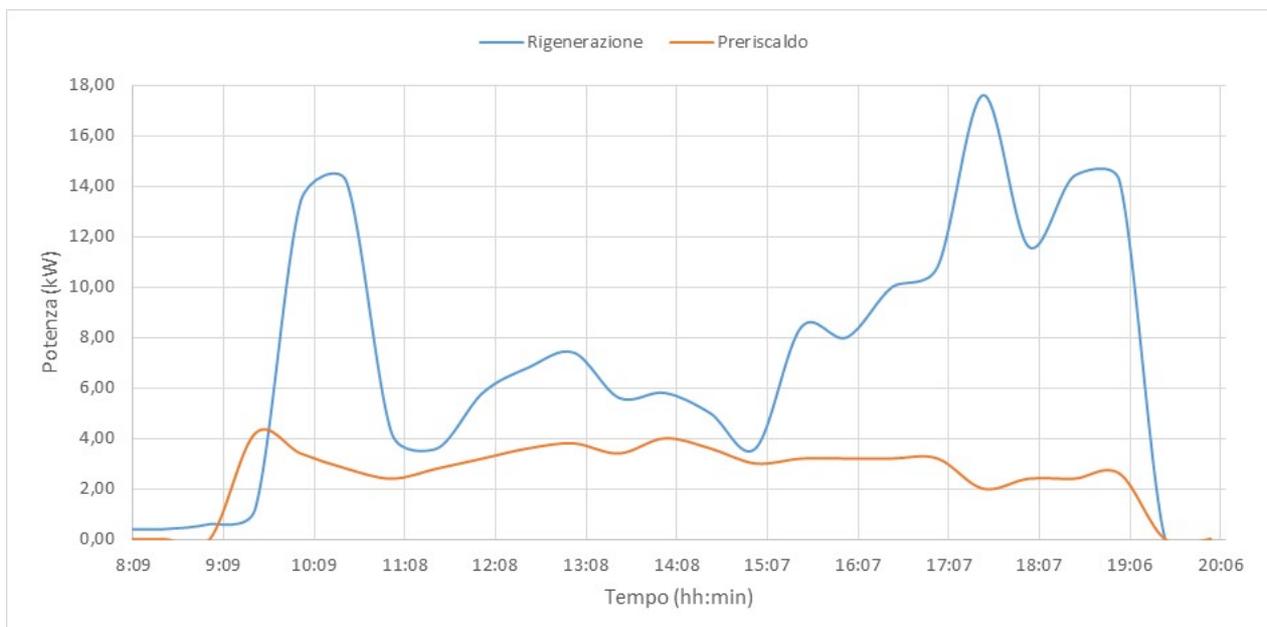


Figura 58. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre-riscaldamento (Test del 21/09/2017)

Durante il test sono stati prelevati ogni 30 minuti le seguenti tipologie di campioni:

- solvente a base di ammine uscente dal sistema di assorbimento CO₂ (ammina SAT),
- solvente uscente dalla colonna di rigenerazione (ammina RIG).

Su ciascuno di questi campioni sono state eseguite le misure di pH, densità e viscosità. Considerando che densità e viscosità dipendono dalla temperatura, i campioni sono stati analizzati alla stessa temperatura di circa 20°C. I risultati delle analisi per l'ammina satura e rigenerata sono riportati nelle Tabella 27 e Tabella 28.

Tabella 27. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (SATURA) (Test del 21/09/2017)

| ora | Densità SAT @ 20°C ±1 (kg/m ³) | T ±0,2(°C) | Viscosità (cP) 60 RPM | pH ±0,01 @ 25°C | moli _{CO2} /moli _{MEA} |
|-------|---|------------|--------------------------|--------------------|--|
| | 1028,4 | 20,8 | 2,46 | 10,98 | 0,000 |
| 10:30 | 1047,7 | 25,9 | 2,37 | 10,46 | 0,217 |
| 11:00 | 1078,5 | 27,2 | 2,71 | 9,73 | |
| 11:30 | 1083,9 | 27,3 | 2,74 | 9,43 | 0,407 |
| 12:00 | 1086,7 | 29,0 | 2,67 | 8,99 | |
| 12:30 | 1089,3 | 27,0 | 2,71 | 8,84 | 0,435 |
| 13:00 | 1078,6 | 26,2 | 2,60 | 9,53 | |
| 13:30 | 1056,1 | 25,0 | 2,28 | 10,14 | 0,288 |
| 14:00 | 1043,1 | 25,4 | 2,02 | 10,38 | |
| 14:30 | 1055,5 | 27,5 | 1,97 | 9,88 | 0,253 |
| 15:00 | 1067,4 | 28,8 | 2,00 | 9,19 | |
| 15:30 | 1071,5 | 28,7 | 2,06 | 8,80 | 0,348 |
| 16:00 | 1071,6 | 28,2 | 2,02 | 8,72 | |
| 16:30 | 1067,5 | 18,8 | 1,92 | 8,71 | 0,333 |
| 17:00 | 1063,6 | 29,6 | 1,86 | 8,63 | |
| 17:30 | 1074,4 | 30,8 | 2,22 | 9,16 | 0,370 |
| 18:00 | 1082,7 | 31,8 | 2,60 | 9,37 | |
| 18:30 | 1087,8 | 30,4 | 2,77 | 9,35 | 0,432 |
| 19:00 | 1090,4 | 28,3 | 2,83 | 9,20 | |
| 19:30 | 1095,0 | 23,0 | 3,14 | 9,21 | 0,482 |

Tabella 28. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (RIGENERATA) (Test del 21/09/2017)

| ora | Densità RIG @ 20°C ±1 (kg/m ³) | T ±0,2(°C) | Viscosità (cP) 60 RPM | pH ±0,01 @ 25°C | moli _{CO2} /moli _{MEA} |
|-------|---|------------|--------------------------|--------------------|--|
| | 1028,4 | 20,8 | 2,46 | 10,98 | 0,000 |
| 10:30 | 1040,4 | 22,6 | 2,42 | 10,72 | |
| 11:00 | 1039,8 | 23,0 | 2,47 | 10,67 | 0,116 |
| 11:30 | 1054,5 | 24,0 | 2,51 | 10,33 | |
| 12:00 | 1065,4 | 24,6 | 2,65 | 10,07 | 0,375 |
| 12:30 | 1065,5 | 25,6 | 2,47 | 9,99 | |
| 13:00 | 1056,1 | 25,8 | 2,29 | 10,11 | 0,090 |
| 13:30 | 1039,4 | 26,8 | 2,14 | 10,35 | |
| 14:00 | 1034,6 | 26,8 | 1,87 | 10,45 | 0,156 |
| 14:30 | 1035,4 | 27,1 | 1,84 | 10,34 | |
| 15:00 | 1046,5 | 27,7 | 1,90 | 10,12 | 0,081 |
| 15:30 | 1050,1 | 28,0 | 1,89 | 9,93 | |
| 16:00 | 1041,1 | 28,0 | 1,85 | 10,11 | 0,124 |
| 16:30 | 1031,3 | 28,7 | 1,69 | 10,29 | |
| 17:00 | 1033,1 | 28,2 | 2,21 | 10,71 | 0,077 |
| 17:30 | 1032,1 | 28,3 | 2,34 | 10,79 | |
| 18:00 | 1033,5 | 28,6 | 2,33 | 10,68 | 0,068 |
| 18:30 | 1035,7 | 27,3 | 2,39 | 10,72 | |
| 19:00 | 1037,6 | 26,0 | 2,41 | 10,61 | 0,058 |
| 19:30 | 1038,6 | 23,0 | 2,62 | 10,73 | |

Nella Figura 59 si riportano i dati di densità per ammina saturo e ammina rigenerata relativi alle misurazioni eseguite con il densimetro portatile da laboratorio DENSITY METER DMA35.

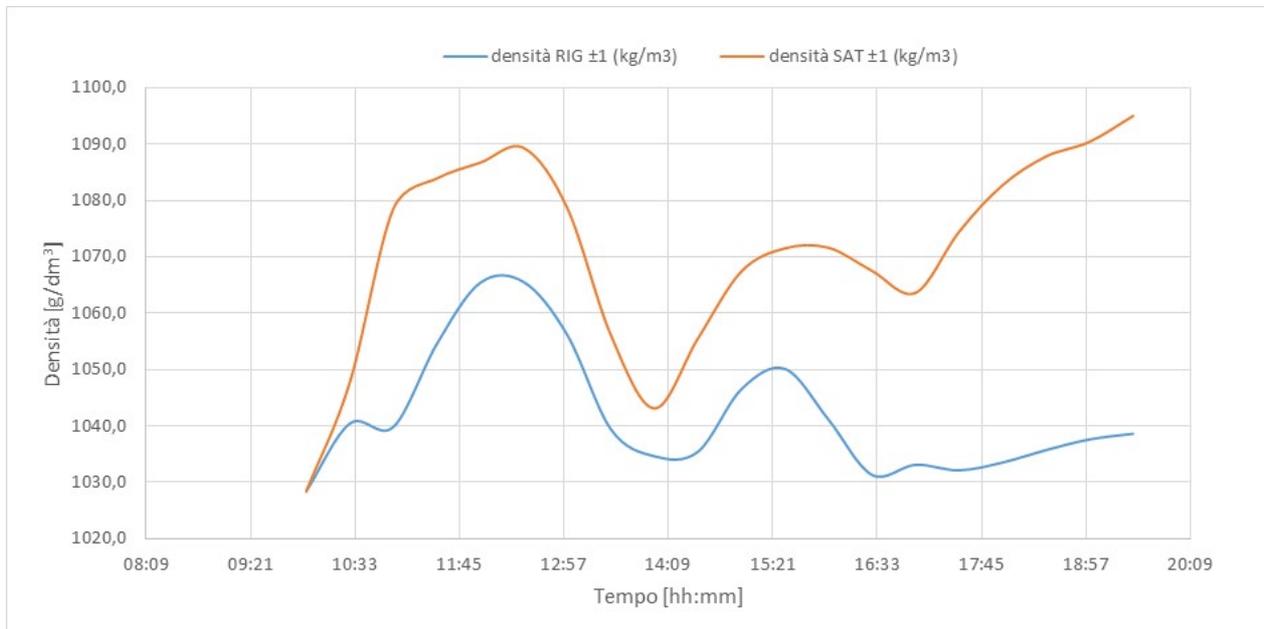


Figura 59. Andamento delle densità, rilevate con DENSITY METER DMA35, durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 21/09/2017)

Nella Figura 60 si riportano in grafico tutti i valori di densità rilevati dai densimetri DT001 e DT002 raccolti durante la prova, sia per l'ammina esausta che per l'ammina rigenerata.

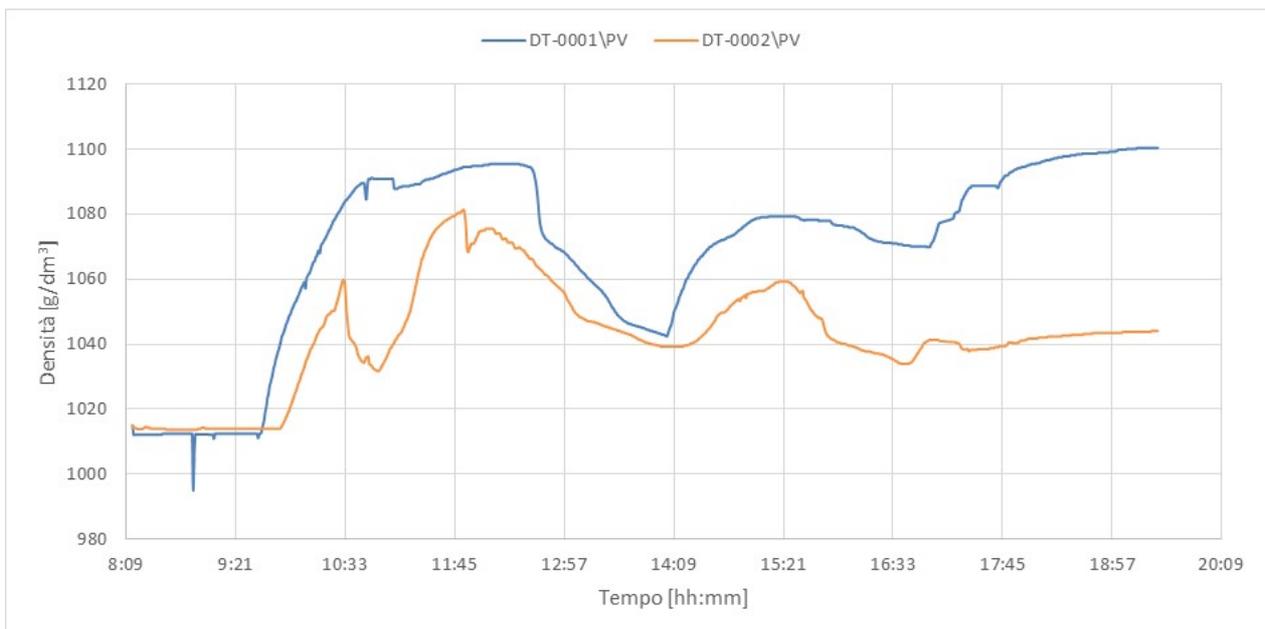


Figura 60. Andamento delle densità durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata rilevata mediante DT001 e DT002 (Test del 21/09/2017)

Nella Figura 61 è riportato l'andamento della viscosità per ammina saturo e ammina rigenerata, relativamente alla velocità di analisi di 60 RPM.

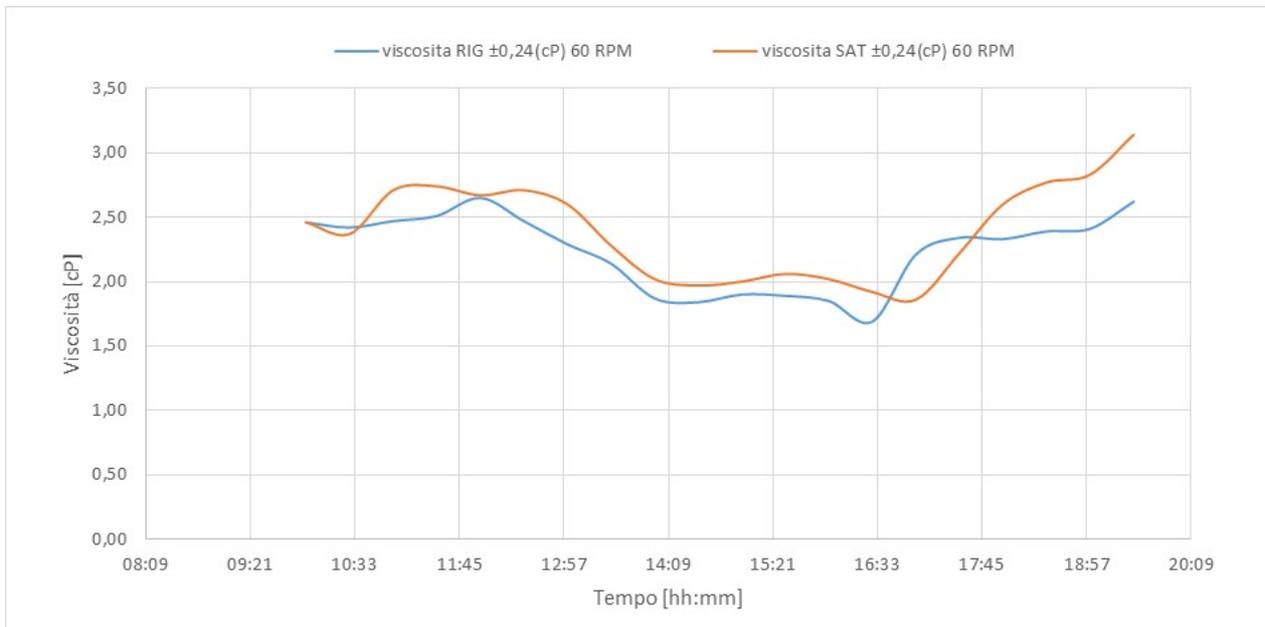


Figura 61. Andamento della viscosità (60 RPM) durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 21/09/2017)

Nella Figura 62 è riportato l'andamento del pH dei campioni di ammina saturo e ammina rigenerata.

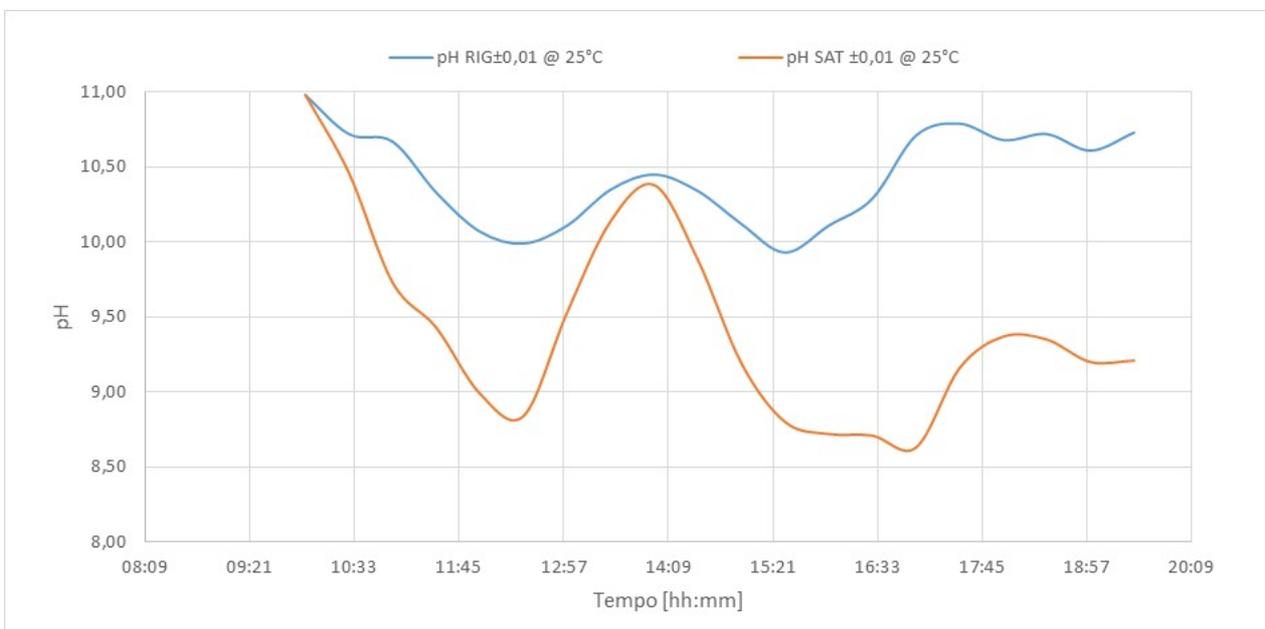


Figura 62. Andamento del pH durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 21/09/2017)

Nella Figura 63 si riporta l'andamento del caricamento per l'ammina satura e quella rigenerata.

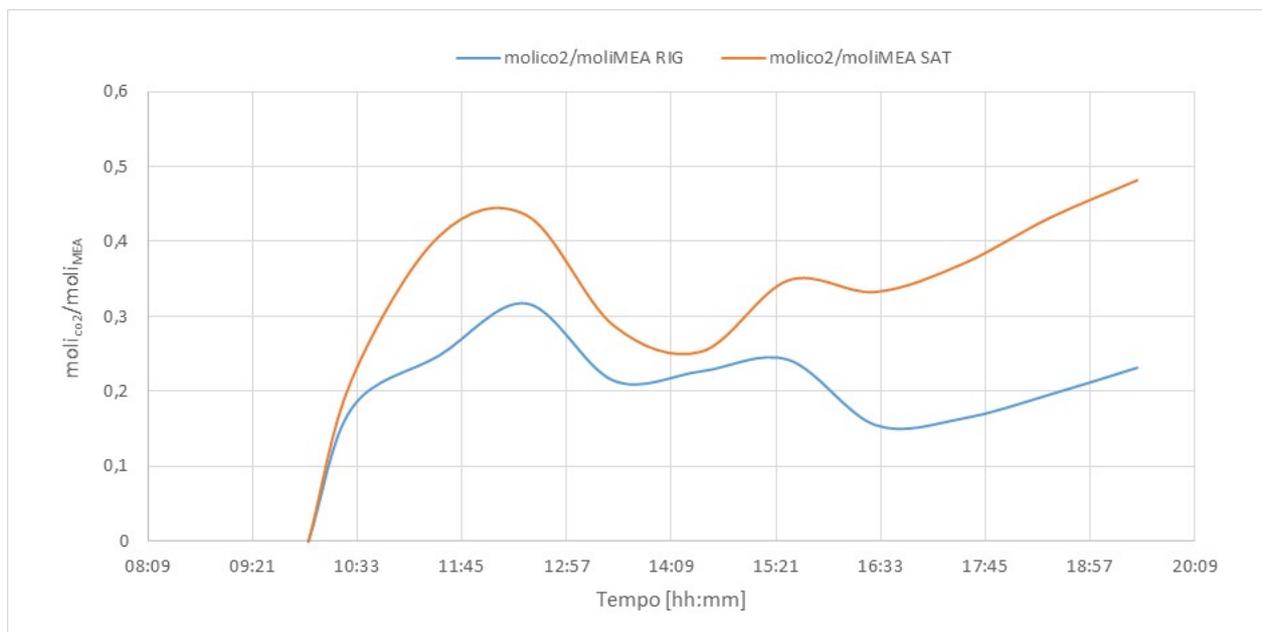


Figura 63. Andamento del caricamento durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 21/09/2017)

Durante il test sperimentale è stata utilizzata un'elevata concentrazione della CO₂ nel gas in ingresso alla colonna di assorbimento, pari al 25% (il restante 75% di N₂), al fine di simulare un syngas proveniente dal processo di gassificazione. Nel periodo iniziale si è rilevata una bassa efficienza di assorbimento; poiché altri parametri di processo, quali solvente utilizzato e caricamento iniziale del solvente, sono rimasti invariati rispetto ai precedenti test, si è valutato che tale abbassamento di efficienza fosse dovuto all'elevata concentrazione di CO₂. Ad una più attenta analisi si è rilevata una quantità di liquido nel circuito del solvente nettamente superiore a quella circolante durante i precedenti test sperimentali; per tale motivazione è stato interrotto il ricircolo del solvente e si è provveduto a scaricare una certa quantità di liquido, operazione effettuata in due differenti momenti. Alla ripresa del test sperimentale, durante la terza fase di funzionamento, si è rilevato un incremento dell'efficienza di assorbimento dal valore di circa 50% ad un valore di circa 98%.

L'analisi dei dati ha rilevato che anche in altri test sperimentali, in cui era stata introdotta un'eccessiva quantità di liquido, l'efficienza di assorbimento non aveva raggiunto risultati soddisfacenti. Ciò è dovuto ad un allagamento dei corpi di riempimento che in gergo ingegneristico ha il nome di *flooding*: il solvente che reagisce con il gas, dopo aver allagato il riempimento, ristagna sempre nella medesima posizione, senza alcun ricambio e senza poter essere rigenerato.

5.2 Risultati dei test sperimentali sulla separazione della CO₂ con utilizzo di solventi diversi

Come già anticipato, durante la campagna sperimentale, oltre ai test di assorbimento e rigenerazione con ammine primarie (monoetanolamina MEA 5M), sono stati effettuati un test su assorbimento e rigenerazione di ammine secondarie (dietanolamina DEA 5M) e uno su assorbimento e rigenerazione di ammine terziarie (metildietanolamina MDEA 5M).

I risultati di tali sperimentazioni sono di seguito descritti.

5.2.1 Test sperimentale del 13 Luglio 2017

Nel corso del test effettuato il 13/07/2017 il sistema di assorbimento della CO₂ utilizzato è stata la colonna a riempimento, collegata alla colonna di rigenerazione in maniera diretta, senza serbatoi di accumulo del solvente; la configurazione di test è identica a quella utilizzata per la prova sperimentale del 12 Luglio 2017 ed è riportata nello schema seguente. Gli obiettivi del test sperimentale erano:

- valutare il funzionamento della colonna di assorbimento a seguito delle modifiche impiantistiche;
- valutare il funzionamento in continuo del sistema assorbimento/rigenerazione utilizzando metildietanolamina 5M e con un gas mix di anidride carbonica (CO₂) e azoto (N₂) che simuli i fumi da combustione;
- valutare il funzionamento della nuova unità di assorbimento della CO₂ (colonna a riempimento) realizzata nella precedente annualità CERSE;
- valutare la densità (compensata rispetto alla temperatura), la viscosità, il pH e il caricamento della soluzione nel ciclo assorbimento/rigenerazione;
- confrontare i valori di densità misurati tramite densimetri in linea compensati in temperatura (DT001 e DT002) e quelli misurati dal densimetro da laboratorio (DENSITY MATER DMA35);
- valutare il degradamento dell'ammina nel tempo.

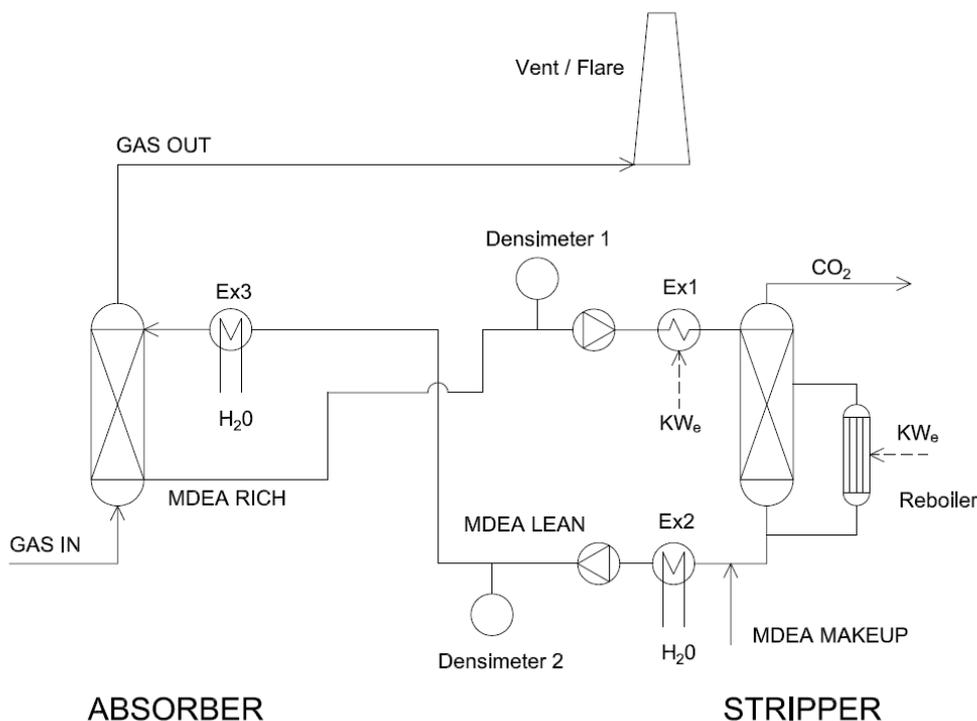


Figura 64. Schema semplificato del sistema di assorbimento-rigenerazione utilizzato durante il test del 13/07/2017.

La durata della prova è stata di 12 ore.

Sezione di assorbimento

Le caratteristiche in termini di portate (di syngas e solvente) e concentrazioni della sezione di assorbimento nel corso del test sperimentale sono riportate in Tabella 29.

Tabella 29. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂ (13/07/2017)

| | |
|---|-----------------------|
| Portata di miscela CO ₂ - N ₂ | 22 kg/h |
| Portata ammina sezione di assorbimento | 85 dm ³ /h |
| Portata ammina rigenerata | 85 dm ³ /h |
| Concentrazione CO ₂ | 15% vol. |
| Rapporto L/G | 3,86 |

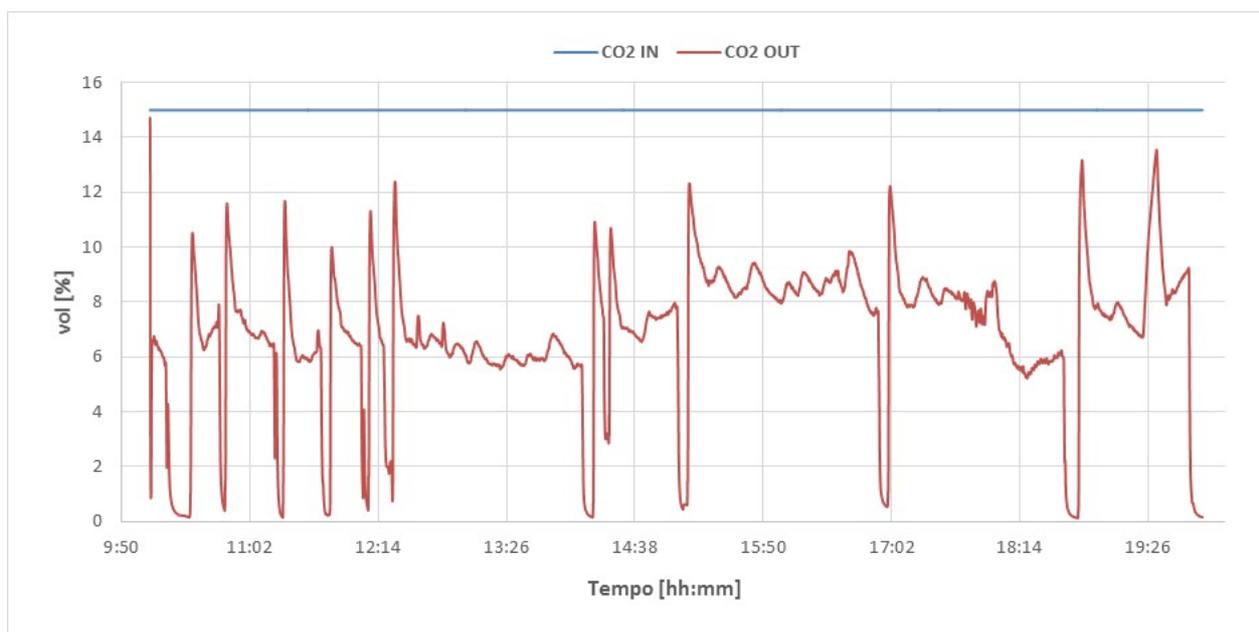


Figura 65. Sezione di cattura: concentrazione di CO₂ (Test del 13/07/2017)

Il grafico in Figura 65 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso al sistema e in uscita dallo stadio di assorbimento; quest'ultima risulta mediamente crescente durante il corso del test sperimentale. L'efficienza di abbattimento ha una tendenza a decrescere durante l'arco della sperimentazione; ciò è causato dall'incremento della concentrazione di CO₂ nella soluzione amminica; il valore medio dell'efficienza di rimozione è stato dell'55%.

Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle condizioni di processo riportate in Tabella 30.

Tabella 30. Set-point dei principali parametri di processo (13/07/2017)

| | |
|--|-----------------------|
| Set point livello liquido in colonna | 155 (mm) |
| Temperatura set-point ribollitore | 113°C |
| Temperatura preriscaldamento ammina | 80°C |
| Set point temperatura di sicurezza ribollitore | 150°C |
| Temperatura in ingresso al condensatore di testa | 105-119°C |
| Set point temperatura controllo prodotto | 30°C |
| Set point temperatura di sicurezza | 90°C |
| Set point temperatura controllo scarico gas | 30°C |
| Set point portata controllo alimentazione | 85 dm ³ /h |
| Set point pressione in colonna | 300mbar |

Durante la prova è stata monitorata la portata della corrente gassosa di CO₂ desorbita: tale portata è risultata pari a circa 0,92 Nm³/h. Tramite i contatori elettrici sono stati valutati i consumi globali di energia da parte del ribollitore della colonna di rigenerazione e dal sistema di preriscaldamento delle ammine; da questo è stata calcolata la potenza media assorbita durante la sperimentazione di cui si riporta l'andamento in Figura 35. Durante tale test sperimentale i consumi elettrici del ribollitore elettrico della colonna di stripping e del preriscaldamento sono stati rispettivamente nell'ordine dei 6,56 kWe e 1,36 kWe.

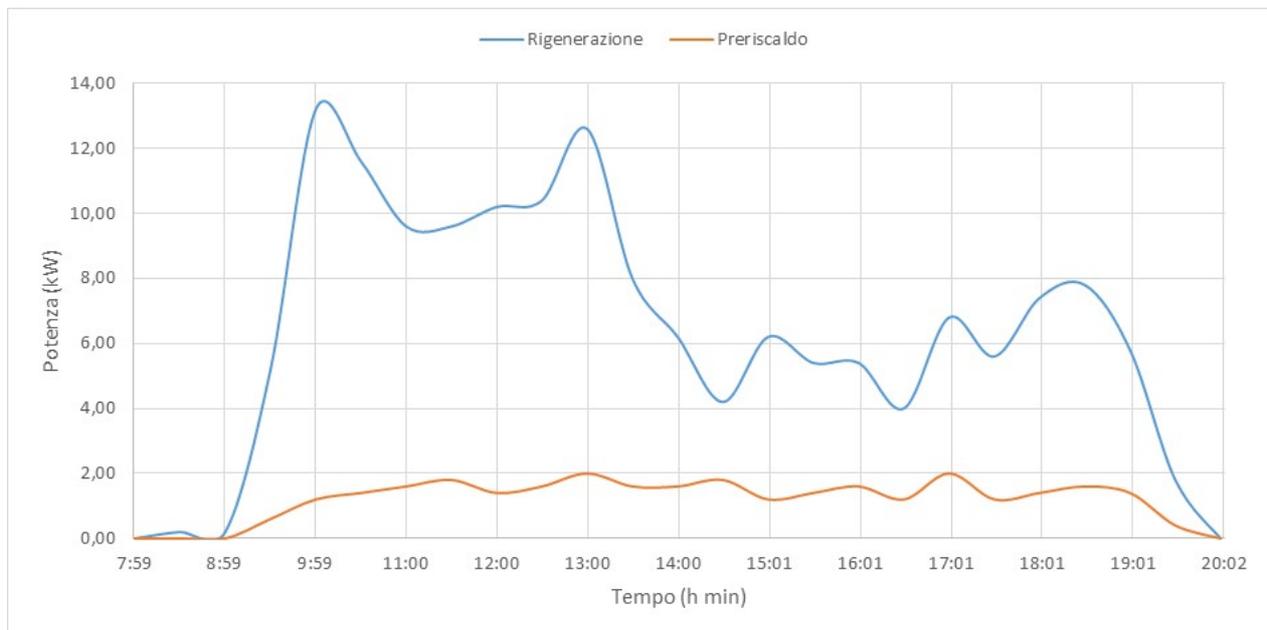


Figura 66. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre-riscaldamento (Test del 13/07/2017)

Durante il test sono stati prelevati ogni 30 minuti le seguenti tipologie di campioni:

- solvente a base di ammine uscente dal sistema di assorbimento CO₂ (ammina SAT),
- solvente uscente dalla colonna di rigenerazione (ammina RIG).

Su ciascuno di questi campioni sono state eseguite le misure di pH, densità e viscosità. Considerando che le misure di densità e viscosità dipendono dalla temperatura, i campioni sono stati analizzati alla stessa temperatura di circa 20°C. I risultati delle analisi sono riportati nelle Tabella 31 e 32.

Tabella 31. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (SATURA) (Test del 13/07/2017)

| ora | Densità SAT @ T ±0,2(°C) 20°C ±1 (kg/m ³) | T ±0,2(°C) | Viscosità (cP) 60 RPM | pH ±0,01 @ 25°C |
|-------|--|------------|--------------------------|--------------------|
| 11:30 | 1082,9 | 30,8 | 3,95 | 9,22 |
| 12:00 | 1070,5 | 30,5 | 5,23 | 9,27 |
| 12:30 | 1068,3 | 30,4 | 5,58 | 9,26 |
| 13:00 | 1071,7 | 30,8 | 6,09 | 9,22 |
| 13:30 | 1073,6 | 30,0 | 5,90 | 9,25 |
| 14:00 | 1073,4 | 30,5 | 5,00 | 9,14 |
| 14:30 | 1072,5 | 31,1 | 4,52 | 9,09 |
| 15:00 | 1070,8 | 30,0 | 5,00 | 9,14 |
| 15:30 | 1068,8 | 30,7 | 5,33 | 9,18 |
| 16:00 | 1072,0 | 30,9 | 6,21 | 9,23 |
| 16:30 | 1072,8 | 30,6 | 6,29 | 9,22 |
| 17:00 | 1075,1 | 30,9 | 6,85 | 9,22 |
| 17:30 | 1074,5 | 31,5 | 6,17 | 9,26 |
| 18:00 | 1075,4 | 31,3 | 6,81 | 9,25 |
| 18:30 | 1082,1 | 31,3 | 7,82 | 9,21 |
| 19:00 | 1084,9 | 30,6 | 7,70 | 9,19 |
| 19:30 | 1078,4 | 30,5 | 7,22 | 9,25 |
| 20:00 | 1076,0 | 29,4 | 6,61 | 9,31 |

Tabella 32. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (RIGENERATA) (Test del 13/07/2017)

| ora | Densità RIG @ 20°C ±1 (kg/m ³) | T ±0,2(°C) | Viscosità (cP) 60 RPM | pH ±0,01 @ 25°C |
|-------|--|------------|-----------------------|-----------------|
| 11:30 | 1041,5 | 30,8 | 4,98 | 10,40 |
| 12:00 | 1036,8 | 30,5 | 5,15 | 10,46 |
| 12:30 | 1035,3 | 31,0 | 5,51 | 10,50 |
| 13:00 | 1034,9 | 31,5 | 5,18 | 10,42 |
| 13:30 | 1032,2 | 30,5 | 5,07 | 10,48 |
| 14:00 | 1031,5 | 32,2 | 4,12 | 10,39 |
| 14:30 | 1034,5 | 33,5 | 5,27 | 10,33 |
| 15:00 | 1040,4 | 31,4 | 4,86 | 9,95 |
| 15:30 | 1045,8 | 29,7 | 6,83 | 9,96 |
| 16:00 | 1045,5 | 30,4 | 5,90 | 9,86 |
| 16:30 | 1044,0 | 31,3 | 5,94 | 9,92 |
| 17:00 | 1046,3 | 31,4 | 5,93 | 9,80 |
| 17:30 | 1046,5 | 31,1 | 6,39 | 9,87 |
| 18:00 | 1044,6 | 35,1 | 6,78 | 10,05 |
| 18:30 | 1041,7 | 30,0 | 6,18 | 10,20 |
| 19:00 | 1042,5 | 29,8 | 7,32 | 10,47 |
| 19:30 | 1041,6 | 30,2 | 6,08 | 10,14 |
| 20:00 | 1050,4 | 29,5 | 6,62 | 9,94 |

Nella Figura 67 si riportano i dati di densità per ammina saturo e ammina rigenerata relativi alle misurazioni eseguite con il densimetro portatile da laboratorio DENSITY MATER DMA35.

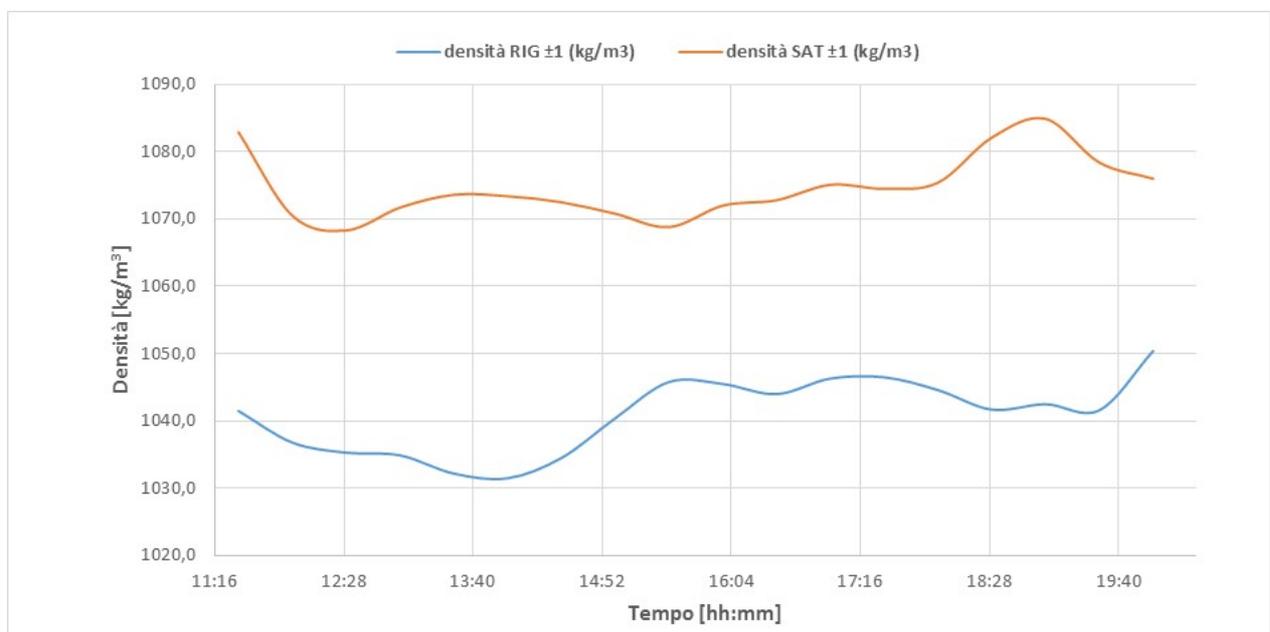


Figura 67. Andamento delle densità, rilevate con DENSITY METER DMA35, durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 13/07/2017)

Nella Figura 68 si riportano in grafico tutti i valori di densità rilevati dai densimetri DT001 e DT002 raccolti durante la prova, sia per l'ammina esausta che per l'ammina rigenerata.

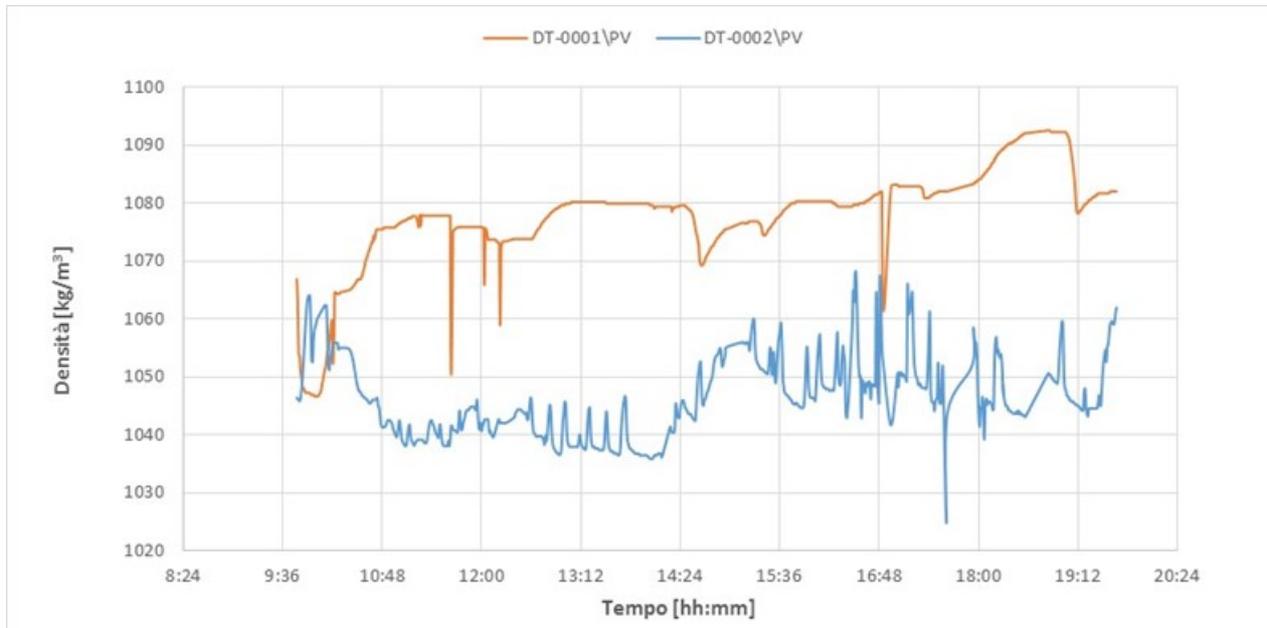


Figura 68. Andamento delle densità durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata rilevata mediante DT001 e DT002 (Test del 13/07/2017)

Nella Figura 69 è riportato l'andamento della viscosità per ammina saturata e ammina rigenerata, relativamente alla velocità di l'analisi di 60 RPM.

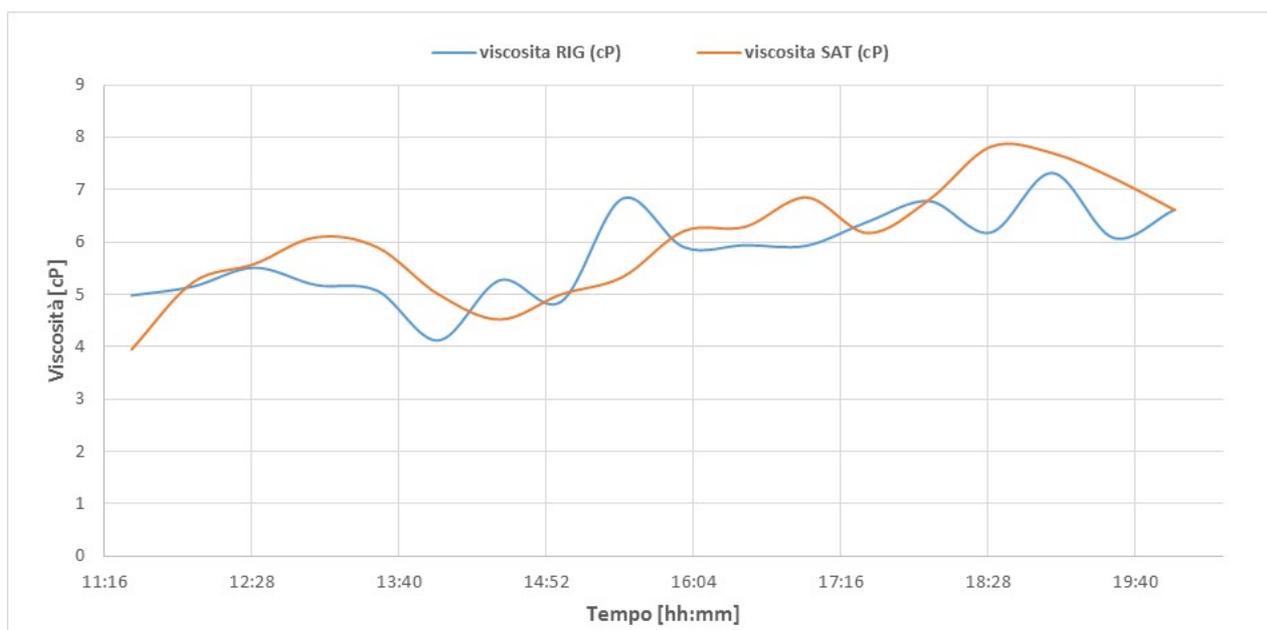


Figura 69. Andamento della viscosità (60 RPM) durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 13/07/2017)

Nella Figura 70 è riportato l'andamento del pH dei campioni di ammina saturo e ammina rigenerata.

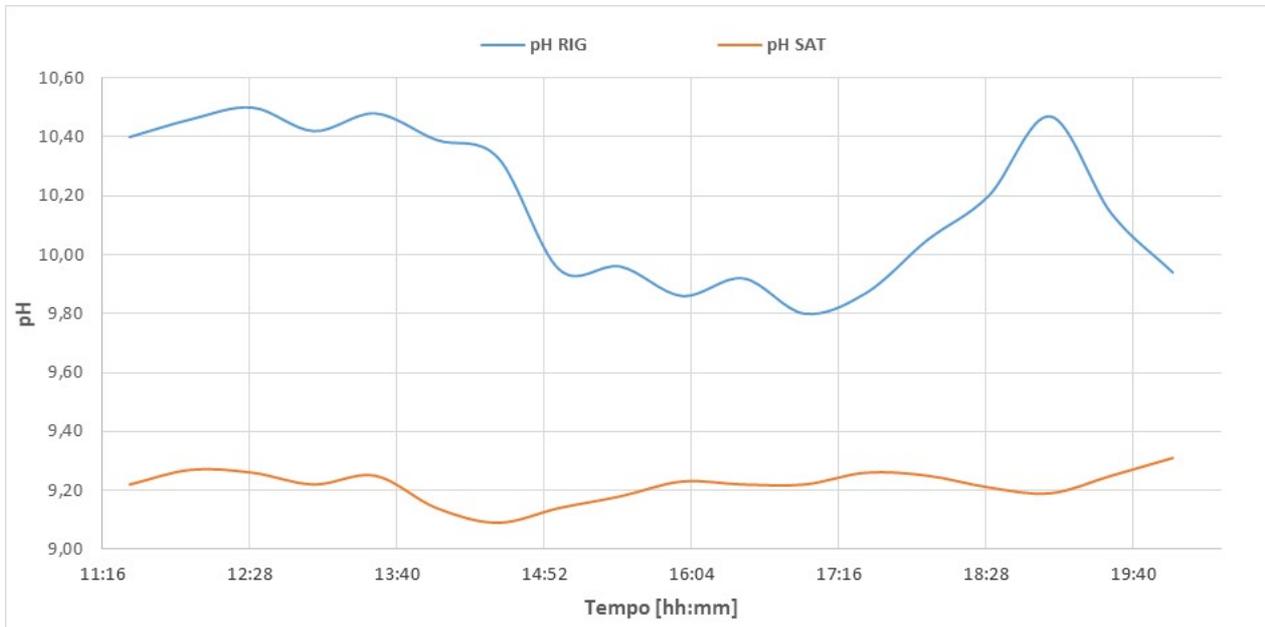


Figura 70. Andamento del pH durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 13/07/2017)

Il test, effettuato con la stessa configurazione impiantistica di quello effettuato in data 12 Luglio utilizzando solvente MEA, ha verificato un'efficienza di assorbimento inferiore di circa 30 punti percentuali, a seguito dell'utilizzo di metildietanolammina MDEA 5M.

5.2.2 Test sperimentale del 28 Settembre 2017

Nel corso del test effettuato il 28/09/2017 il sistema di assorbimento della CO₂ utilizzato è stata la colonna a riempimento, collegata alla colonna di rigenerazione in maniera diretta, senza serbatoi di accumulo del solvente; la configurazione di test è identica a quella utilizzata per la prova sperimentale del 7 Settembre 2017 ed è riportata nello schema seguente. Gli obiettivi del test sperimentale erano:

- valutare il funzionamento della colonna di assorbimento a seguito delle modifiche impiantistiche;
- valutare il funzionamento in continuo del sistema assorbimento/rigenerazione utilizzando dietanolamina 5M e con un gas mix di anidride carbonica (CO₂) e azoto (N₂) che simuli i fumi da combustione
- valutare il funzionamento della nuova unità di assorbimento della CO₂ (colonna a riempimento) realizzata nella precedente annualità CERSE;
- valutare la densità (compensata rispetto alla temperatura), la viscosità, il pH e il caricamento della soluzione nel ciclo assorbimento/rigenerazione;
- confrontare i valori di densità misurati tramite densimetri in linea compensati in temperatura (DT001 e DT002) e quelli misurati dal densimetro da laboratorio (DENSITY MATER DMA35);
- valutare il degradamento dell'ammina nel tempo.

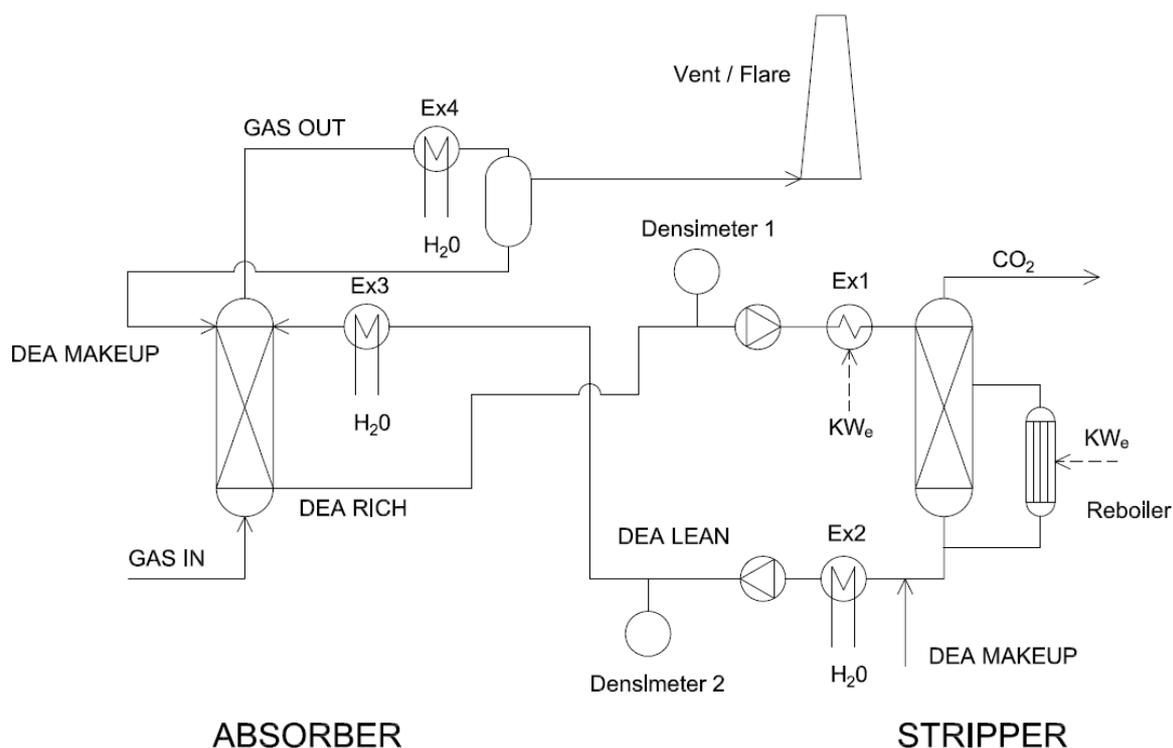


Figura 71. Schema semplificato del sistema di assorbimento-rigenerazione utilizzato durante il test del 28/09/2017.

La durata della prova è stata di 12 ore.

Sezione di assorbimento

Le caratteristiche in termini di portate (di syngas e solvente) e concentrazioni della sezione di assorbimento nel corso del test sperimentale sono riportate in Tabella 33.

Tabella 33. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂ (28/09/2017)

| | |
|---|-----------------------|
| Portata di miscela CO ₂ - N ₂ | 22 kg/h |
| Portata ammina sezione di assorbimento | 85 dm ³ /h |
| Portata ammina rigenerata | 85 dm ³ /h |
| Concentrazione CO ₂ | 15% vol. |
| Rapporto L/G | 3,86 |

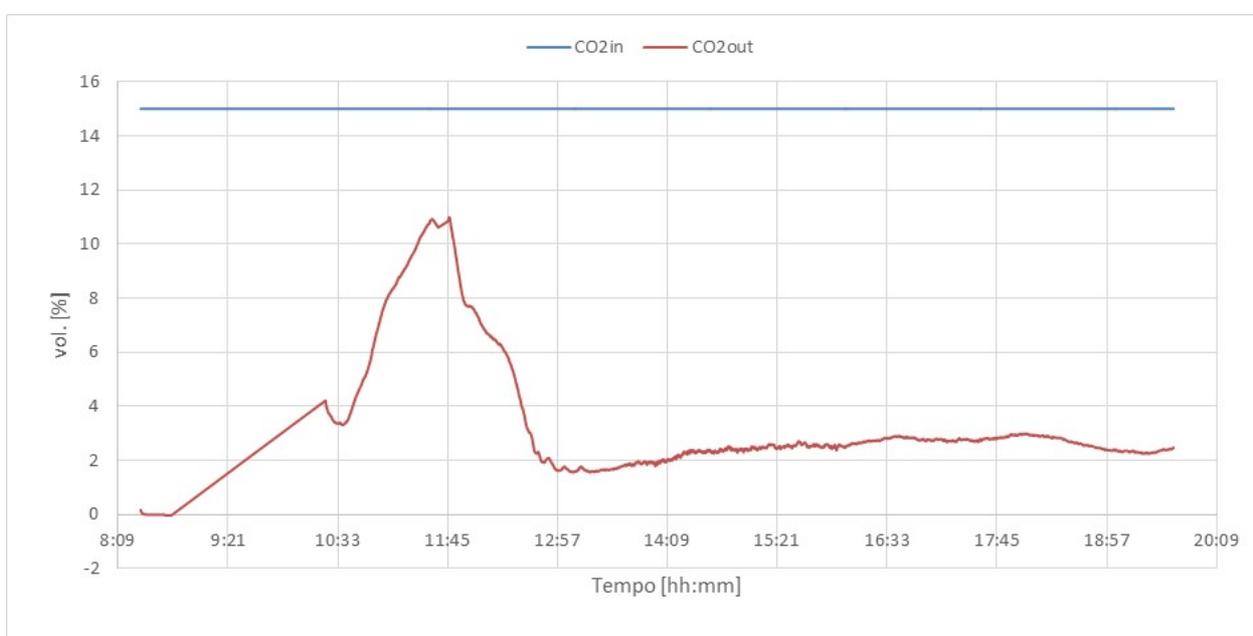


Figura 72. Sezione di cattura: concentrazione di CO₂ (Test del 28/09/2017)

Il grafico in Figura 72 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso al sistema e in uscita dallo stadio di assorbimento; quest'ultima risulta mediamente crescente durante il corso del test sperimentale. L'efficienza di abbattimento ha una tendenza a decrescere durante l'arco della sperimentazione; ciò è causato dall'incremento della concentrazione di CO₂ nella soluzione amminica; il valore medio dell'efficienza di rimozione è stato dell'77,8% e prossima all'84% a seguito dello stabilizzarsi del processo.

Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle condizioni di processo riportate in Tabella 34.

Tabella 34. Set-point dei principali parametri di processo (28/09/2017)

| | |
|--|-----------------------|
| Set point livello liquido in colonna | 155 (mm) |
| Temperatura set-point ribollitore | 115°C |
| Temperatura preriscaldamento ammina | 80°C |
| Set point temperatura di sicurezza ribollitore | 150°C |
| Temperatura in ingresso al condensatore di testa | 105-119°C |
| Set point temperatura controllo prodotto | 30°C |
| Set point temperatura di sicurezza | 90°C |
| Set point temperatura controllo scarico gas | 30°C |
| Set point portata controllo alimentazione | 85 dm ³ /h |
| Set point pressione in colonna | 300 mbar |

Durante la prova è stata monitorata la portata della corrente gassosa di CO₂ desorbita (tramite un rotometro posto a valle della valvola di scarico CO₂ dall'impianto): tale portata è risultata mediamente pari a 3,77 Nm³/h, con una media durante la fase di funzionamento a regime di circa 5 Nm³/h (valore massimo misurabile dallo strumento).

Tramite i contatori elettrici sono stati valutati i consumi globali di energia da parte del ribollitore della colonna di rigenerazione e dal sistema di preriscaldamento delle ammine; da questo è stata calcolata la potenza media assorbita durante la sperimentazione di cui si riporta l'andamento in Figura 73.

Durante tale test sperimentale i consumi elettrici del ribollitore elettrico della colonna di stripping sono stati nell'ordine dei 11,3 kWe mentre quelli del preriscaldamento del solvente si sono attestati a circa 2,8 kWe.

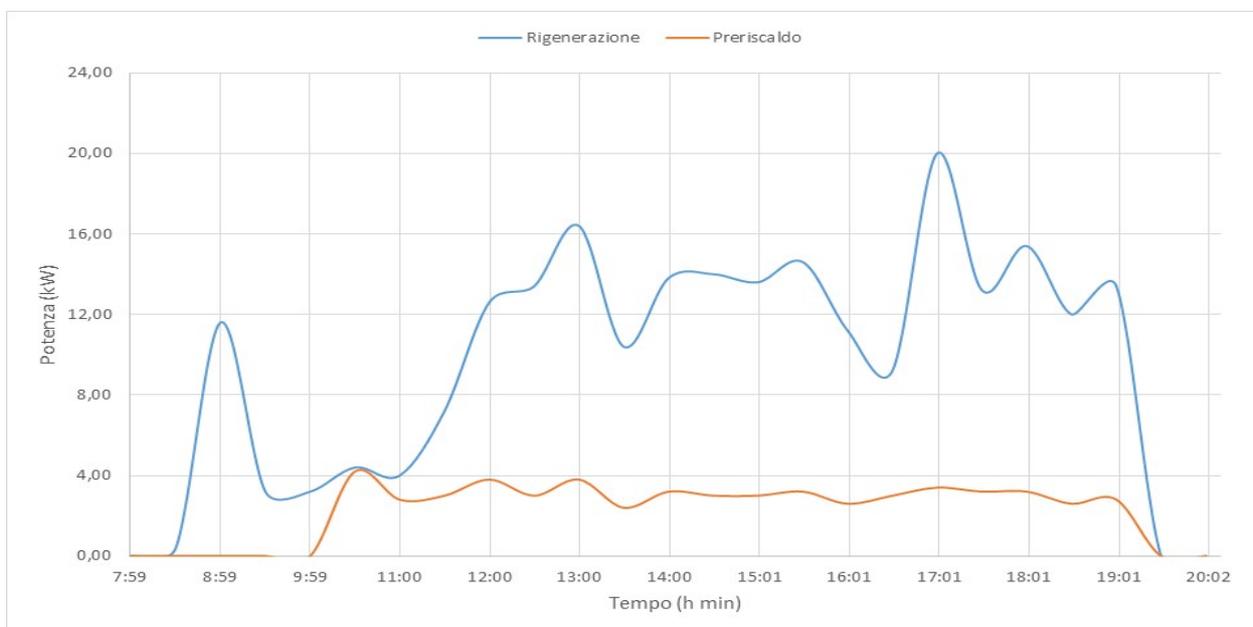


Figura 73. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre-riscaldamento delle ammine (Test del 28/09/2017)

Durante il test sono stati prelevati ogni 30 minuti le seguenti tipologie di campioni:

- solvente a base di ammine uscente dal sistema di assorbimento CO₂ (ammina SAT),
- solvente uscente dalla colonna di rigenerazione (ammina RIG).

Su ciascuno di questi campioni, nell'arco della stessa giornata, sono state eseguite le misure di pH, densità e viscosità.

Considerando che le misure di densità e viscosità dipendono dalla temperatura, i campioni sono stati analizzati alla stessa temperatura di circa 20°C.

I risultati delle analisi sono riportati nella Tabella 35 per l'ammina saturata e nella Tabella 36 per l'ammina rigenerata.

Tabella 35. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (SATURA) (Test del 28/09/2017)

| ora camp. | densità ± 1 (kg/m ³) | T [°C] | viscosità $\pm 0,24$ (cP) 60 RPM | pH $\pm 0,01$ @ 25°C |
|-----------|---|--------|--|-------------------------|
| 08:00 | 1039,7 | 22,6 | 2,58 | 10,13 |
| 10:45 | 1074,1 | 25,6 | 2,89 | 9,13 |
| 11:15 | 1076,8 | 26,8 | 2,85 | 8,80 |
| 11:45 | 1080,8 | 26,6 | 2,82 | 8,59 |
| 12:15 | 1079,1 | 26,5 | n.d. | 8,66 |
| 12:45 | 1075,5 | 27,9 | 2,80 | 8,75 |
| 13:15 | 1082,4 | 26,1 | 2,92 | 8,95 |
| 13:45 | 1085,6 | 26,8 | 3,07 | 8,89 |
| 14:15 | 1084,0 | 28,3 | 3,00 | 8,92 |
| 14:45 | 1082,1 | 28,4 | 3,05 | 8,98 |
| 15:15 | 1082,1 | 29,5 | 3,02 | 9,01 |
| 15:45 | 1082,6 | 28,6 | 3,04 | 9,02 |
| 16:15 | 1082,2 | 29,0 | 3,25 | 9,00 |
| 16:45 | 1081,6 | 27,2 | 3,38 | 9,06 |
| 17:15 | 1079,9 | 28,2 | 3,26 | 9,07 |
| 17:45 | 1082,6 | 27,6 | 3,30 | 9,08 |
| 18:15 | 1082,8 | 27,8 | 3,29 | 9,09 |
| 18:45 | 1083,2 | 26,4 | 3,68 | 9,07 |
| 19:15 | 1084,3 | 27,1 | 3,48 | 9,05 |
| 19:35 | 1085,6 | 26,2 | 3,70 | 9,00 |

Tabella 36. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (RIGENERATA) (Test del 28/09/2017)

| data/ora campionamento | densità ± 1 (kg/m ³) | T $\pm 0,2$ (°C) | viscosità $\pm 0,24$ (cP) 60 RPM | pH $\pm 0,01$ @ 25°C |
|---------------------------|---|------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| 08:00 | 1039,7 | 22,6 | 2,58 | 10,13 |
| 10:45 | 1042,2 | 24,3 | 2,63 | 9,81 |
| 11:15 | 1062,3 | 24,8 | 2,66 | 9,26 |
| 11:45 | 1060,6 | 25,9 | 2,63 | 9,17 |
| 12:15 | 1045,6 | 26,4 | 2,46 | 6,56 |
| 12:45 | 1035,3 | 26,4 | 2,54 | 10,05 |
| 13:15 | 1034,3 | 25,7 | 2,65 | 10,20 |
| 13:45 | 1033,0 | 26,3 | 2,80 | 10,29 |
| 14:15 | 1033,0 | 26,2 | 2,75 | 10,63 |
| 14:45 | 1032,4 | 27,8 | 2,76 | 10,65 |
| 15:15 | 1031,6 | 28,4 | 2,82 | 10,68 |
| 15:45 | 1032,4 | 28,3 | 2,84 | 10,69 |
| 16:15 | 1031,9 | 28,2 | 2,91 | 10,67 |
| 16:45 | 1033,2 | 26,9 | 3,06 | 10,64 |
| 17:15 | 1032,7 | 27,4 | 3,16 | 10,67 |
| 17:45 | 1033,3 | 26,5 | 3,15 | 10,64 |
| 18:15 | 1033,5 | 26,3 | 3,35 | 10,65 |
| 18:45 | 1033,3 | 25,7 | 3,20 | 10,65 |
| 19:15 | 1033,8 | 25,8 | 3,30 | 10,63 |
| 19:35 | 1034,0 | 25,0 | 3,35 | 10,56 |

Nella Figura 36 si riportano i dati di densità per ammina saturo e ammina rigenerata relativi alle misurazioni eseguite con il densimetro portatile da laboratorio DENSITY MATER DMA35.

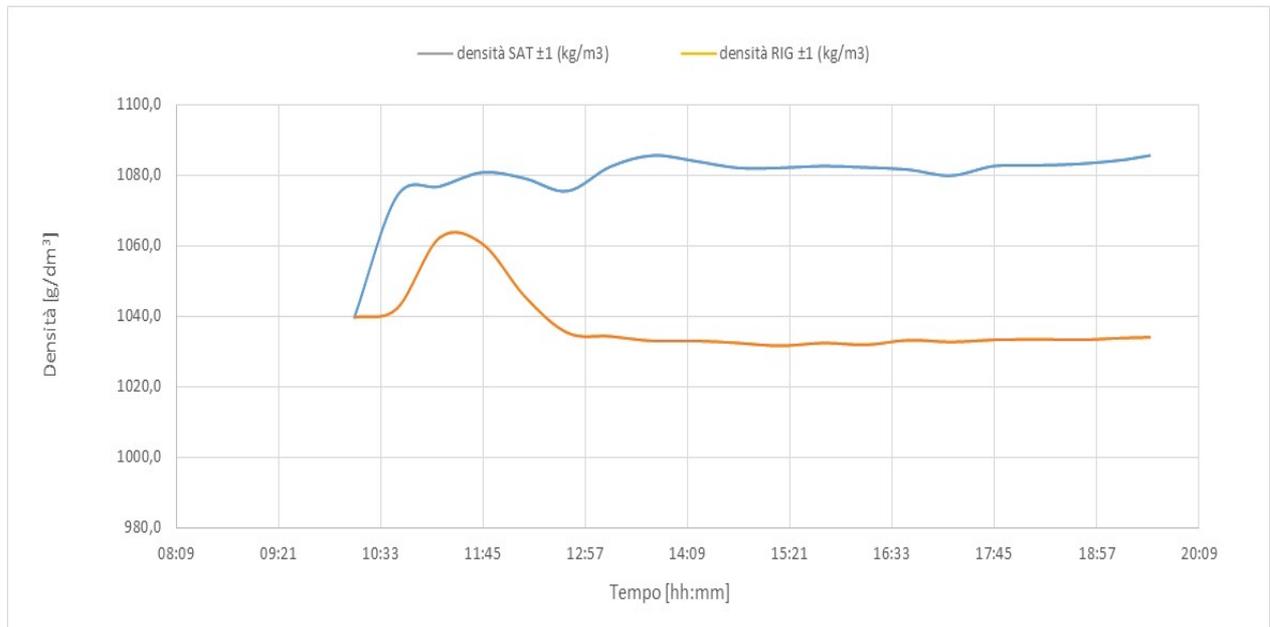


Figura 74. Andamento delle densità, rilevate con DENSITY METER DMA35, durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 28/09/2017)

Nella Figura 75 si riportano in grafico tutti i valori di densità rilevati dai densimetri DT001 e DT002 raccolti durante la prova, sia per l'ammina esausta che per l'ammina rigenerata.

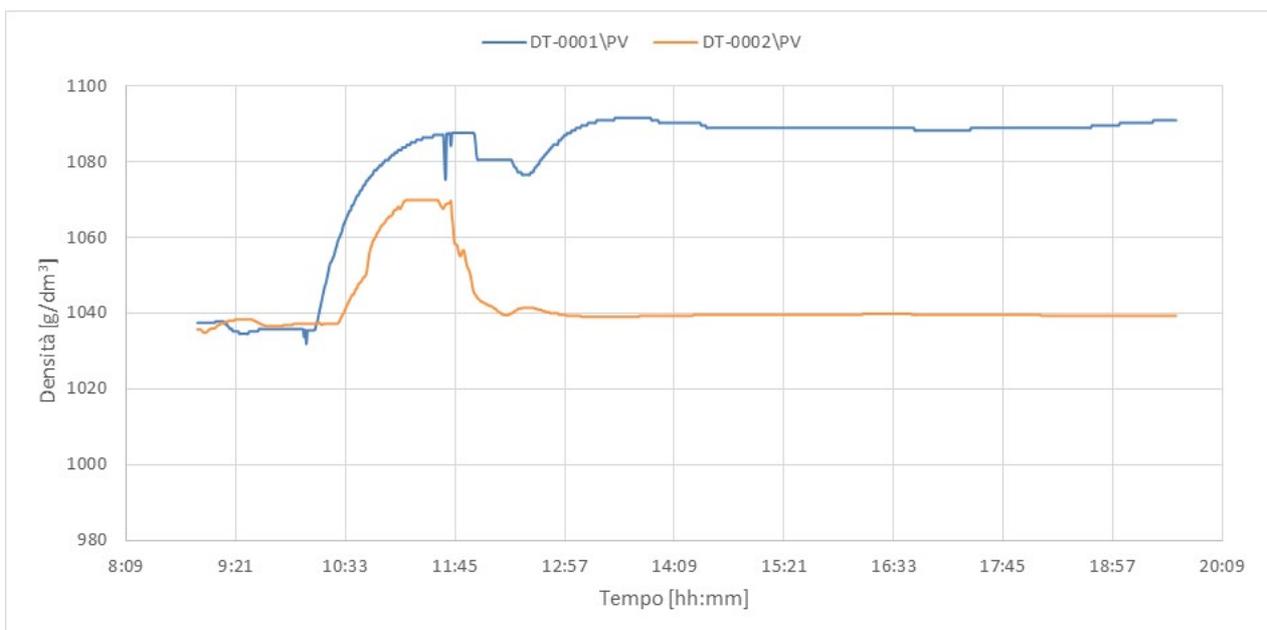


Figura 75. Andamento delle densità durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata rilevata mediante DT001 e DT002 (Test del 28/09/2017)

Nella Figura 76 è riportato l'andamento della viscosità per ammina saturata e ammina rigenerata, relativamente alla velocità di l'analisi di 60 RPM.

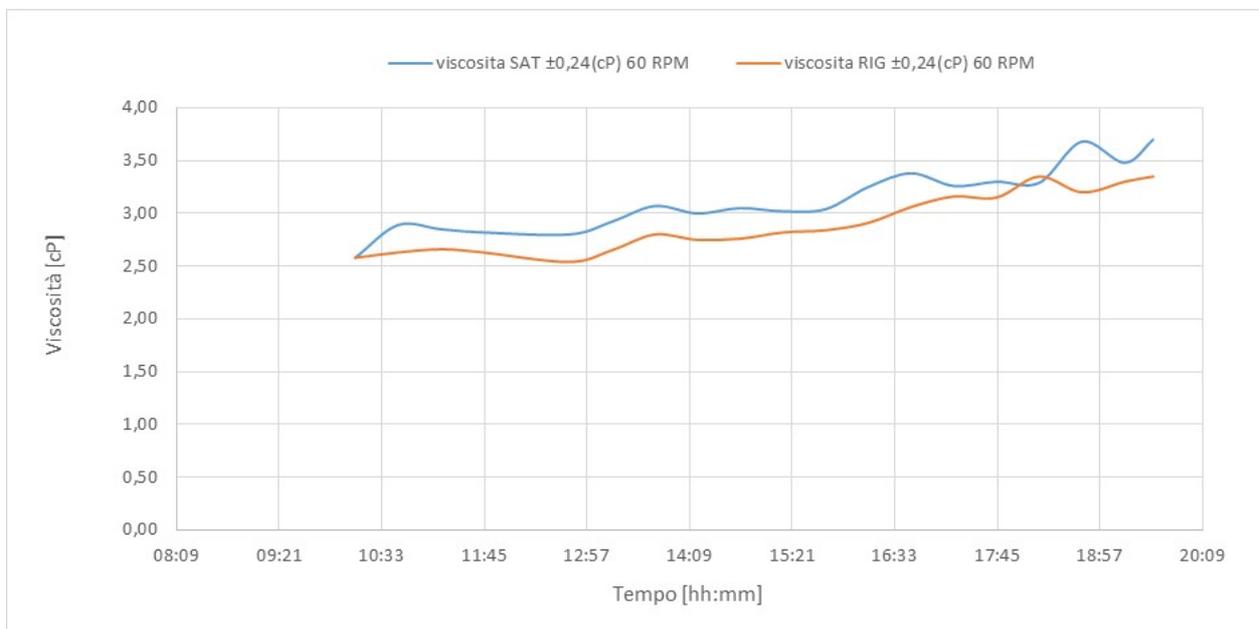


Figura 76. Andamento della viscosità (60 RPM) durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 28/07/2017)

Nella Figura 77 è riportato l'andamento del pH dei campioni di ammina saturata e ammina rigenerata.

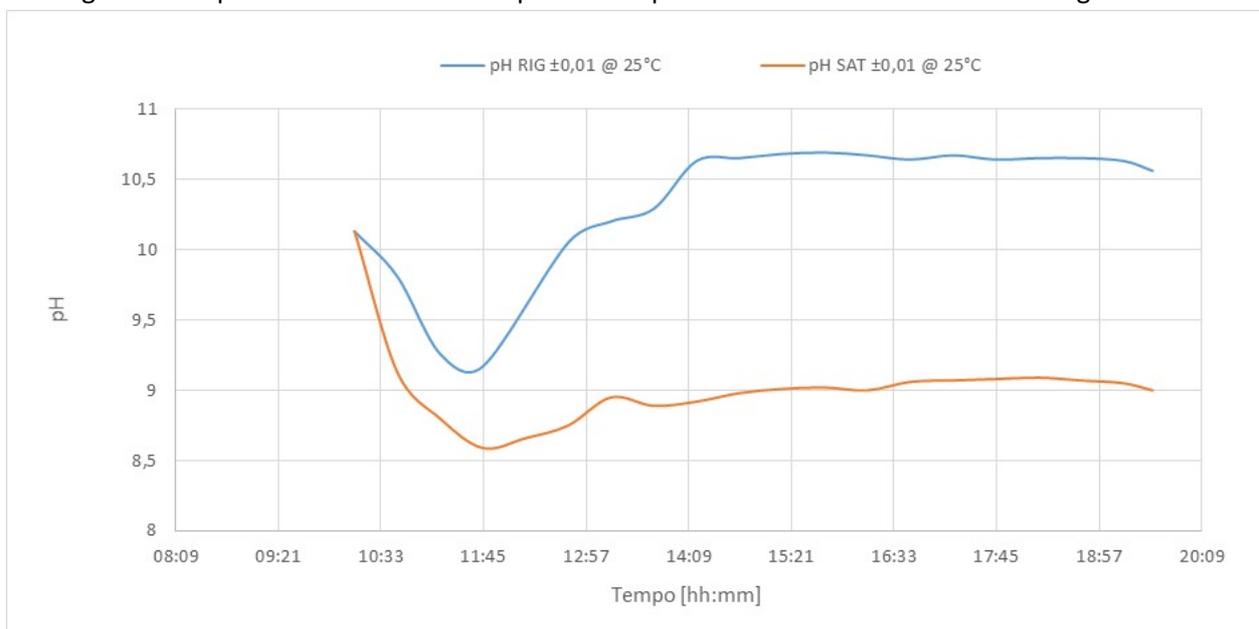


Figura 77. Andamento del pH durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 28/09/2017)

Nonostante il test sperimentale abbia mostrato un'efficienza di assorbimento inferiore rispetto a quella ottenuta utilizzando un solvente amminico di progetto (MEA), i risultati della sperimentazione possono ritenersi soddisfacenti in considerazione dell'utilizzo di solvente amminico secondario DEA.

6 Conclusioni

Durante le campagne sperimentali dell'anno in corso, è stata utilizzata la nuova colonna di assorbimento in configurazione a circuito chiuso con la colonna di rigenerazione.

Ai fini del raggiungimento dell'efficienza di assorbimento di target con solvente MEA 5M, verificata la non correttezza di alcuni parametri di progetto, si sono rese necessarie diverse modifiche alla colonna a riempimento.

Nello specifico, le modifiche impiantistiche realizzate, hanno riguardato:

- Aumento dell'altezza totale della colonna di assorbimento;
- Aumento dell'altezza totale del riempimento della colonna di assorbimento;
- Sostituzione dei corpi di riempimento;
- Modifica del circuito idraulico al fine di evitare i trascinalenti di solvente da parte del gas trattato.

Grazie a tali modifiche, l'efficienza di assorbimento è passata da circa il 60% a valori superiori al 90%.

Durante i test sperimentali sono stati rilevati fenomeni di trascinalento del liquido nel syngas a seguito dell'aumento dell'altezza della colonna di assorbimento e dell'utilizzo di differenti corpi di riempimento; tali fenomeni sono riconducibili al *flooding* (allagamento del corpo di riempimento), che si manifesta con aumento delle perdite di carico, caduta dell'efficienza di assorbimento e forte trascinalento di liquido. Tale problematica è stata fortemente ridotta grazie ad importanti modifiche al circuito idraulico.

Durante la campagna sperimentale sono stati effettuati 6 test con MEA 5M, di cui 5 con gas che simulava fumi di combustione e 1 che simulava syngas da processo di gassificazione. In entrambi i casi, con le giuste condizioni di gestione dell'impianto e a seguito delle modifiche descritte, sono state rilevate efficienze superiori al 90%.

Oltre le sperimentazioni realizzate con l'utilizzo di MEA 5M, sono stati effettuati due ulteriori test con differenti tipologie di solvente. Nel primo è stata utilizzata MDEA 5M al fine di valutare le capacità di saturazione e rigenerazione dell'impianto nell'utilizzo di questo solvente e poter ottenere informazioni interessanti per la pianificazione dei successivi test sperimentali. Durante tale prova è stata rilevata un'efficienza di cattura della CO₂ di circa 50%, valore che rispecchia i risultati attesi. Successivamente, in data 28 Settembre 2017, è stato effettuato un differente test con DEA, i cui risultati hanno superato le aspettative, mostrando un'efficienza di assorbimento pari a circa l'84%.

Le attività ed i test sperimentali dell'annualità in corso sono servite a definire e ottimizzare il funzionamento dell'impianto di assorbimento in circuito chiuso con l'impianto di rigenerazione, nel suo utilizzo con MEA 5M; nel corso della prossima annualità si provvederà a testare l'impianto con nuovi corpi di riempimento e con differenti tipologie di solventi liquidi.

7 Riferimenti bibliografici

1. G. Lozza, P. Chiesa (2007). *Cattura e sequestro della CO₂ nelle centrali a combustibili fossili*. *Energia*, vol. 3, 2007, pp. 62-80.
2. A. Kather et al (2008). *Research and development needs for clean coal deployment*,
3. M. Vellini. *La cattura della CO₂: metodologie di separazione e prestazioni tecnico-economiche*. *Appunti di Sistemi Energetici Avanzati*. IEA Clean Coal Centre, Report CCC/130, January 2008
4. R. M. Davidson (2007). *Post-combustion carbon capture from coal fired plants – solvent scrubbing*. IEA Clean Coal Centre, Report CCC/125, July 2007
5. D. Chinn, D. Eimer, P. Hurst (2004). *CO₂ Capture Project: Post Combustion “Best Integrated Technology” (BIT) Overview*. *Third National Conference on Carbon Capture and Sequestration, Alexandria*.
6. A. Bandyopadhyay, 2014. *Carbon capture and storage CO₂ management technologies*. Toronto: Apple Academic Press.

8 Abbreviazioni ed acronimi

- WGS: Water-Gas Shift conversion
- PSA: Pressure Swing Adsorption)
- TSA: Temperature Swing Adsorption
- MEA: Monoetanolamina
- MDEA: Metildietanolamina
- DEA: Dietanolamina
- CCS: Carbon Capture and Storage

La Società Sotacarbo - Società Tecnologie Avanzate Low Carbon- S.p.A. è stata costituita il 2 aprile 1987, in attuazione dell'art. 5 della legge 351/85 “norme per la riattivazione del bacino carbonifero del Sulcis”, con la finalità di sviluppare tecnologie innovative ed avanzate nell'utilizzazione del carbone attraverso la costituzione in Sardegna del Centro di Ricerche, la progettazione e la realizzazione di impianti dimostrativi sulla innovazione tecnologica nella utilizzazione del carbone, la realizzazione di impianti industriali per l'utilizzazione del carbone in alternativa alla combustione.

Le attività della Sotacarbo riguardano soprattutto:

- Sviluppare progetti di R&S e di ricerca applicata sulle nuove tecnologie di utilizzo del carbone, le così dette Clean Coal Technologies (CCTs)
- Operare come punto di riferimento a livello nazionale, per il coordinamento delle attività di R&S sul carbone a sostegno del sistema industriale italiano
- Promuovere e diffondere la conoscenza sulle CCTs, fornendo una corretta visione delle potenzialità del carbone nel panorama energetico italiano e non, con particolare riferimento alla sua compatibilità con l'ambiente
- Monitorare gli sviluppi tecnologici riguardanti l'utilizzo pulito del carbone
- Fornire attività di consulenza ad enti, istituzioni e privati nel campo delle CCTs. Partecipare a meeting internazionali e gestire rapporti con organizzazioni omologhe straniere per contribuire alla diffusione delle CCTs.