



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, S.Meloni, P.Deiana, C.Bassano, M.Subrizi

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

G.Cali, S.Meloni, P.Deiana, C.Bassano, M.Subrizi.

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2017

Progetto: *Tecnologie e metodologie low carbon e Edifici a energia quasi zero (nZEB) – CUP I12F17000070001*

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 e utilizzo della CO₂

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 ad 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.

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>	10
1.3.2 <i>Aspetti critici del processo e considerazioni sui solventi impiegati</i>	11
2 L'IMPIANTO PILOTA SOTACARBO.....	13
2.1 IMPIANTO PILOTA DI GASSIFICAZIONE E TRATTAMENTO SYNGAS	13
2.2 SEZIONE DI CATTURA DELLA CO ₂	14
2.3 SEZIONE DI RIGENERAZIONE DEL SOLVENTE DI CATTURA	16
3 TEST SPERIMENTALI	18
3.1 OBIETTIVI DELLA CAMPAGNA SPERIMENTALE	18
3.2 DEFINIZIONE DELLA CAMPAGNA SPERIMENTALE	18
4 RISULTATI DEI TEST SPERIMENTALI SULL'IMPIANTO PILOTA.....	20
4.1 RISULTATI DEI TEST CON L'UTILIZZO DI SOLUZIONI ACQUOSE DI MEA 4M E AMP 1M.	20
4.1.1 <i>Test sperimentale del 12 Aprile 2018.....</i>	20
4.1.2 <i>Test sperimentale del 10 Maggio 2018.....</i>	27
4.1.3 <i>Test sperimentale del 14 Giugno 2018.....</i>	35
4.1.4 <i>Test sperimentale del 06 Settembre 2018.....</i>	43
4.1.5 <i>Test sperimentale del 13 Settembre 2018.....</i>	50
4.2 RISULTATI DEI TEST SPERIMENTALI CON UTILIZZO DI SOLUZIONI DIVERSE	59
4.2.1 <i>Test sperimentale del 14 Febbraio 2018</i>	59
4.2.2 <i>Test sperimentale del 29 Marzo 2018.....</i>	66
4.2.3 <i>Test sperimentale del 05 Luglio 2018.....</i>	73
4.2.4 <i>Test sperimentale del 02 Agosto 2018.....</i>	81
5 MODIFICHE ALL'IMPIANTO PILOTA	89
5.1 MODIFICHE AL CIRCUITO.....	89
6 CONCLUSIONI.....	91
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	96
8 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	96

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 nove da 12 ore ciascuno; 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 tipologie di ammine e di mix di diverse ammine, test con differenti corpi di riempimento nella colonna di assorbimento.

Introduzione

I test sperimentali di assorbimento della CO₂ e rigenerazione ammine, effettuati nel periodo Marzo-Settembre 2018, 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 Sotacarbo e ha comportato delle modifiche impiantistiche finalizzate al miglioramento dell'affidabilità della strumentazione.

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 riportati i principali obiettivi dei test di assorbimento della CO₂ e di rigenerazione delle ammine e l'organizzazione della campagna sperimentale;
- nel quarto capitolo sono riportati i risultati dei test di assorbimento della CO₂ e di rigenerazione delle ammine;
- nel quinto capitolo sono descritte le modifiche effettuate sull'impianto al fine di migliorarne il funzionamento;
- 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.

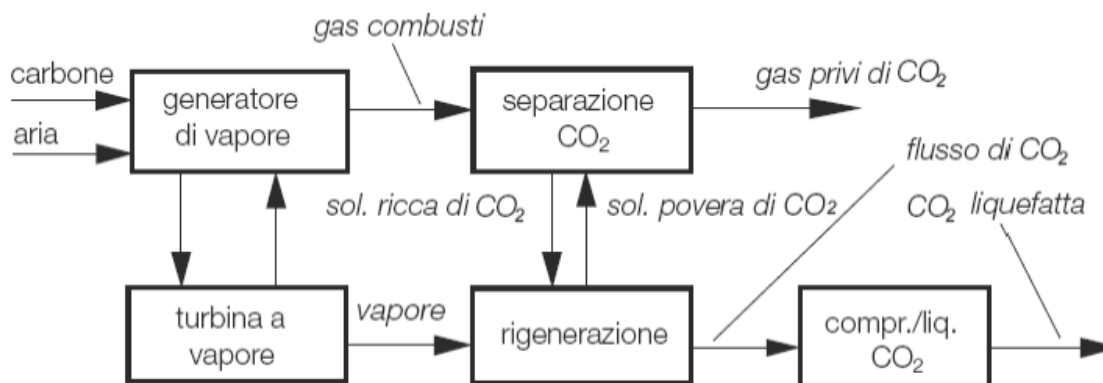


Figura 1. Schema concettuale di un impianto con separazione della CO₂ post-combustione [1]

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.

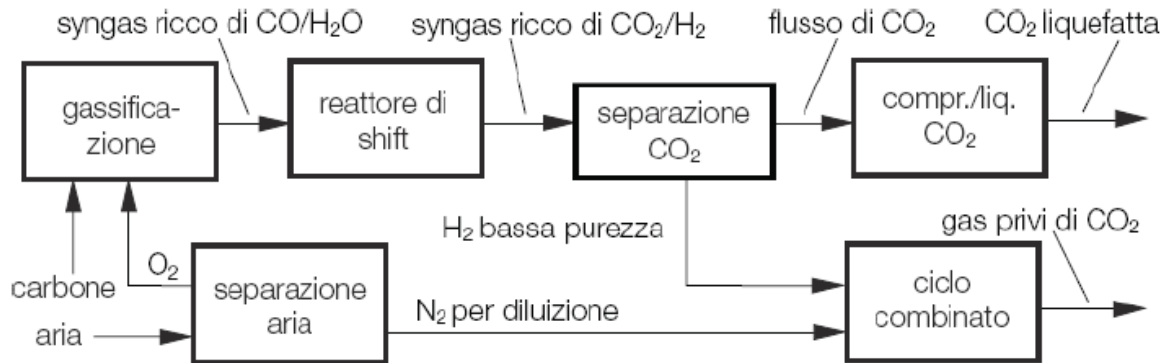


Figura 2. Schema concettuale di un impianto con separazione pre-combustione [1]

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.

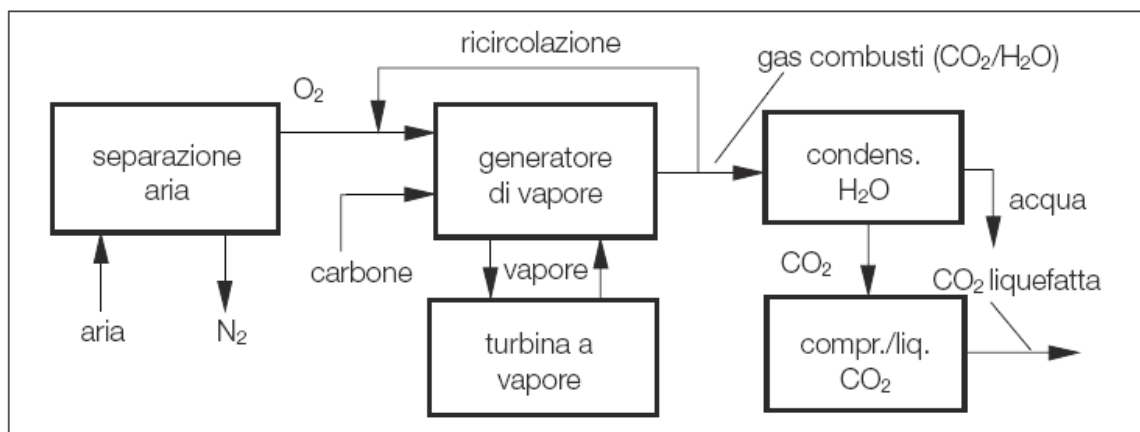


Figura 3. Schema concettuale di un impianto con ossi-combustione [1]

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.

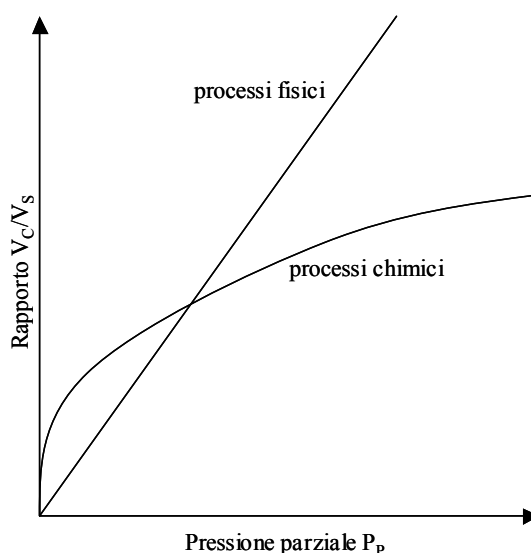


Figura 4. Equilibrio nei processi di assorbimento chimici e fisici

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.

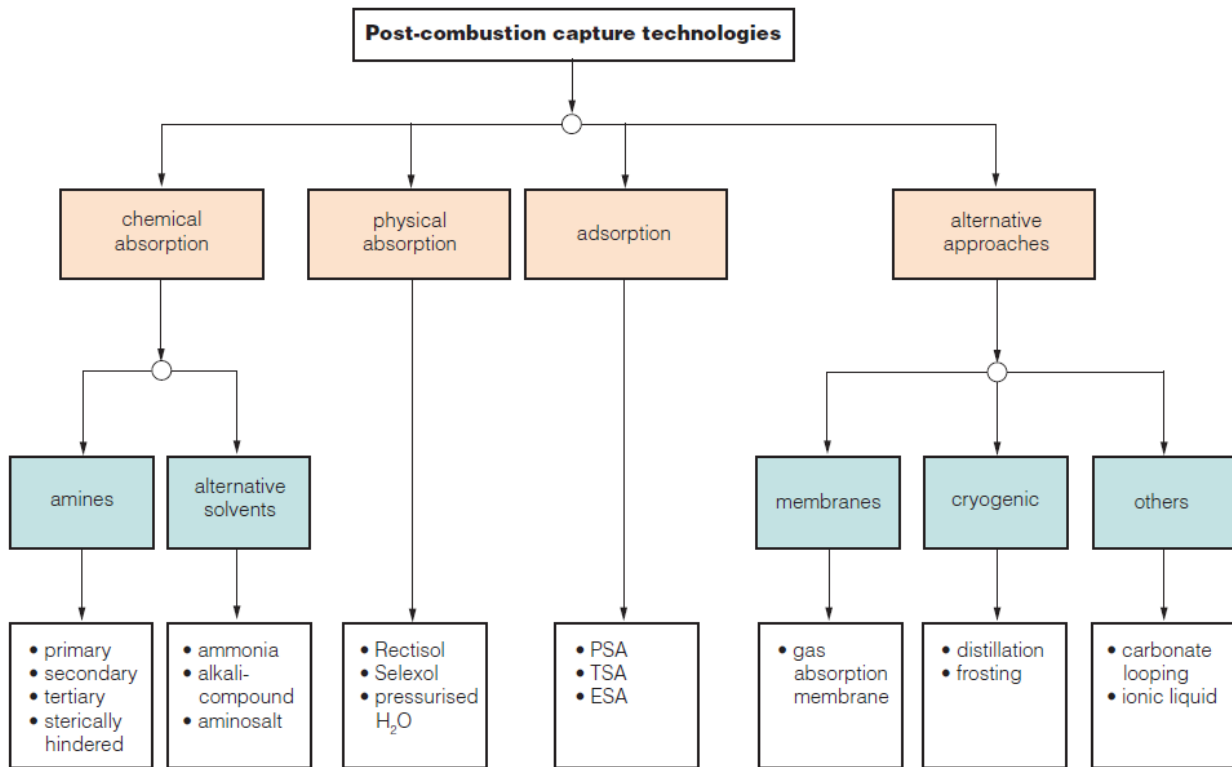


Figura 5. Alternative tecnologiche per la separazione in post-combustione [2]

La scelta della tecnologia dipende dalle caratteristiche dei fumi in termini di temperatura, pressione, concentrazione e portata, ma solo 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 50-80kJ/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 combusto che risalgono dal basso.

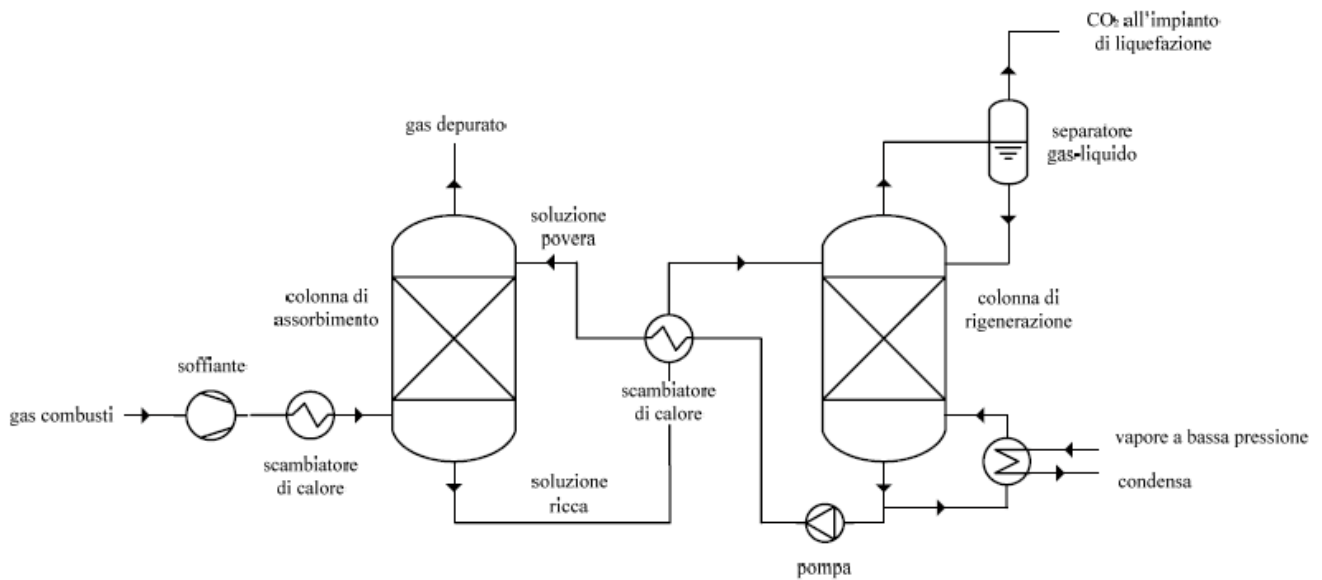


Figura 6. Schema concettuale di un processo di assorbimento chimico della CO₂ [3]

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 monoetanolamina (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:

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

Mentre i pregi dei solventi a base di ammoniaca sono:

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

- 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 di gassificazione Sotacarbo comprende:

- un reattore 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), una sezione di caricamento del combustibile, un sistema di accensione costituito da irradiator ceramiche ad infrarossi ed 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 preposta alla desolfurazione 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 desolfurazione 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, desolfurazione che viene poi completata da ulteriori 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 desolfurazione a freddo, costituito da una colonna a riempimento operante con 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, riscaldato (fino a circa 350-400 °C) e inviato a un sistema di desolfurazione a caldo, costituita da due reattori in configurazione lead-leg, agenti 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 ad un sistema PSA per la purificazione dell'idrogeno. Oltre alla sezione di assorbimento della CO₂, costituita da una colonna a riempimento, l'impianto è dotato di una colonna di stripping per la rigenerazione delle soluzioni amminiche esauste. Si riporta di seguito lo schema dell'impianto integrato di assorbimento CO₂ - rigenerazione solventi:

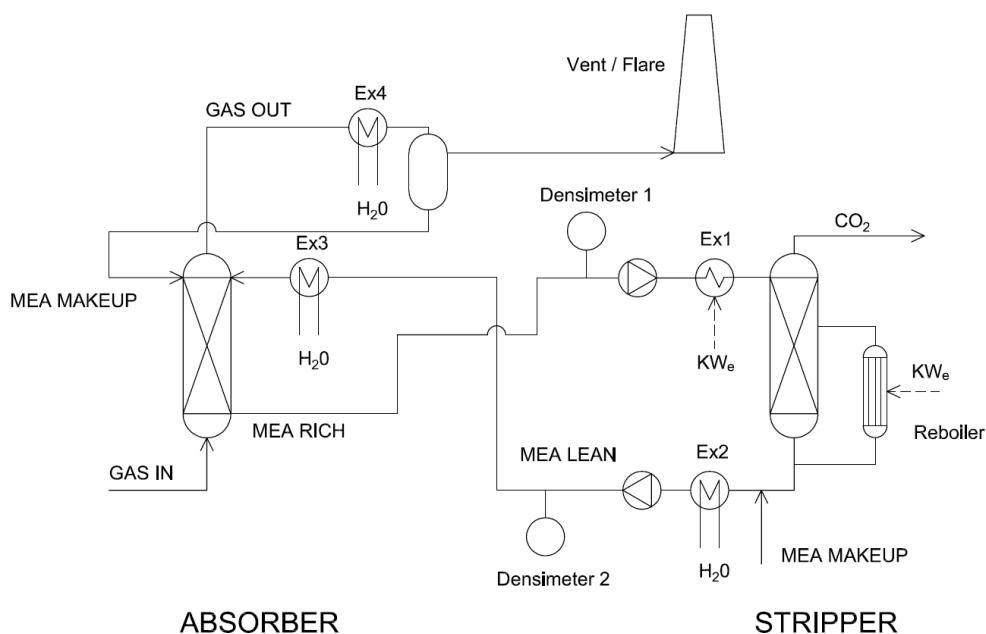


Figura 7. Schema della configurazione impiantistica della sezione di assorbimento e rigenerazione.

2.2 Sezione di cattura della CO₂

Durante la campagna sperimentale oggetto del presente rapporto, sono state condotte prove di assorbimento nella sezione di cattura della CO₂, utilizzando una colonna di assorbimento a riempimento in configurazione di ciclo chiuso con la sezione di rigenerazione dei solventi.

All'interno della colonna di assorbimento 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 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 funzionamento 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 immesso all'interno della colonna, dove reagisce venendo in contatto in controcorrente con il solvente amminico. Al fine di garantire un'elevata superficie di contatto gas-liquido la colonna è stata realizzata, attraverso successive modifiche, in 5 sezioni da 800 mm ognuna, caratterizzate da un'altezza di riempimento per ciascuna sezione pari a 650 mm e un'altezza totale del riempimento di 3250 mm.

La colonna, alta complessivamente 6320 mm, è stata realizzata in 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.

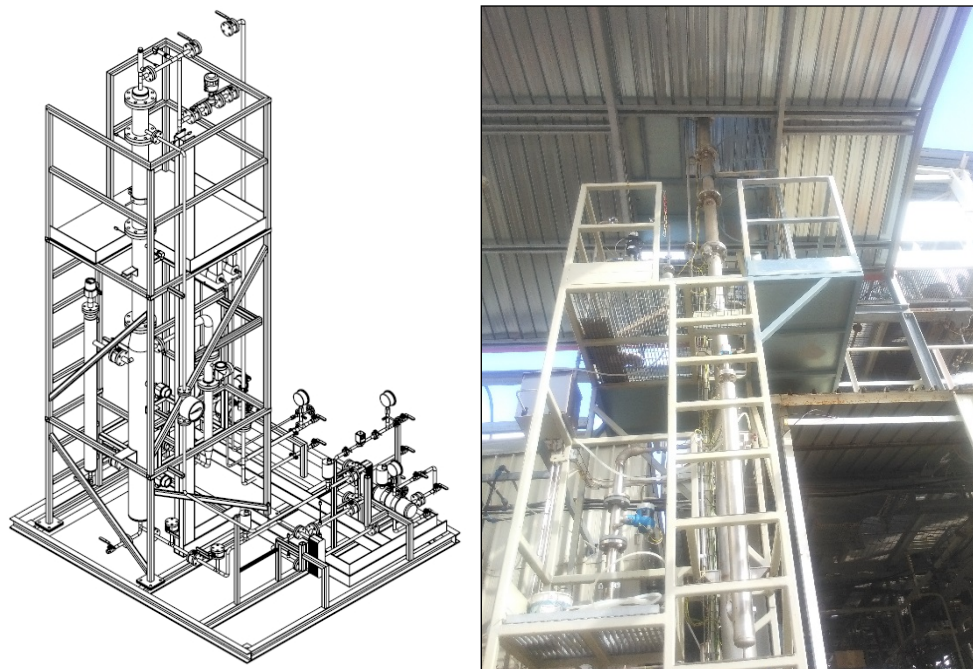


Figura 8. Rappresentazione grafica e foto della sezione di assorbimento.

Prima del suo ingresso nella colonna, la soluzione amminica viene fatta circolare all'interno degli scambiatori di calore allo scopo di garantire il controllo del processo nelle differenti condizioni operative, attraverso un adeguato preriscaldamento del solvente più carico (da inviare alla rigenerazione) e raffreddamento di quello più povero (per avvicinarsi alle migliori condizioni per l'assorbimento). A valle dello scambiatore di calore, la soluzione amminica viene quindi inviata alla sezione superiore della colonna attraverso un apposito distributore che assicuri un bagnamento uniforme del riempimento.

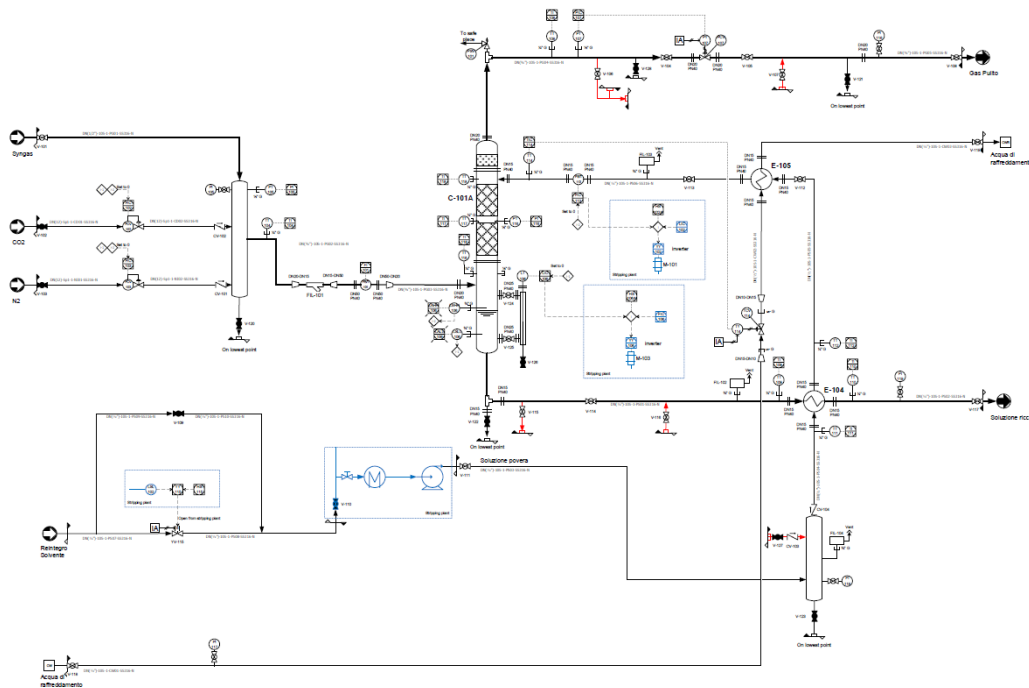


Figura 9. Sezione di assorbimento e sua integrazione con la sezione di rigenerazione delle ammine.

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 interfacciato al Sistema di Regolazione e Controllo, sul quale è possibile intervenire attraverso una pagina grafica (Figura 10)

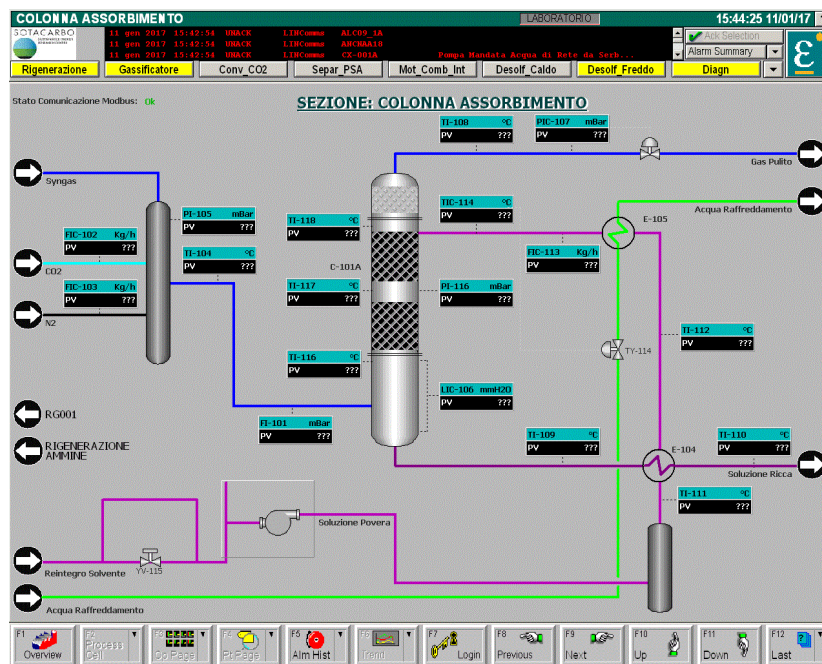


Figura 10. Pagina grafica del Sistema di Regolazione e Controllo per la gestione del processo di assorbimento.

2.3 Sezione di rigenerazione del solvente di cattura

La rigenerazione dell'ammina consente l'abbattimento sia dei costi correlati ai test di separazione della CO₂, sia di quelli legati all'approvvigionamento e allo smaltimento dei solventi. L'unità di rigenerazione delle ammine è in grado di rigenerare sia in modalità continua che in batch il solvente proveniente dalla sezione di cattura della CO₂. L'unità è stata concepita per effettuare la rigenerazione della soluzione amminica carica di CO₂ tramite una colonna di stripping che utilizza, come desorbente, la soluzione da rigenerare. In Figura 11 si riporta lo schema semplificato del sistema di rigenerazione.

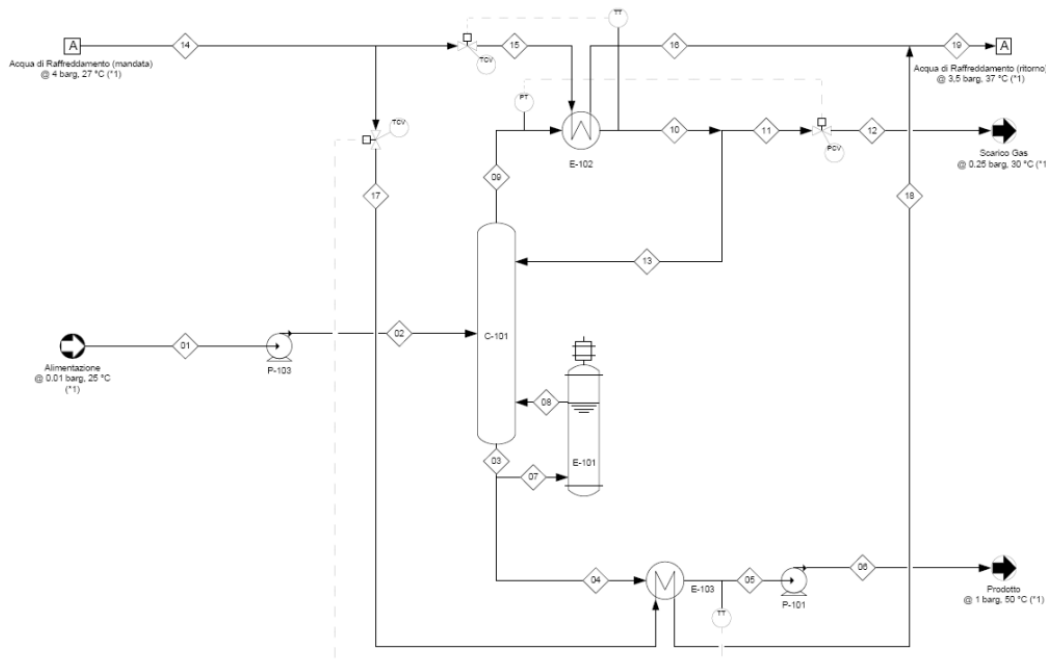


Figura 11. Schema semplificato del sistema di rigenerazione delle ammine

La soluzione di ammina carica di CO₂, dopo aver subito una parziale vaporizzazione in un ribollitore, viene reimpressa nella colonna di assorbimento mentre la soluzione da trattare, proveniente dalla sezione di cattura, viene inviata allo stripping tramite una pompa (P-103) di tipo alternativo a pistone (pressione massima pari a 0,6 barg).

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 Raschig da 12 mm 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 presente nella corrente gassosa e riducendo al minimo le perdite di carico per il flusso stesso. 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, 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 alla sezione di assorbimento.

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 demi 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 Test sperimentali

3.1 Obiettivi della campagna sperimentale

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 delle ammine esauste;
- valutazione delle prestazioni della sezione di assorbimento al variare dei corpi di riempimento;
- valutazione delle prestazioni del sistema al variare della soluzione utilizzata;
- valutazione delle prestazioni del sistema al variare delle portate di gas e di solvente;
- valutazione delle prestazioni del processo complessivo assorbimento-rigenerazione.

3.2 Definizione della campagna sperimentale

Nell'ambito del presente progetto di ricerca sono stati eseguiti 9 test sperimentali, riguardanti la cattura della CO₂ in post-combustione sull'impianto Pilota.

Al fine di valutare le prestazioni della colonna di assorbimento al variare del riempimento, durante la campagna sperimentale si sono testati differenti corpi di riempimento. Questi hanno principalmente la funzione di aumentare lo scambio di materia tra liquido e gas; ciò viene realizzato presentando una significativa superficie di bagnamento che consenta al liquido di scivolare per gravità, pur mantenendo una buona sezione libera della colonna per il passaggio del gas che dovrà salire lambendo il liquido in discesa. Nella tabella seguente sono elencate le prove ed i corpi di riempimento testati con le relative specifiche.

Tabella 4. Corpi di riempimento testati.

Test	Tipo	Dimensioni [mm]	Materiale	Superficie Specifica [m ² /m ³]	Free Volume [%]	Immagine
14/02/2018	Selle di Berl	6	Ceramica	1150,00	63,00	
29/03/2018						
12/04/2018						
10/05/2018	Anelli Raschig	10 x 0,5	AISI 304	515,00	90,00	
14/06/2018						
05/07/2018						
02/08/2018	Anelli Pall	10 x 0,3	AISI 304	482,54	92,76	
06/09/2018						
13/09/2018						

Per i test sono state utilizzate differenti soluzioni acquose a base di MEA, DEA e AMP.

La MEA (Monoetanolammina $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$) è al momento il solvente più conveniente per la cattura di CO_2 in quanto è un'ammina primaria molto economica e caratterizzata da una elevata velocità di assorbimento; il suo basso peso molecolare permette infatti di rimuovere più gas acido per unità di volume rispetto alle altre ammine e ciò riduce la quantità di ricircolo necessaria all'assorbimento; tuttavia essa presenta problemi di tossicità, corrosività e formazione di schiume ed il consumo energetico correlato alla sua rigenerazione è molto elevato.

La DEA (Dietanolammina $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) è un'ammina secondaria, con un'efficienza di rimozione minore della MEA, rispetto alla quale ha però il vantaggio di essere meno corrosiva e, a causa della sua bassa tensione di vapore, avere minori perdite per vaporizzazione. È caratterizzata da un calore di reazione minore di quello della MEA e ciò facilita la rigenerazione.

L'AMP (2-ammino-2-metil-1-propanolo $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$) è un'ammina stericamente impedita particolarmente interessante in quanto, nella reazione con la CO_2 , forma carbammati poco stabili termicamente, permettendo di operare a temperature relativamente basse nella fase di rigenerazione della soluzione assorbente. L'AMP presenta inoltre una buona stabilità termica e alla degradazione ossidativa.

La sperimentazione riguardante l'assorbimento della CO_2 da fumi di combustione simulati da bombole, e la rigenerazione della soluzione acquosa è stata portata avanti attraverso **5 test** con miscela **MEA 4M** e **AMP 1M**.

In aggiunta sono stati effettuati **4** ulteriori test con diverse soluzioni:

- n.1 test con monoetanolammina (**MEA 5M**);
- n.1 test con dietanolammina (**DEA 5M**);
- n.2 test con miscela **MEA 2,5M** e **AMP 2,5M**.

Le sezioni di assorbimento CO_2 e rigenerazione delle ammine esauste sono state esercite a ciclo chiuso, senza serbatoi di accumulo del solvente. Si riporta di seguito, in Tabella 5, un riassunto dei test eseguiti.

Tabella 5. Organizzazione dei test sperimentali (2018)

Data	Obiettivo principale	Soluzione acquosa utilizzata	Riempimento	Durata (ore)
14/02/2018	Cattura CO_2 su mix gas da bombole 15% CO_2 85% N_2 e rigeneraz. solvente	DEA 5M	BERL	12
29/03/2018		MEA 2,5M + AMP 2,5M	BERL	12
12/04/2018		MEA 4M + AMP 1M	BERL	12
10/05/2018	Cattura CO_2 su mix gas da bombole 15% CO_2 85% N_2 e rigeneraz. solvente	MEA 4M + AMP 1M	RASCHIG	12
14/06/2018		MEA 4M + AMP 1M	RASCHIG	12
05/07/2018		MEA 2,5M + AMP 2,5M	RASCHIG	12
02/08/2018	Cattura CO_2 su mix gas da bombole 15% CO_2 85% N_2 e rigeneraz. solvente	MEA 5M	PALL	12
06/09/2018		MEA 4M + AMP 1M	PALL	12
13/09/2018		MEA 4M + AMP 1M	PALL	12
Totale ore di sperimentazione				108

4 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 e utilizzando soluzioni diverse. Gli stessi test hanno coinvolto inoltre la sezione di rigenerazione delle soluzioni utilizzate.

Le sezioni di assorbimento e di desorbimento sono state esercitate a ciclo chiuso in continuo.

4.1 Risultati dei test con l'utilizzo di soluzioni acquose di MEA 4M e AMP 1M.

Come già descritto, sulla separazione della CO₂ in post-combustione, sono stati effettuati 5 test sperimentali con utilizzo di una miscela di gas da bombole e soluzione acquosa di MEA 4M e AMP 1M.

4.1.1 Test sperimentale del 12 Aprile 2018

Nel corso del test effettuato in data 12 Aprile 2018, il riempimento della colonna di assorbimento era costituito da Selle di Berl ceramiche da 6 mm. Gli obiettivi del test sperimentale sono stati:

- valutazione del funzionamento in continuo del sistema assorbimento/rigenerazione utilizzando una miscela di MEA (Monoetanolamina) 4M e AMP (2-ammino-2-metil-1-propanolo) 1M con un gas mix di anidride carbonica CO₂ e azoto N₂ che simuli i fumi da combustione;
- valutazione del funzionamento dell'unità di assorbimento CO₂ (colonna a riempimento);
- valutazione della densità (compensata rispetto alla temperatura), della viscosità e del pH della soluzione nel ciclo assorbimento/rigenerazione per la soluzione;
- confronto tra i valori di densità misurati tramite densimetri in linea compensati in temperatura e valori di laboratorio (densimetro portatile);
- valutazione del degradamento dell'ammina nel tempo.

La durata complessiva della prova è stata di 12 ore.

Sezione di assorbimento

Il flusso di gas in ingresso nella colonna di assorbimento è stato fatto variare durante i diversi momenti del test, mantenendo costanti le concentrazioni di CO₂ (15%) e N₂ (85%). La portata del solvente è stata pari a circa 85 dm³/h; durante l'ultima ora di sperimentazione si è testata la risposta del sistema ad una simultanea riduzione della portata di gas e di solvente in modo da lasciare inalterato il rapporto L/G iniziale. La variazione dei flussi, riassunta in Tabella 6, ha evidenziato l'influenza della portata di gas sui fenomeni di trascinamento ed al contempo l'effetto della variazione del rapporto L/G sull'efficienza di assorbimento.

Tabella 6. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂ (12/04/2018)

Portata di solvente			Q _{solv} [dm ³ /h]							
Portata di solvente rispetto alla portata iniziale			% Q _{solv}							
Portata della miscela di gas			m _{gas} [kg/h]							
Portata della miscela rispetto alla portata iniziale			% m _{gas}							
Portata di azoto			m _{N2} [kg/h]							
Portata di anidride carbonica			m _{CO2} [kg/h]							
dalle	alle	durata	Q _{solv}	% Q _{solv}	m _{gas}	% m _{gas}	m _{N2}	m _{CO2}	L/G	
09:30	12:30	03:00	85	100	22	100	17,4	4,6	3,9	
12:30	14:30	02:00	85	100	22	100	17,4	4,6	3,9	
14:30	16:45	02:15	85	100	11	50	8,7	2,3	7,7	
16:45	17:40	00:55	85	100	13,2	60	10,44	2,76	6,4	
17:40	18:45	01:05	85	100	15,4	70	12,18	3,22	5,5	
18:45	19:20	00:35	42,5	50	11	50	8,7	2,3	3,9	
19:20	20:00	00:40	51	60	13,2	60	10,44	2,76	3,9	

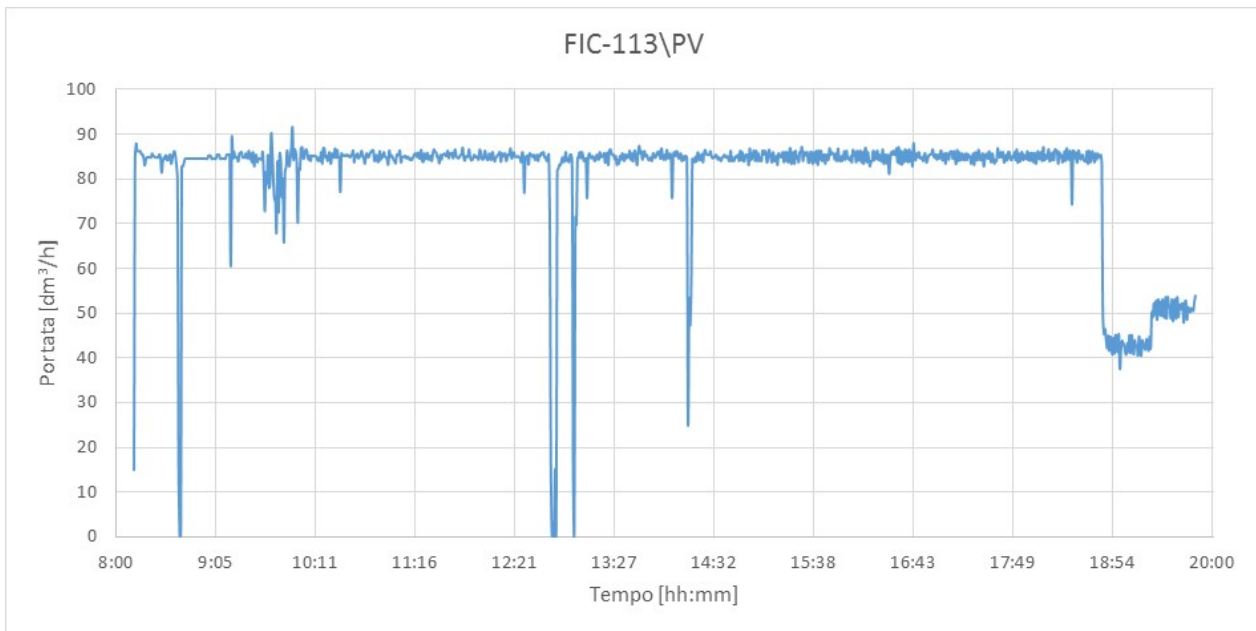


Figura 12. Portata di ricircolo del solvente (Test del 12/04/2018)

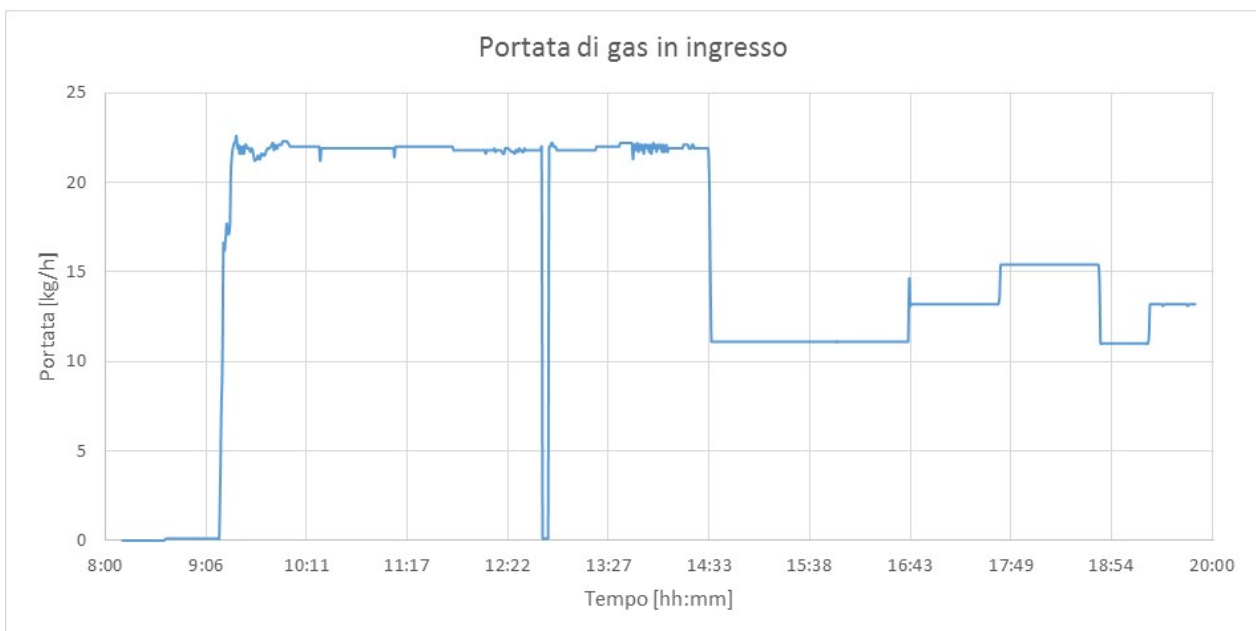


Figura 13. Portata di gas in ingresso alla colonna di assorbimento (Test del 12/04/2018)

Dai grafici sopra riportati è possibile individuare la variazione delle portate dei flussi di solvente e di gas in ingresso alla colonna di assorbimento. L'interruzione delle portate tra le ore 12,30 e le ore 13 è stato causato dal repentino e temporaneo superamento del livello massimo del solvente nella colonna di rigenerazione, che ha portato all'attivazione del blocco di sicurezza del sistema.

Il grafico in Figura 14 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso al sistema e in uscita dallo stadio di assorbimento: a parità di L/G, l'efficienza di abbattimento cresce, rispetto ai valori registrati nella fase di funzionamento a regime iniziale (efficienza del 90,8%), nelle fasi caratterizzate da portate di gas inferiori al 70% della portata di gas iniziale.

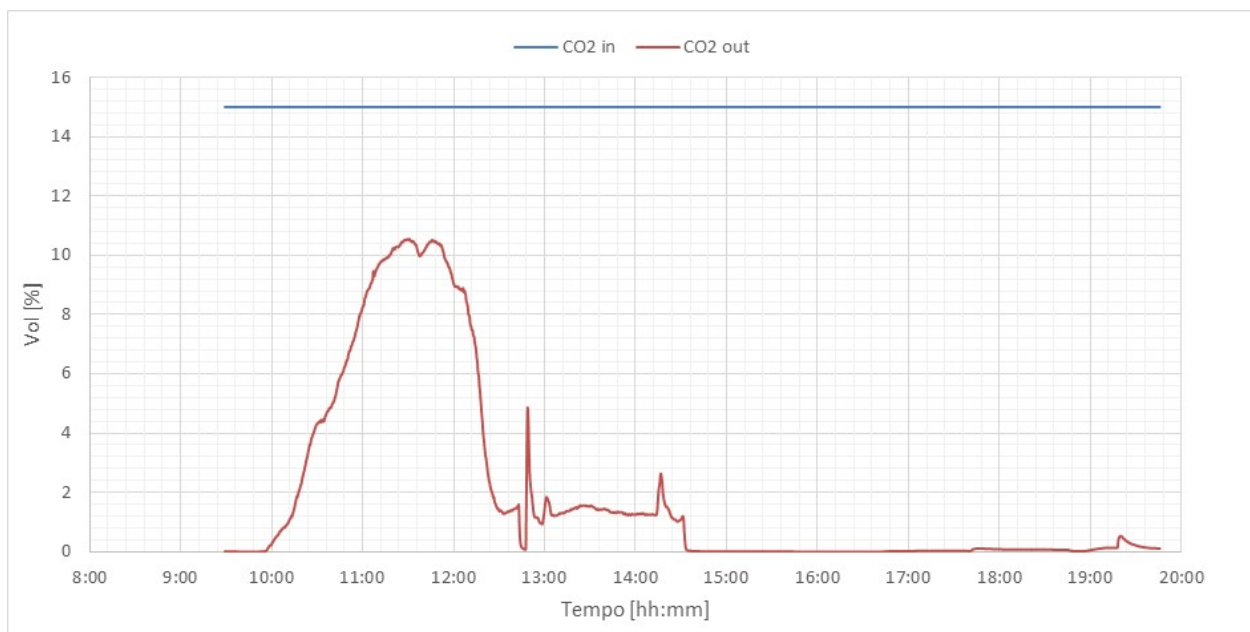


Figura 14. Sezione di cattura: concentrazione di CO₂ (Test del 12/04/2018)

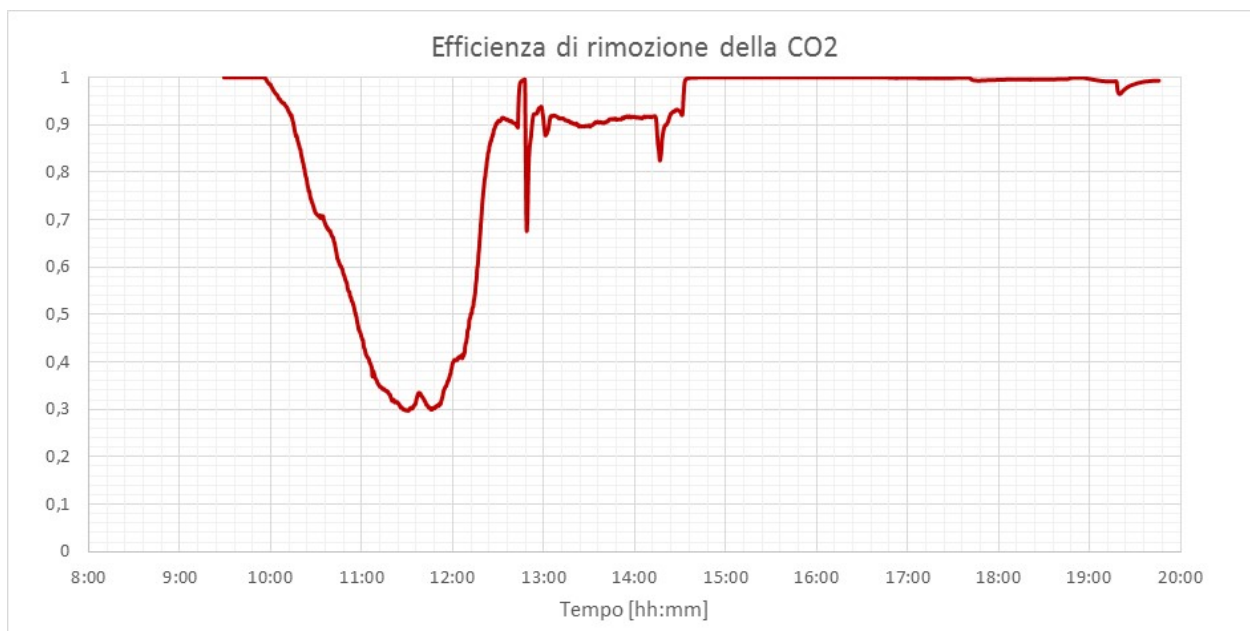


Figura 15. Efficienza di assorbimento della CO₂ (Test del 12/04/2018)

La tabella seguente mostra i valori dell'efficienza di cattura nelle diverse fasi ad L/G costante.

Tabella 7. Efficienza di assorbimento nelle diverse fasi del test (Test del 12/04/2018)

dalle	alle	durata	Q _{solv}	% Q _{solv}	mgas	% mgas	L/G	η
09:30	12:30	03:00	85	100	22	100	3,9	-
12:30	14:30	02:00	85	100	22	100	3,9	0,908
14:30	16:45	02:15	85	100	11	50	7,7	0,999
16:45	17:40	00:55	85	100	13,2	60	6,4	0,999
17:40	18:45	01:05	85	100	15,4	70	5,5	0,995
18:45	19:20	00:35	42,5	50	11	50	3,9	0,994
19:20	20:00	00:40	51	60	13,2	60	3,9	0,986

Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle condizioni di processo riportate in Tabella 8.

Tabella 8. Set-point dei principali parametri di processo (12/04/2018)

Set point livello liquido in colonna	122 (mm)
Temperatura set-point ribollitore	111°
Temperatura preriscaldamento ammina	60°C
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150°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	85-42,5-51 dm ³ /h
Set point pressione in colonna	300 mbar

La portata della corrente gassosa uscente dall'impianto è stata monitorata tramite un misuratore massico posto a valle della valvola di scarico e collegato al FIC 793; un'anomalia nelle misure, con il raggiungimento del massimo valore misurabile (5 mc/h), determinata da un problema di trascinamento di solvente con la CO₂ desorbita e conseguente bagnamento dello strumento, ha reso tale rilevamento non attendibile.

Tramite appositi contatori elettrici sono stati valutati i consumi globali di energia da parte del ribollitore della colonna di rigenerazione e del sistema di preriscaldamento delle ammine; a partire da questi dati è stata calcolata la potenza media assorbita durante la sperimentazione, di cui si riporta l'andamento in Figura 16.

Durante tale test sperimentale i consumi elettrici del ribollitore elettrico della colonna di stripping sono stati pari a 8,7 kWe mentre quelli del preriscaldamento del solvente si sono attestati su 2,9 kWe.

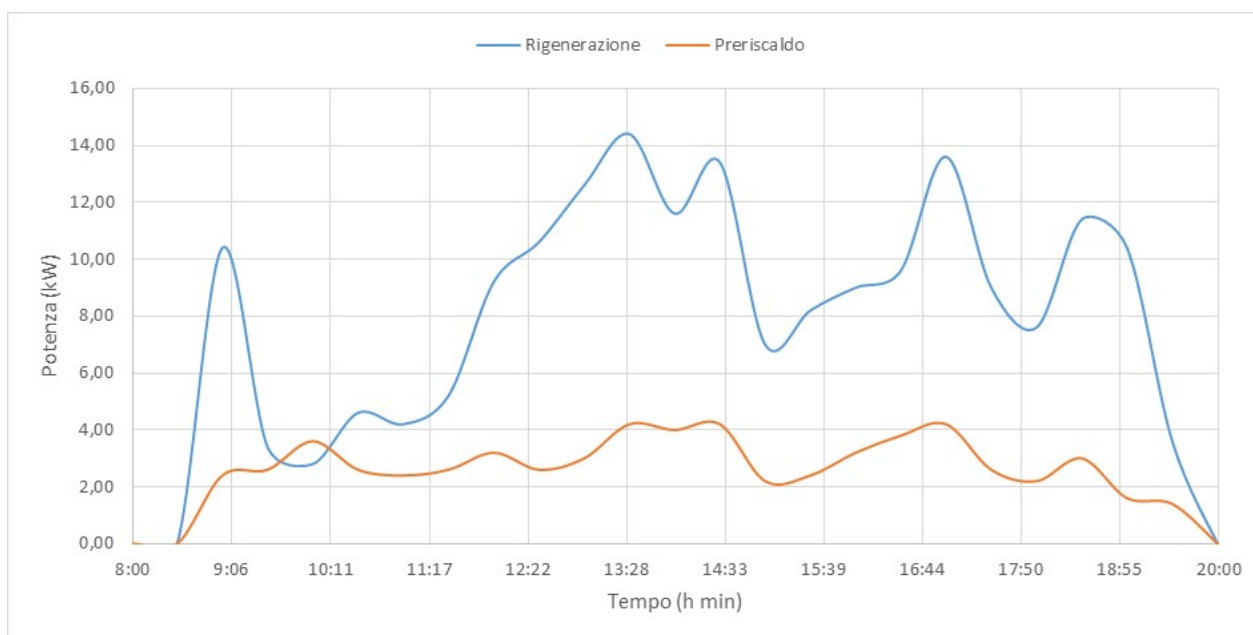


Figura 16. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre-riscaldamento delle ammine (Test del 12/04/2018)

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 ogni campione, nell'arco del test, sono state eseguite misure di pH, densità e viscosità. Considerata la dipendenza di tali valori dalla temperatura, i campioni sono stati analizzati alla temperatura di circa 20°C. I risultati delle analisi sono riportati in Tabella 9 per l'ammina saturata ed in Tabella 10 per quella rigenerata.

Tabella 9. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (SATURA) (Test del 12/04/2018)

ora	densità ± 1 (kg/m ³)	T $\pm 0,2$ (°C)	viscosità 60 rpm (cP)	pH
08:30	1018,1	19,3	4,01	11,14
09:30	1023,5	17,6	4,07	10,96
10:00	1050,1	21,0	3,86	10,45
10:30	1072,4	22,9	4,31	10,03
11:00	1088,9	23,3	4,58	9,53
11:30	1095,3	21,2	4,75	9,09
12:00	1098,0	20,9	4,70	8,81
12:30	1098,3	20,4	4,65	8,74
13:00	1094,6	20,7	4,87	9,21
13:30	1090,9	20,9	4,89	9,62
14:00	1089,4	20,8	5,08	9,69
14:30	1081,7	21,3	4,85	9,68
15:00	1076,8	21,6	4,31	9,99
15:30	1069,5	21,8	4,51	10,14
16:00	1068,3	21,9	4,57	10,18
16:30	1067,2	21,9	4,56	10,20
17:00	1067,1	22,1	4,18	10,13
17:30	1072,7	23,5	4,16	10,04
18:00	1074,7	23,1	4,48	10,07
18:30	1076,2	23,4	4,24	9,99
19:00	1076,9	23,5	4,54	9,97
19:30	1083,9	23,6	4,61	9,83

Tabella 10. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (RIGENERATA) (Test del 12/04/2018)

ora	Densità RIG @ 20°C ± 1 (kg/m ³)	T $\pm 0,2$ (°C)	Viscosità (cP) 60 RPM	pH $\pm 0,01$ @ 25°C
09:30	1013,4	24,2	3,17	11,25
10:00	1032,3	20,9	3,41	10,89
10:30	1056,8	19,9	4,01	10,35
11:00	1073,4	19,9	4,41	9,97
11:30	1082,8	20,8	4,41	9,70
12:00	1079,9	20,5	4,35	9,75
12:30	1062,9	19,9	4,32	10,21
13:00	1045,6	20,4	4,27	10,60
13:30	1040,2	20,3	4,19	10,62
14:00	1039,9	19,1	4,17	10,68
14:30	1039,0	21,3	4,01	10,64
15:00	1042,3	21,3	3,93	10,57
15:30	1041,8	21,1	4,15	10,58
16:00	1040,8	20,6	4,14	10,65
16:30	1041,5	18,2	4,19	10,66
17:00	1042,7	19,1	4,13	10,62
17:30	1042,7	18,8	4,16	10,63
18:00	1041,7	18,6	4,2	10,65
18:30	1040,9	18,7	4,21	10,68
19:00	1040,8	19,1	3,93	9,99
19:30	1038,7	19,7	4,16	10,67

Nella Figura 17 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.

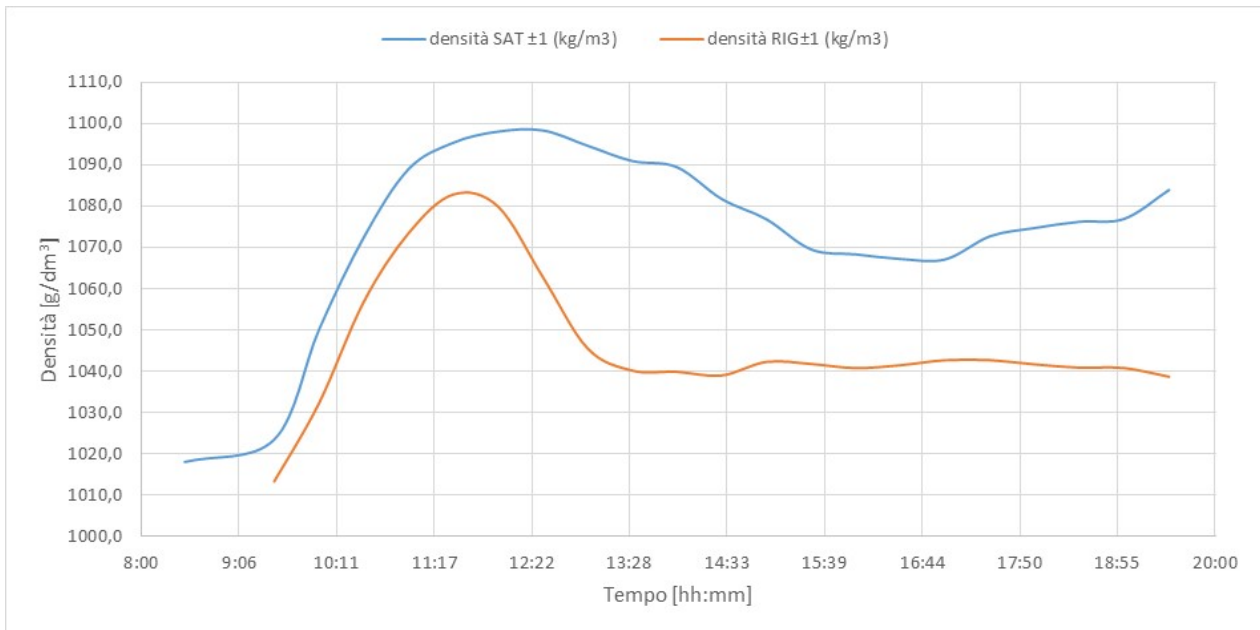


Figura 17. Andamento delle densità, rilevate con DENSITY METER DMA35, durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 12/04/2018)

Nella Figura 18 **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** 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.

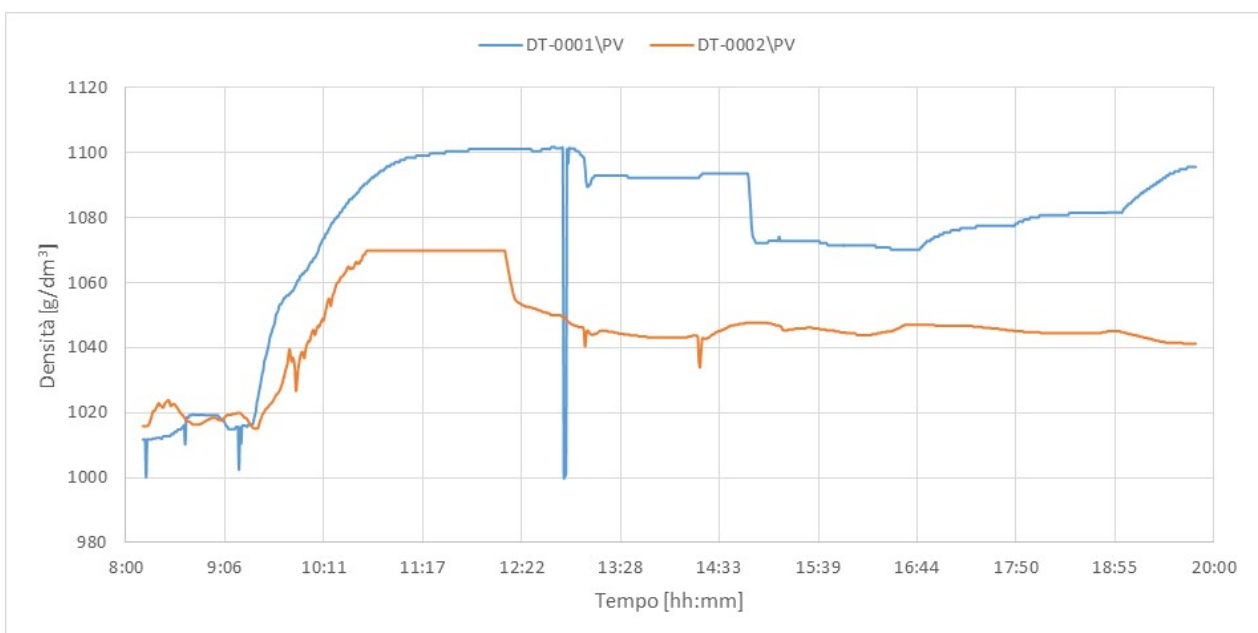


Figura 18. Andamento delle densità, rilevate con DT001 e DT002, durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 12/04/2018)

Nella Figura 19 è riportato l'andamento della viscosità per ammina saturo e ammina rigenerata, relativamente alla velocità di analisi di 60 RPM.

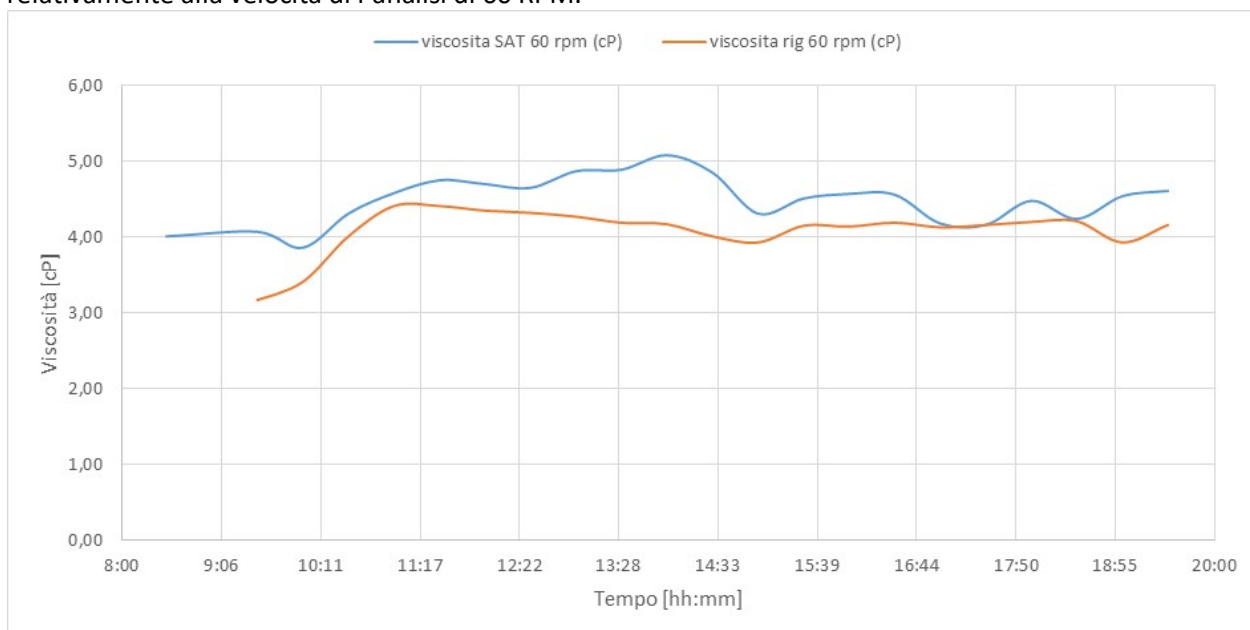


Figura 19. Andamento della viscosità (60 RPM) durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 12/04/2018)

Nella Figura 20 è riportato l'andamento del pH dei campioni di ammina saturo e ammina rigenerata.

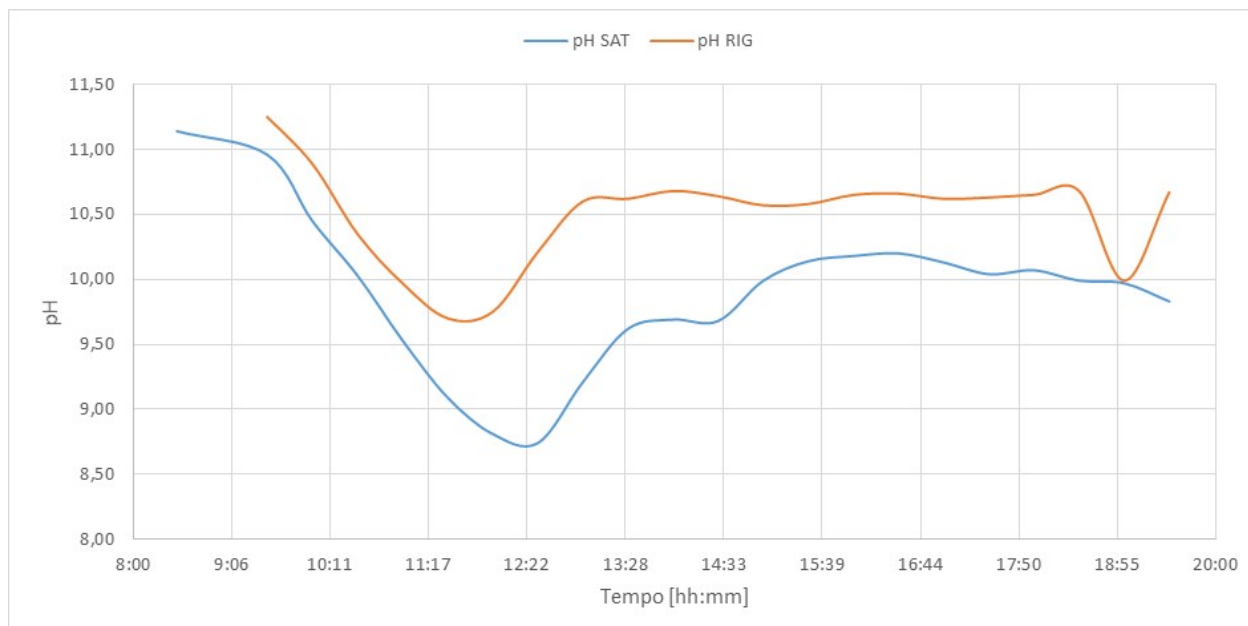


Figura 20. Andamento del pH durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 12/04/2018)

Il test sperimentale ha evidenziato buoni valori dell'efficienza di assorbimento nella fase iniziale per L/G pari a 3,9 e valori massimi di portata solvente e gas. Le variazioni effettuate a parità di L/G hanno rilevato un incremento dell'efficienza proporzionale alla riduzione delle stesse portate, grazie alla riduzione delle sacche di liquido all'interno del riempimento con un conseguente aumento delle vie di passaggio per la corrente gassosa e miglioramento dello scambio di materia.

4.1.2 Test sperimentale del 10 Maggio 2018

Nel corso del test effettuato in data 10 Maggio 2018, il riempimento della colonna di assorbimento era costituito da Anelli Raschig in AISI304 da 10 mm. Gli obiettivi del test sperimentale sono stati:

- valutazione del funzionamento in continuo del sistema assorbimento/rigenerazione utilizzando una miscela di MEA (Monoetanolamina) 4M e AMP (2-ammino-2-metil-1-propanolo) 1M con un gas mix di anidride carbonica CO₂ e azoto N₂ che simuli i fumi da combustione;
- valutazione del funzionamento dell'unità di assorbimento CO₂ (colonna a riempimento);
- valutazione delle prestazioni della colonna di assorbimento a seguito della sostituzione delle Selle di Berl (ceramica, mm 6) con nuovi corpi di riempimento (anelli Raschig in AISI 304, mm 10);
- valutazione della densità (compensata rispetto alla temperatura), della viscosità e del pH della soluzione nel ciclo assorbimento/rigenerazione per la soluzione;
- confronto tra i valori di densità misurati tramite densimetri in linea compensati in temperatura e valori di laboratorio (densimetro portatile);
- valutazione del degradamento dell'ammina nel tempo;
- valutazione delle modifiche effettuate sulla linea d'uscita della CO₂ per prevenire il trascinamento del solvente verso la strumentazione di misura del flusso di anidride carbonica desorbita.

La durata della prova è stata di 12 ore.

Sezione di assorbimento

Il flusso di gas in ingresso nella colonna di assorbimento è stato fatto variare durante i diversi momenti del test, mantenendo costanti le concentrazioni di CO₂ (15%) e N₂ (85%). La portata del solvente è stata pari a circa 85 dm³/h, durante tutta la durata della prova.

La variazione del flusso gassoso, riassunta in Tabella 11, ha permesso di verificare l'influenza della portata di gas sui fenomeni di trascinamento ed al contempo l'effetto della variazione del rapporto L/G sull'efficienza di cattura dell'anidride carbonica.

Tabella 11. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂ (10/05/2018)

Portata di solvente			Q _{solv} [dm ³ /h]							
Portata di solvente rispetto alla portata iniziale			% Q _{solv}							
Portata della miscela di gas			m _{gas} [kg/h]							
Portata della miscela rispetto alla portata iniziale			% m _{gas}							
Portata di azoto			m _{N2} [kg/h]							
Portata di anidride carbonica			m _{CO2} [kg/h]							
dalle	alle	durata	Q _{solv}	% Q _{solv}	m _{gas}	% m _{gas}	m _{N2}	m _{CO2}	L/G	
09:10	13:30	04:20	85	100	22	100	17,4	4,6	3,9	
13:30	16:15	02:45	85	100	22	100	17,4	4,6	3,9	
16:15	18:00	01:45	85	100	15,4	70	12,18	3,22	5,5	
18:00	18:40	00:40	85	100	13,2	60	10,44	2,76	6,4	
18:40	20:00	01:20	85	100	11	50	8,7	2,3	7,7	

In Figura 21 ed in Figura 22 sono riportati il grafico relativo alla portata di ricircolo del solvente e quello della portata di gas in ingresso alla colonna di assorbimento.

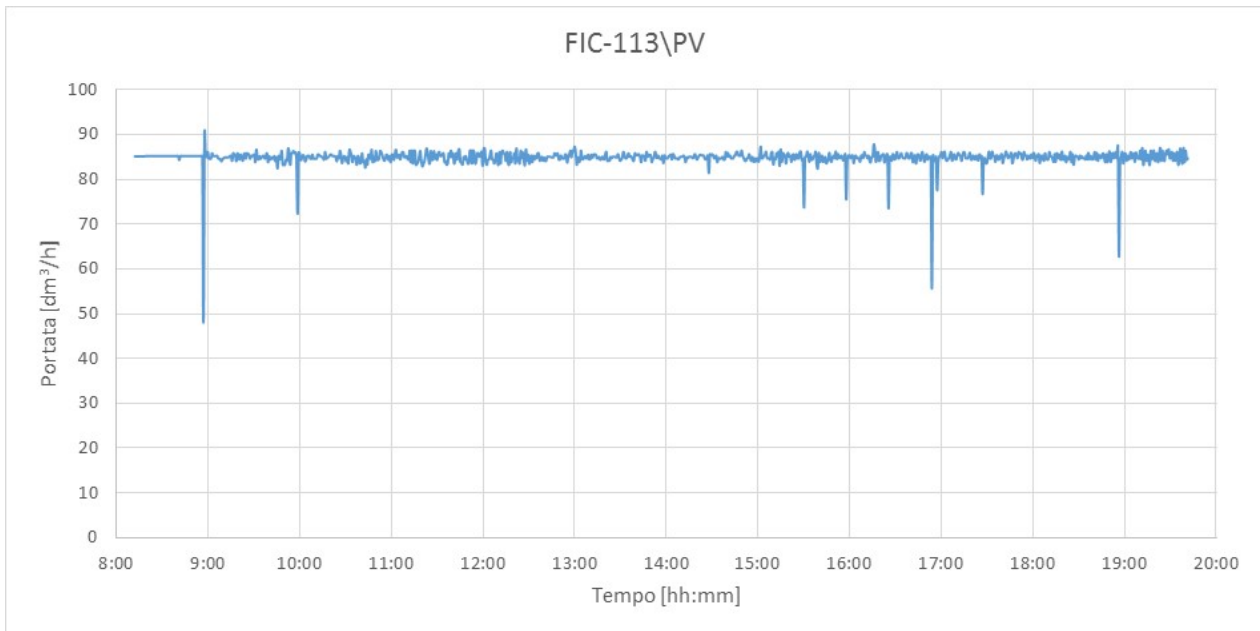


Figura 21. Portata di ricircolo del solvente (Test del 10/05/2018)

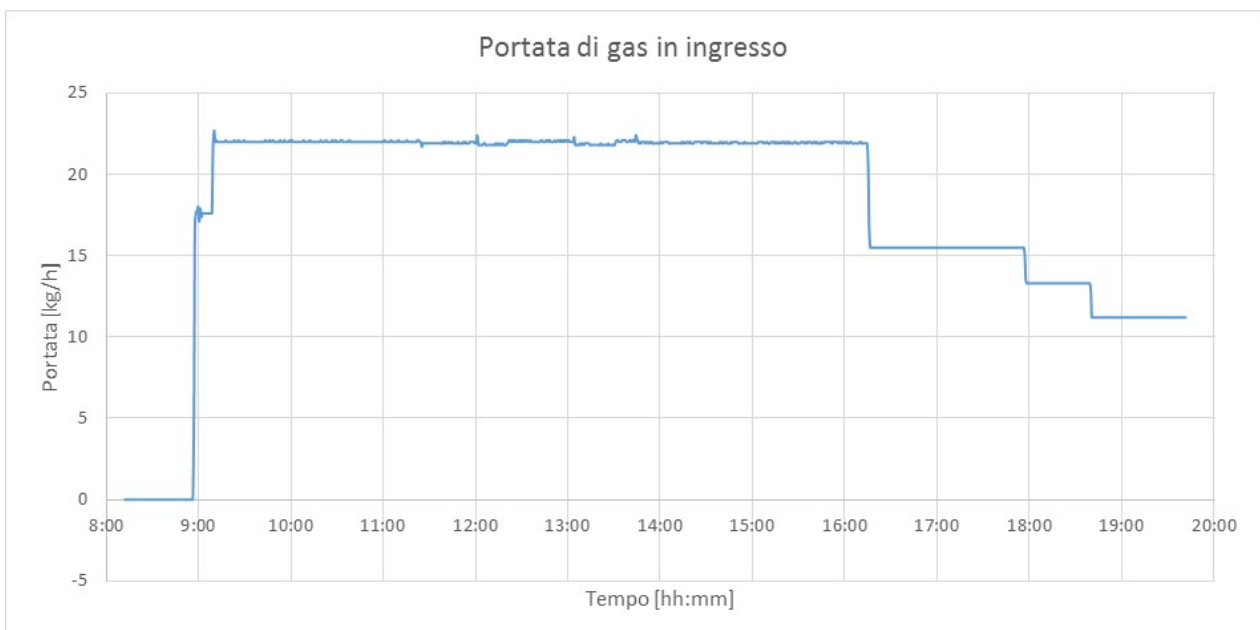


Figura 22. Portata di gas in ingresso alla colonna di assorbimento (Test del 10/05/2018)

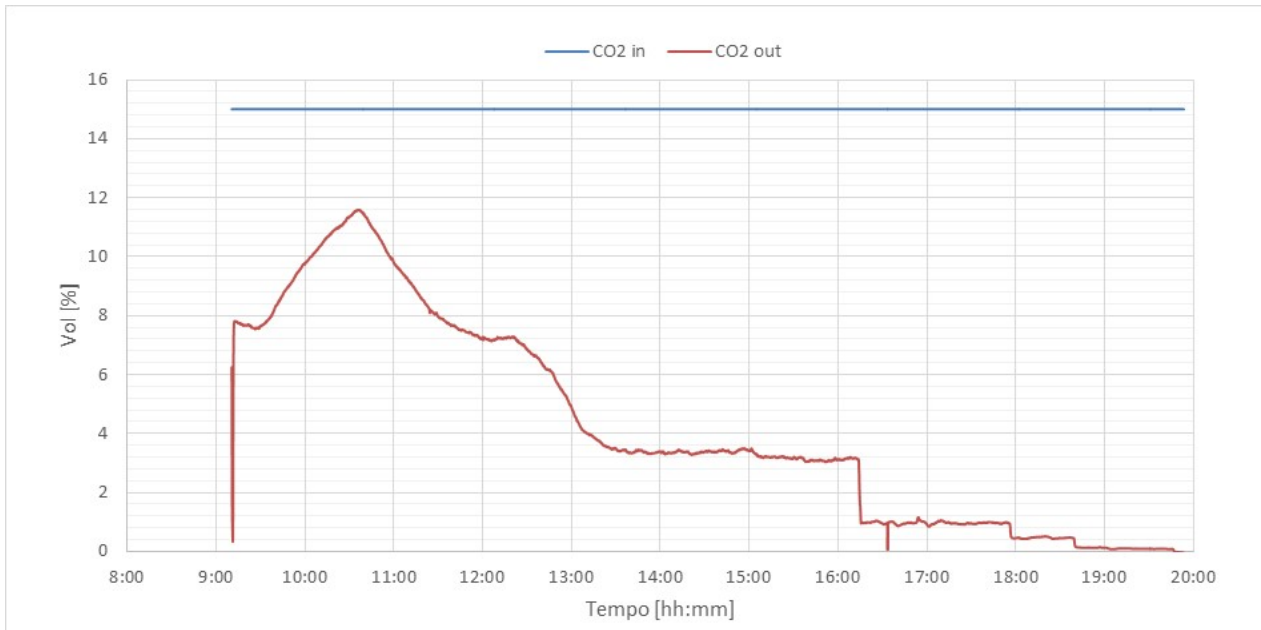


Figura 23. Sezione di cattura: concentrazione di CO₂ (Test del 10/05/2018)

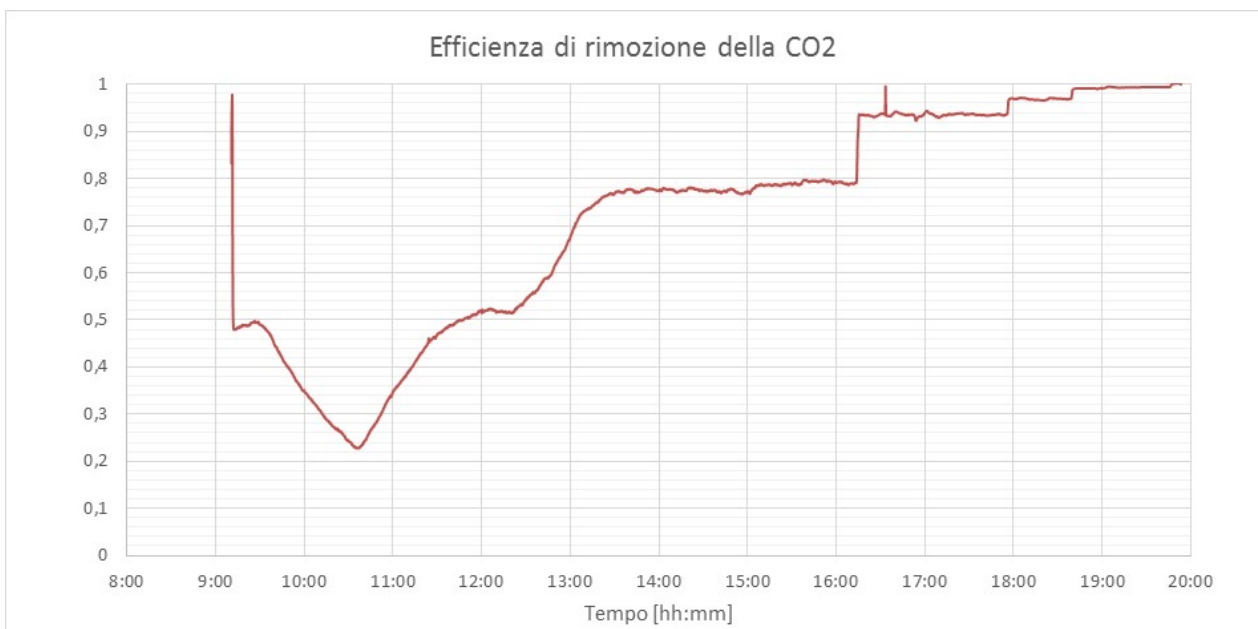


Figura 24. Efficienza di rimozione della CO₂ (Test del 10/05/2018)

Il grafico in Figura 23 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso al sistema e in uscita dallo stadio di assorbimento: dopo la fase di transitorio l'efficienza di abbattimento ha raggiunto valori del 78%, crescendo proporzionalmente nelle fasi caratterizzate da L/G maggiori; il valore medio dell'efficienza di rimozione è stato del 71,7% sull'intera durata del test.

La tabella seguente mostra i valori dell'efficienza di cattura nelle diverse fasi ad L/G costante.

Tabella 12. Valori dell'efficienza di cattura nelle diverse fasi di test (10/05/2018)

dalle	alle	durata	Q_{solv}	% Q_{solv}	m_{gas}	% m_{gas}	L/G	η
09:10	13:30	04:20	85	100	22	100	3,9	-
13:30	16:15	02:45	85	100	22	100	3,9	0,781
16:15	18:00	01:45	85	100	15,4	70	5,5	0,936
18:00	18:40	00:40	85	100	13,2	60	6,4	0,969
18:40	20:00	01:20	85	100	11	50	7,7	0,994

Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle condizioni di processo riportate in Tabella 13 Tabella 8 ed in **Figura 25** è stato riportato l'andamento della temperatura e della pressione alla colonna di rigenerazione.

Tabella 13. Set-point dei principali parametri di processo (10/05/2018)

Set point livello liquido in colonna	113 (mm)
Temperatura set-point ribollitore	113°
Temperatura preriscaldamento ammina	70°C
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150°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	330-350 mbar

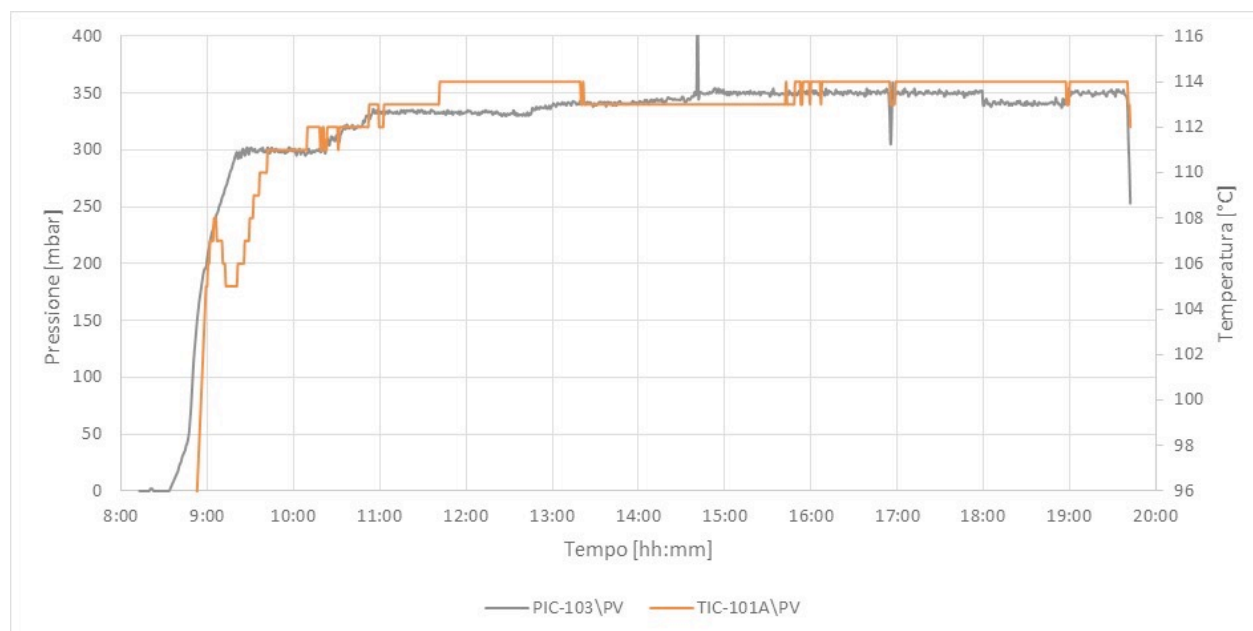


Figura 25. Temperatura e pressione alla colonna di rigenerazione (Test del 10/05/2018)

La portata della corrente di CO₂ uscente dall'impianto è stata monitorata tramite un misuratore massico posto a valle della valvola di scarico e collegato al FIC 793; durante il test si è riscontrata un'anomalia nelle misure, con il raggiungimento del massimo valore misurabile (5 mc/h), che ha fatto pensare ad un problema di trascinarsi di solvente con la CO₂ desorbita, con conseguente bagnamento dello strumento. Pertanto le misure registrate non sono da ritenersi attendibili.

Tramite i contatori elettrici sono stati valutati i consumi globali di energia da parte del ribollitore della colonna di rigenerazione e del sistema di preriscaldamento delle ammine; a partire da questi valori è stata calcolata la potenza media assorbita durante la sperimentazione di cui si riporta l'andamento in Figura 27/ Figura 26.

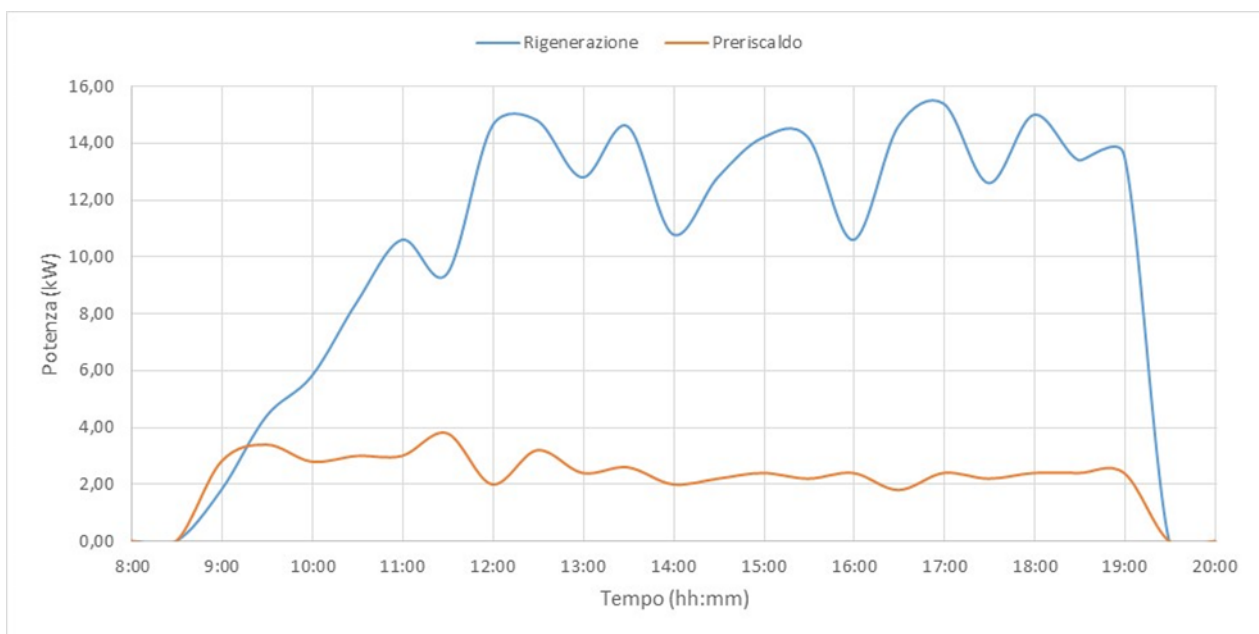


Figura 26. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre-riscaldamento delle ammine (Test del 10/05/2018)

Durante tale test sperimentale i consumi elettrici del ribollitore elettrico della colonna di stripping sono stati nell'ordine dei 11,64 kWe mentre quelli del preriscaldamento del solvente si sono attestati sui 2,56 kWe.

Nel corso del test sono state prelevate 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.

Considerata la dipendenza delle misure di densità e viscosità dalla temperatura, i campioni sono stati analizzati alla stessa temperatura di 20°C.

I risultati delle analisi sono riportati nella Tabella 14 per l'ammina satura e nella Tabella 15/Tabella 10 per l'ammina rigenerata.

Tabella 14. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (SATURA) (Test del 10/05/2018)

ora	densità ± 1 (kg/m ³)	T $\pm 0,2$ (°C)	viscosità 60 rpm (cP)	pH
08:15	1063,9	19,0	4,65	10,24
09:30	1078,0	20,9	4,82	9,97
10:00	1082,2	21,1	4,93	9,89
10:30	1089,8	21,4	4,98	9,60
11:00	1092,2	21,4	4,84	9,40
11:30	1084,9	21,2	4,17	9,51
12:00	1075,3	21,7	3,71	9,60
12:30	1067,0	23,1	3,09	9,63
13:00	1064,0	21,8	3,15	9,75
13:30	1067,3	22,1	3,68	9,94
14:00	1072,1	22,6	4,64	10,04
14:30	1073,2	24,4	4,56	10,03
15:00	1076,5	22,2	4,83	10,05
15:30	1077,6	22,6	4,81	10,05
16:00	1077,8	23,5	4,9	10,0
16:30	1076,5	27,1	4,61	9,95
17:00	1073,0	26,7	4,04	10,04
17:30	1069,4	26,2	4,49	10,11
18:00	1070,3	26,0	4,24	10,11
18:30	1068,6	25,4	4,58	10,16
19:00	1067,2	24,3	4,23	10,19
19:30	1064,7	23,2	4,32	10,27

Tabella 15. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (RIGENERATA) (Test del 10/05/2018)

ora	densità ± 1 (kg/m ³)	T $\pm 0,2$ (°C)	viscosità 60 rpm (cP)	pH
09:30	1058,3	20,8	4,49	10,34
10:00	1071,2	20,7	4,57	10,13
10:30	1081,7	20,5	4,6	9,85
11:00	1071,7	20,4	4,06	9,94
11:30	1054,8	21,0	3,65	10,21
12:00	1042,3	21,1	3,22	10,34
12:30	1035,7	21,2	2,76	10,39
13:00	1032,2	21,4	2,96	10,53
13:30	1032,7	21,5	3,66	10,76
14:00	1034,1	22,0	3,84	10,72
14:30	1035,4	22,3	3,92	10,70
15:00	1037,2	22,0	4,15	10,66
15:30	1037,4	22,1	4,05	10,67
16:00	1037,5	22,2	4,07	10,67
16:30	1036,1	22,7	3,94	10,66
17:00	1033,6	22,6	3,96	10,71
17:30	1037,4	22,3	4,11	10,68
18:00	1037,2	22,4	4,16	10,67
18:30	1038,0	21,1	4,16	10,69
19:00	1038,1	21,8	4,24	10,70
19:30	1037,7	22,1	4,42	10,71

Nella Figura 27 Figura 17 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.

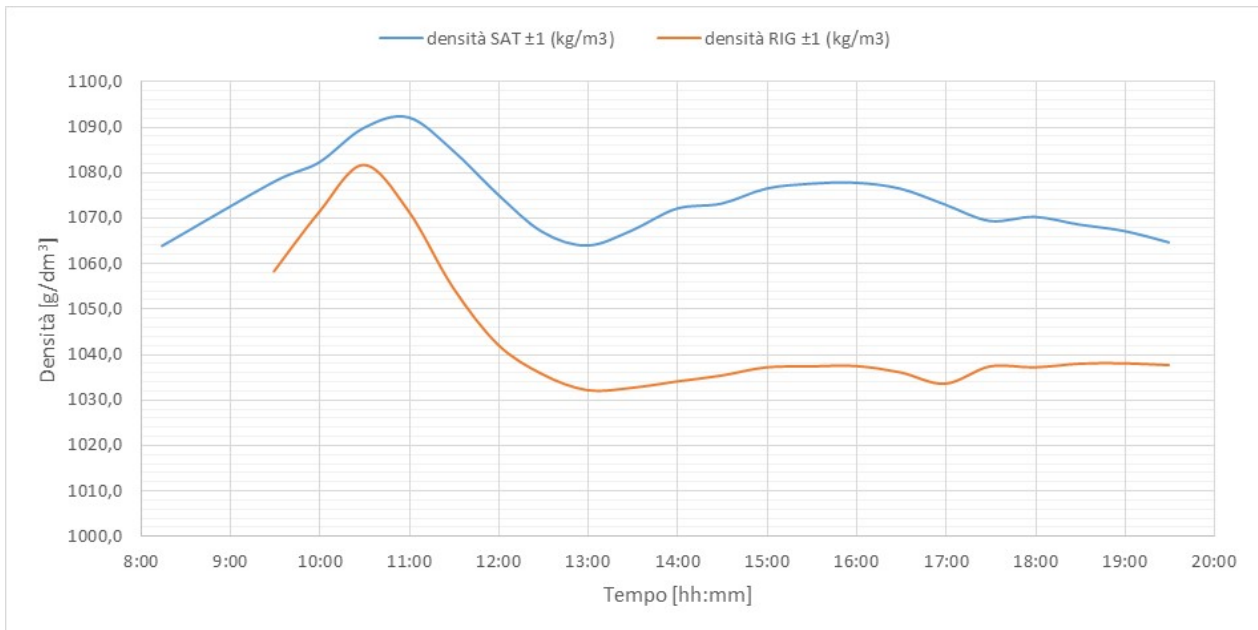


Figura 27. Andamento delle densità, rilevate con DENSITY METER DMA35, durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 10/05/2018)

Nella Figura 28 **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** 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.

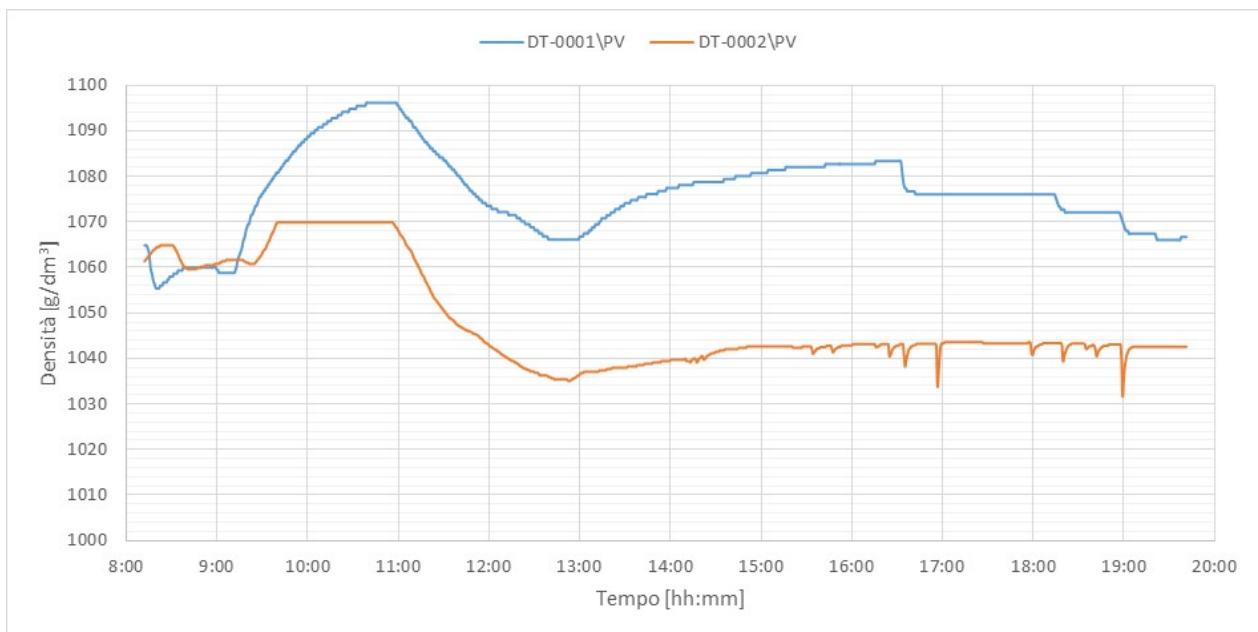


Figura 28. Andamento delle densità durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata rilevata mediante DT001 e DT002 (Test del 10/05/2018)

Nella Figura 29 è riportato l'andamento della viscosità per ammina saturo e ammina rigenerata, relativamente alla velocità di l'analisi di 60 RPM.

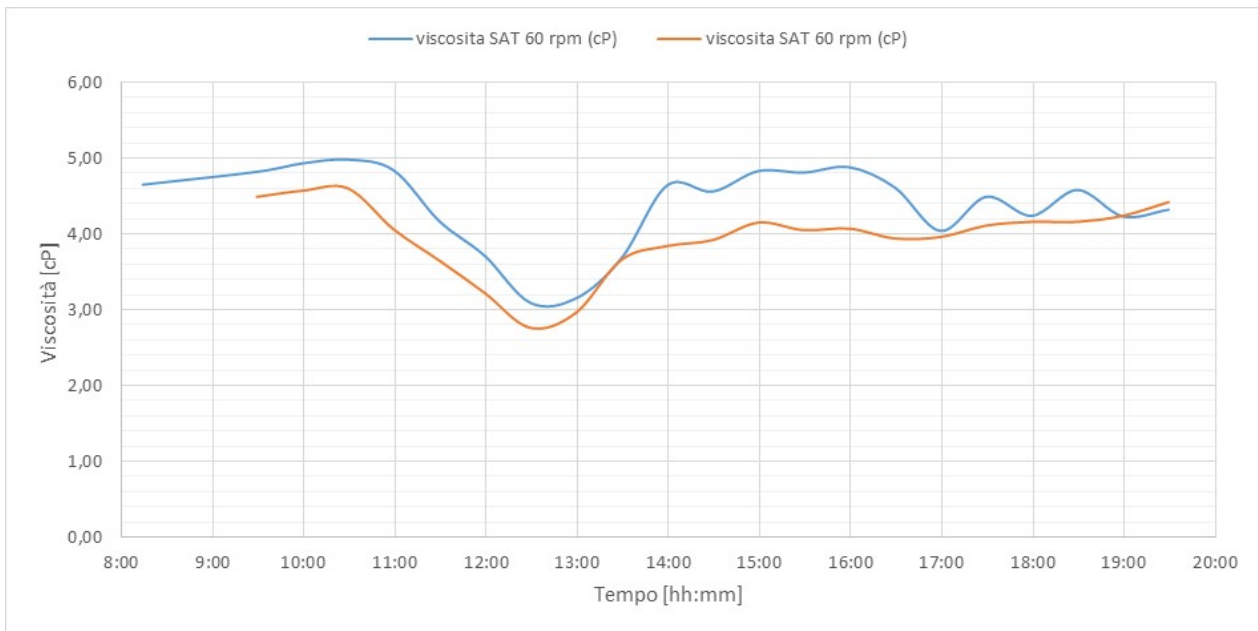


Figura 29. Andamento della viscosità (60 RPM) durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 10/05/2018)

Nella Figura 30 è riportato l'andamento del pH dei campioni di ammina saturo e ammina rigenerata.

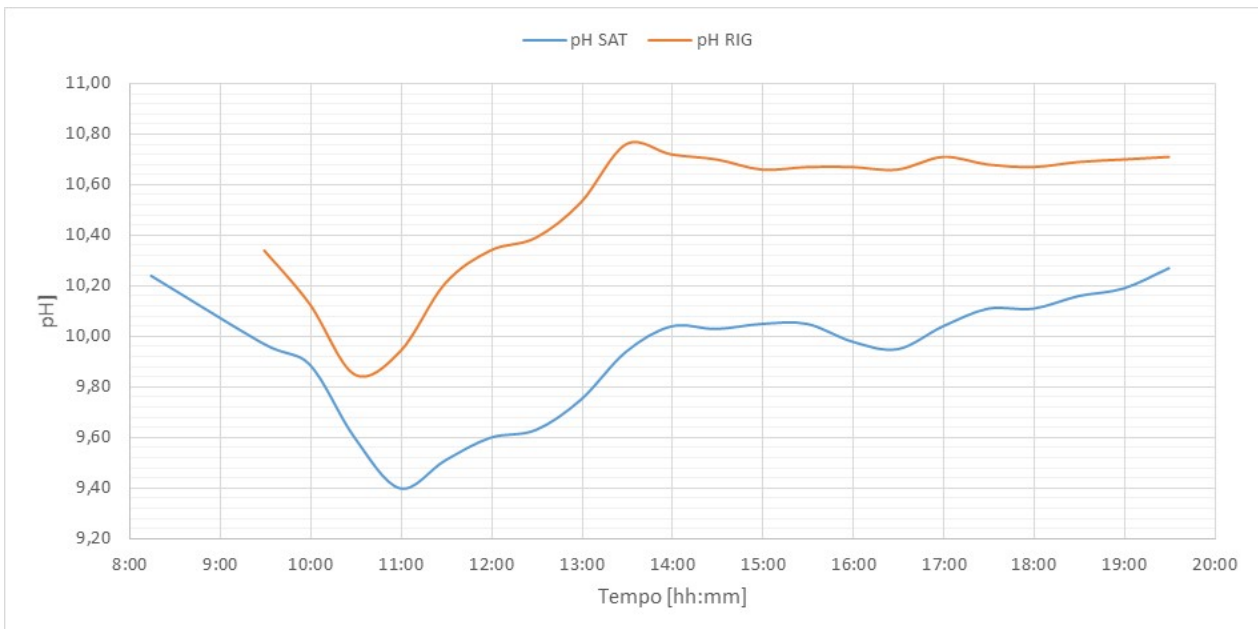


Figura 30. Andamento del pH durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 10/05/2018)

Il test sperimentale ha evidenziato efficienze di assorbimento inferiori rispetto a quelle rilevate nell'analogo test effettuato con l'utilizzo di Selle di Berl come riempimento.

4.1.3 Test sperimentale del 14 Giugno 2018

Nel corso del test effettuato in data 14 Giugno 2018, il riempimento della colonna di assorbimento era costituito da Anelli Raschig in AISI304 da 10 mm. Gli obiettivi del test sperimentale sono stati:

- valutazione del funzionamento in continuo del sistema assorbimento/rigenerazione utilizzando una miscela di MEA (Monoetanolamina) 4M e AMP (2-ammino-2-metil-1-propanolo) 1M con un gas mix di anidride carbonica CO₂ e azoto N₂ che simuli i fumi da combustione;
- valutazione del funzionamento dell'unità di assorbimento CO₂ (colonna a riempimento);
- valutazione delle prestazioni della colonna di assorbimento a seguito della sostituzione delle Selle di Berl (ceramica, mm 6) con nuovi corpi di riempimento (anelli Raschig in AISI 304, mm 10);
- valutazione della densità (compensata rispetto alla temperatura), della viscosità e del pH della soluzione nel ciclo assorbimento/rigenerazione per la soluzione;
- confronto tra i valori di densità misurati tramite densimetri in linea compensati in temperatura e valori di laboratorio (densimetro portatile);
- valutazione del degradamento dell'ammina nel tempo;
- valutazione dello scambio termico nel circuito di raffreddamento della colonna di rigenerazione, a seguito della rimozione della coibentazione installata originariamente sullo scambiatore e delle verifiche funzionali sullo stesso.

La durata della prova è stata di 12 ore.

Sezione di assorbimento

Il flusso di gas in ingresso nella colonna di assorbimento è stato fatto variare durante i diversi momenti del test, mantenendo costanti le concentrazioni di CO₂ (15%) e N₂ (85%).

La portata del solvente è stata fatta variare durante tutta la durata della prova, in modo da mantenere costante il rapporto L/G.

La variazione dei flussi, riassunta in Tabella 16, ha permesso di verificare l'influenza delle portate sui fenomeni di trascinamento e sull'efficienza di cattura dell'anidride carbonica.

Tabella 16. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂ (14/06/2018)

Portata di solvente			Q _{solv} [dm ³ /h]						
Portata di solvente rispetto alla portata iniziale			% Q _{solv}						
Portata della miscela di gas			m _{gas} [kg/h]						
Portata della miscela rispetto alla portata iniziale			% m _{gas}						
Portata di azoto			m _{N2} [kg/h]						
Portata di anidride carbonica			m _{CO2} [kg/h]						
dalle	alle	durata	Q _{solv}	% Q _{solv}	m _{gas}	% m _{gas}	m _{N2}	m _{CO2}	L/G
09:02	14:36	05:34	80	94	22	100	17,4	4,6	3,6
14:36	17:36	03:00	85	100	22	100	17,4	4,6	3,9
17:36	18:24	00:48	60	70	15,4	70	12,2	3,2	3,9
18:24	18:48	00:24	51	60	13,2	60	10,4	2,8	3,9
18:48	19:38	00:50	42,5	50	11	50	8,7	2,3	3,9

Dai grafici seguenti è possibile individuare le diverse fasi di test; il processo, nonostante sia stato caratterizzato da elevata instabilità, può ritenersi abbia raggiunto lo stazionario in corrispondenza della fase a portate massime.

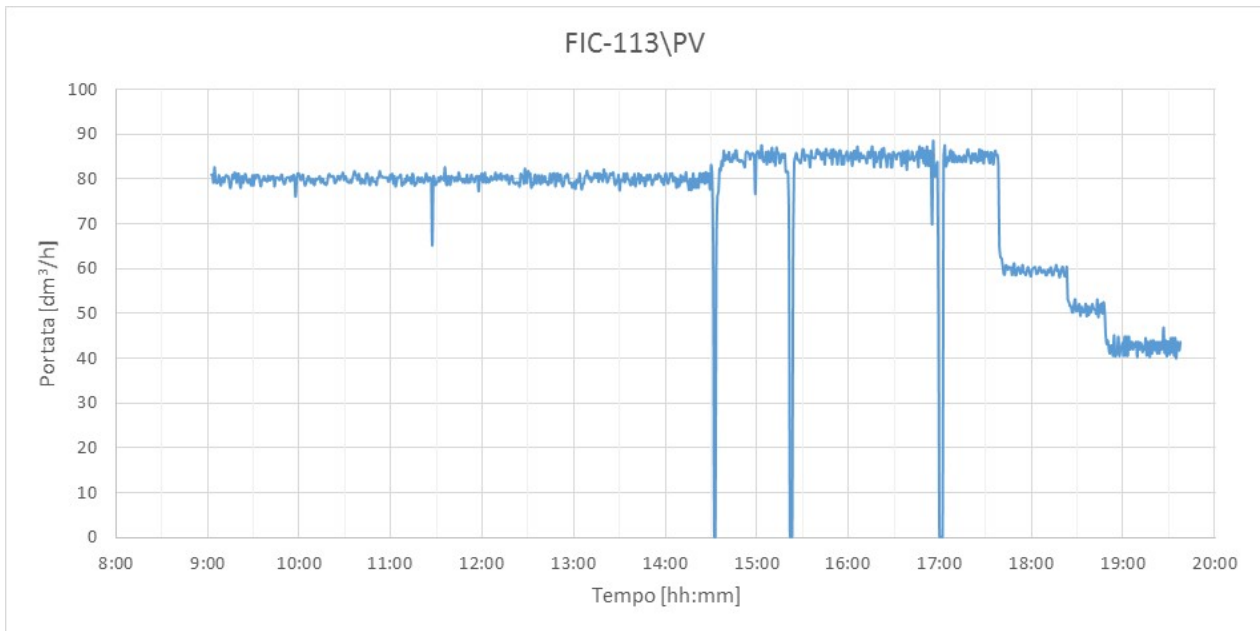


Figura 31. Portata di ricircolo del solvente (Test del 14/06/2018)

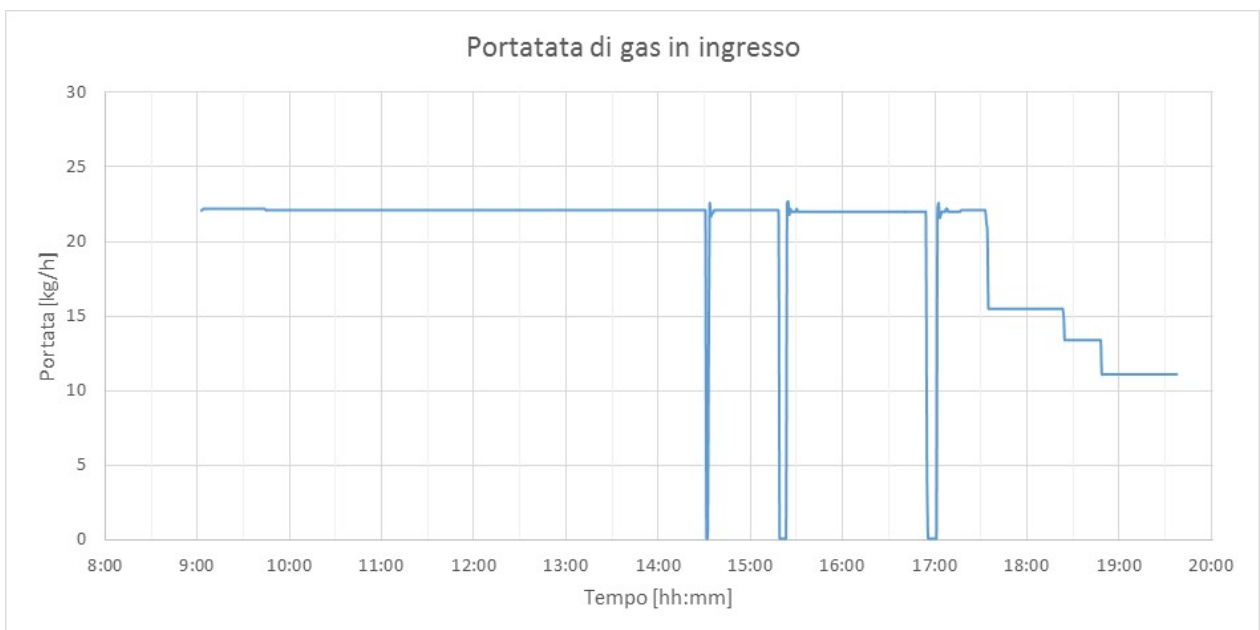


Figura 32. Portata di gas in ingresso alla colonna di assorbimento (Test del 14/06/2018)

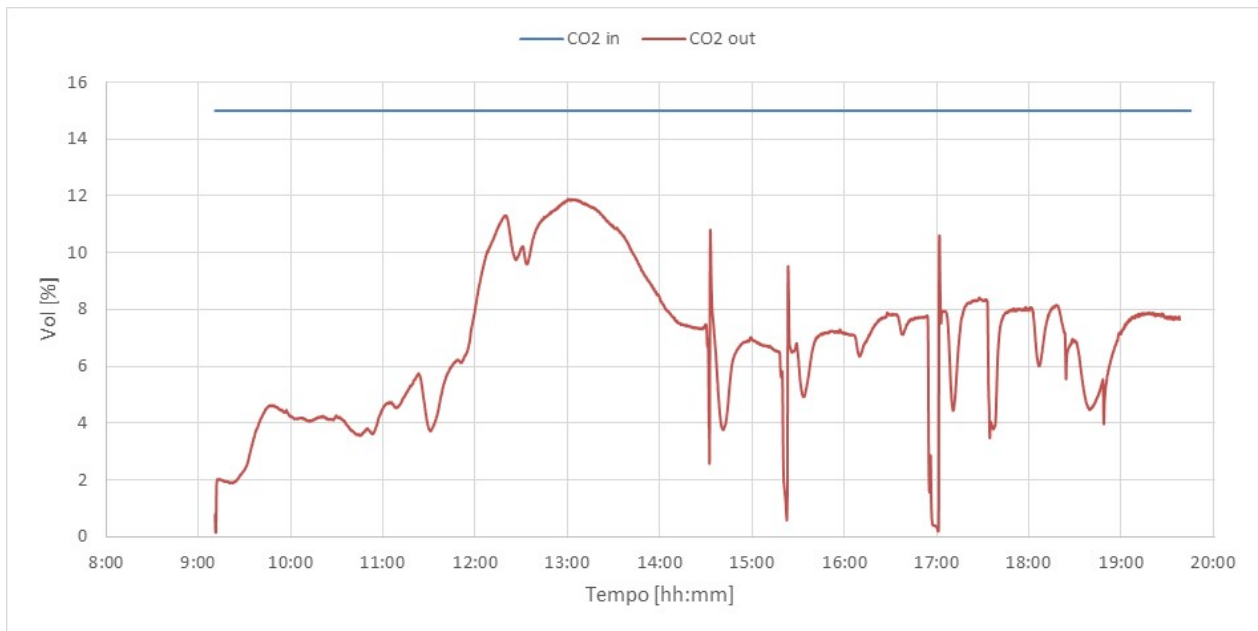


Figura 33. Sezione di cattura: concentrazione di CO₂ (Test del 14/06/2018)

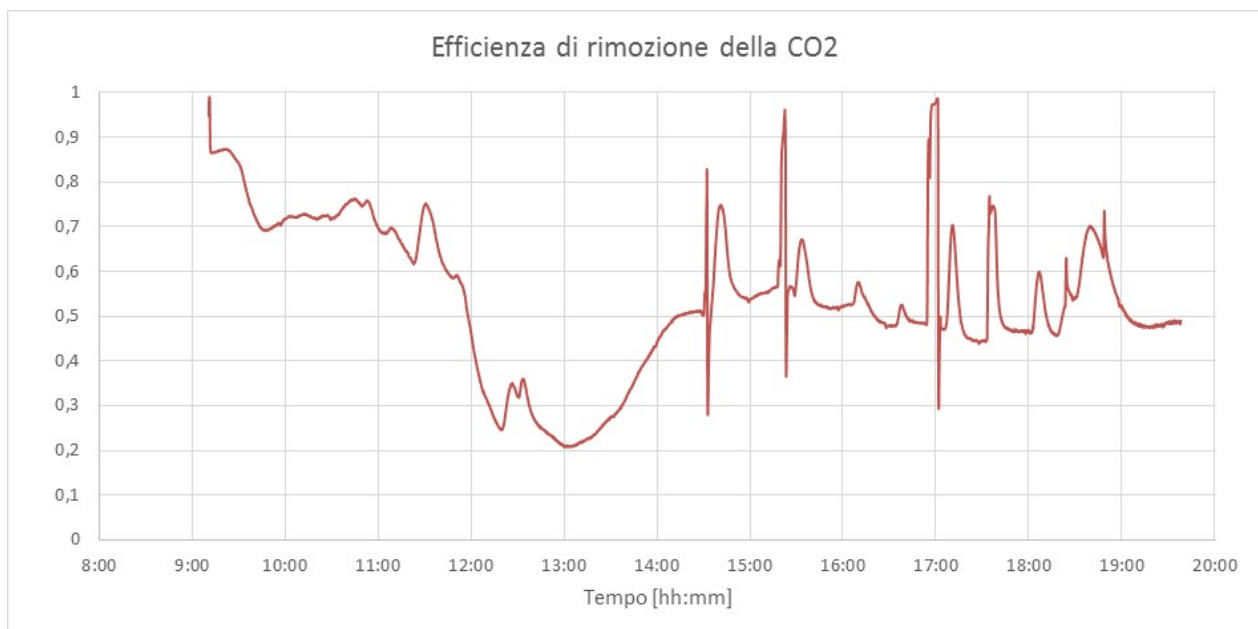


Figura 34. Efficienza di assorbimento della CO₂ (Test del 14/06/2018)

Il grafico in Figura 33 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso al sistema e in uscita dallo stadio di assorbimento: l'efficienza di abbattimento massima si realizza per una portata del solvente di 51 l/h. La tabella seguente mostra i valori dell'efficienza di cattura nelle diverse fasi ad L/G e portate costanti.

Tabella 17. Efficienza nelle diverse fasi di test (14/06/2018)

dalle	alle	durata	Q _{solv}	% Q _{solv}	m _{gas}	% m _{gas}	L/G	η
09:02	14:36	05:34	80	94	22	100	3,6	-
14:36	17:36	03:00	85	100	22	100	3,9	0,561
17:36	18:24	00:48	60	70	15,4	70	3,9	0,506
18:24	18:48	00:24	51	60	13,2	60	3,9	0,628
18:48	19:38	00:50	42,5	50	11	50	3,9	0,510

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 (14/06/2018)

Set point livello liquido in colonna	120 mm
Temperatura set-point ribollitore	111-114°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	300-320-350 mbar

La portata della corrente gassosa uscente dall'impianto è stata monitorata tramite un misuratore massico posto a valle della valvola di scarico e collegato al FIC 793; durante il test si è riscontrata un'anomalia nelle misure, con il raggiungimento del massimo valore misurabile (5 mc/h), che ha fatto pensare ad un problema di trascinarsi di solvente con la CO₂ desorbita, con conseguente bagnamento dello strumento; per quanto detto in precedenza, tali misure, nelle fasi successive alle 17:50, sono da ritenersi non attendibili. In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è riportato l'andamento della portata della corrente gassosa desorbita nella fase di funzionamento a regime, prima del verificarsi delle anomalie nella misurazione.

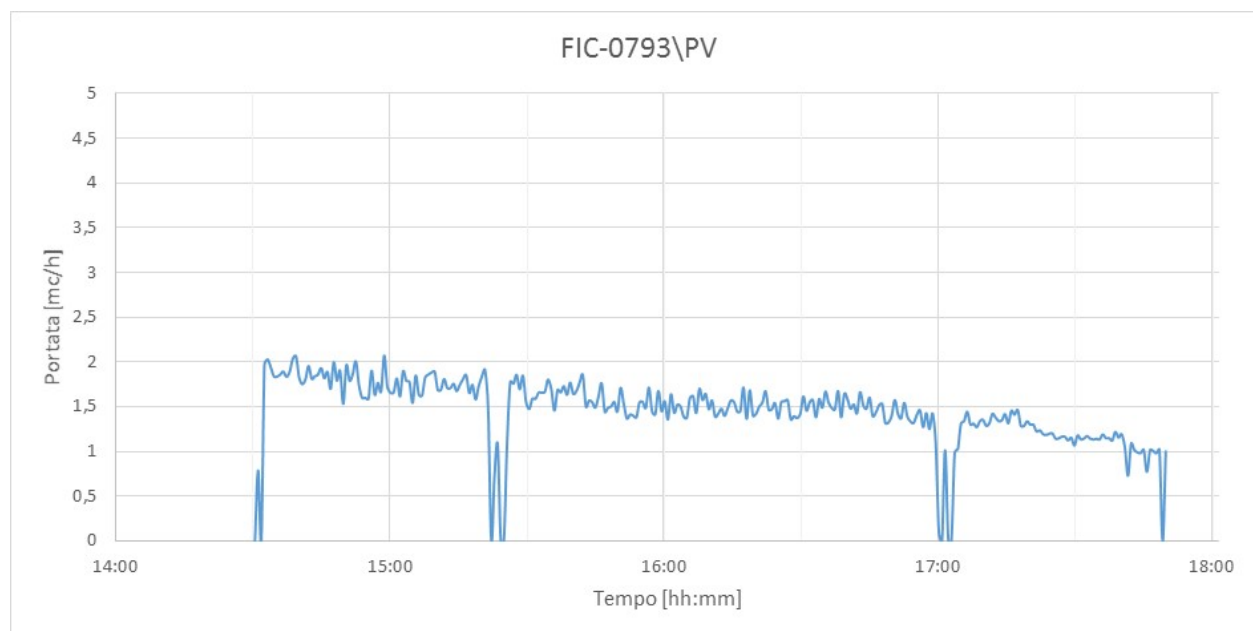


Figura 35. Portata di gas desorbito in uscita dall'impianto di rigenerazione.

La portata media di corrente gassosa desorbita misurata all'uscita dall'impianto di rigenerazione è pari a 1,457 Nm³/h. All'interno di questa corrente desorbita non si può trascurare il contributo in termini di portata del vapore acqueo rilasciato dal reattore. Per calcolare la portata di CO₂ effettiva, si andrà a valutare tale quantitativo, ipotizzando le condizioni di equilibrio alla temperatura e pressione vigenti a valle della sezione di stripping, in corrispondenza del misuratore. Attraverso l'equazione di Antoine è possibile stimare la pressione di saturazione dell'acqua:

$$p_{SAT} = e^{\left(A - \frac{B}{(273,15+T)+C}\right)} = 235,39 \text{ mmHg}$$

Dove T è la temperatura a valle della colonna di stripping in prossimità del misuratore (e per la quale si è considerato un valore cautelativo di 70°C), mentre i parametri A = 18,3036, B = 3814,44 e C = -46,13 rappresentano i coefficienti dell'equazione di Antoine per l'acqua.

Il titolo, rapporto tra la massa di vapor d'acqua e di gas secco contenuto nello stesso volume, è dato da

$$x_{SAT} = \frac{p_{SAT} \cdot m_v}{(p - p_{SAT}) \cdot m_g} = 0,187 \frac{kg_{H_2O}}{kg_{CO_2}} = 10,394 \frac{mol_{H_2O}}{kg_{CO_2}} = 232,979 \frac{l_{H_2O}}{kg_{CO_2}} = 0,118 \frac{Nm^3_{H_2O}}{Nm^3_{CO_2}}$$

Dove p è la pressione a valle della colonna di stripping, in corrispondenza del misuratore (assunta pari alla pressione atmosferica) e m_v ed m_g sono rispettivamente le masse molari di acqua (18 g/mol) e del gas secco, rappresentato dalla CO₂ (44 g/mol).

Sottraendo la portata di acqua dal flusso rilevato dal misuratore si ottiene una portata di CO₂ pari a:

$$Q_{CO_2} = 1,303 \frac{Nm^3}{h}$$

che, considerando una densità di 1,9768 kg/Nm³, corrisponde a 2,577 kg/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 36.

Durante tale test sperimentale i consumi elettrici del ribollitore elettrico della colonna di stripping sono stati nell'ordine dei 8,06 kWe mentre quelli del preriscaldamento del solvente si sono attestati sui 3,10 kWe.

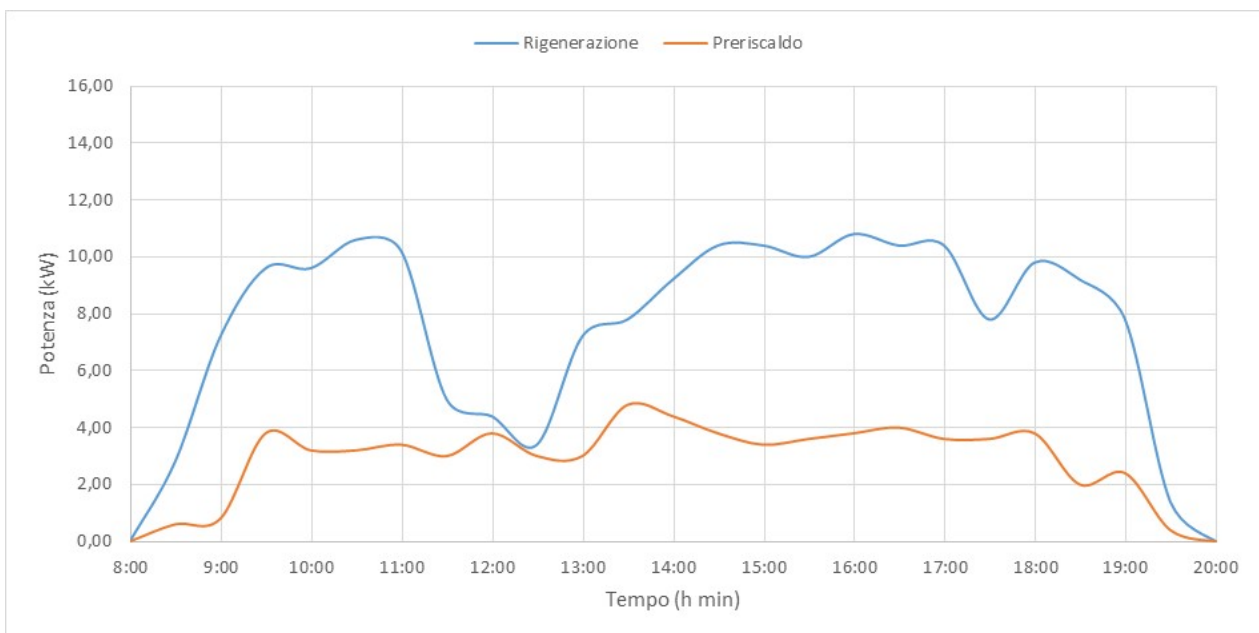


Figura 36. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre-riscaldamento delle ammine (Test del 14/06/2018)

Durante il test sono state prelevate 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 la dipendenza delle misure di densità e viscosità 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 14/06/2018)

<i>ora camp.</i>	<i>densità ±1 (kg/m³)</i>	<i>T [°C] ±0,2</i>	<i>viscosità (cP) 60 RPM</i>	<i>pH ±0,01 @ 25°C</i>
09:15	1020,4	22,3	2,70	10,76
10:00	1063,8	23,4	3,05	9,76
10:30	1069,1	23,8	3,07	9,58
11:00	1068,8	25,3	3,09	9,53
11:30	1069,9	25,6	2,96	9,48
12:00	1070,4	23,6	3,01	9,42
12:30	1072,7	24,0	2,98	9,21
13:00	1075,2	23,3	2,99	9,04
13:30	1076,4	23,1	3,00	8,99
14:00	1073,6	23,5	2,88	9,01
14:30	1067,3	24,3	2,60	9,08
15:00	1063,2	24,9	2,51	9,25
15:30	1058,5	24,8	2,35	9,24
16:00	1053,6	24,7	2,20	9,31
16:30	1050,8	24,7	2,1	9,3
17:00	1046,3	24,4	1,87	9,16
17:30	1042,2	24,6	1,88	9,40
18:00	1041,9	23,6	1,83	9,28
18:30	1043,0	22,8	1,84	9,12
19:00	1045,1	23,0	1,91	9,11
19:30	1046,4	22,8	1,91	9,13

Tabella 20. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (RIGENERATA) (Test del 14/06/2018)

<i>ora campionamento</i>	<i>densità ±1 (kg/m³)</i>	<i>T (°C) ±0,2</i>	<i>viscosità (cP) 60 RPM</i>	<i>pH ±0,01 @ 25°C</i>
09:15	1020,4	22,3	2,70	10,76
10:00	1028,0	23,0	2,64	10,51
10:30	1028,6	23,0	2,64	10,51
11:00	1030,2	22,8	2,63	10,47
11:30	1029,4	23,5	2,63	10,49
12:00	1044,0	23,1	2,66	10,14
12:30	1057,2	23,5	2,8	9,82
13:00	1063,4	23,7	2,85	9,68
13:30	1058,3	23,3	2,74	9,81
14:00	1044,8	23,8	2,47	10,02
14:30	1031,9	24,5	2,22	10,22
15:00	1026,0	24,1	2,04	10,34
15:30	1023,4	24,5	2,08	10,39
16:00	1021,4	23,5	1,98	10,43
16:30	1017,8	23,6	1,81	10,39
17:00	1016,4	23,1	1,75	10,40
17:30	1015,5	23,3	1,73	10,45
18:00	1013,8	22,7	1,66	10,42
18:30	1013,5	22,4	1,77	10,55
19:00	1013,0	22,5	1,77	10,59
19:30	1010,9	22,7	1,64	10,56

Nella Figura 37 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.

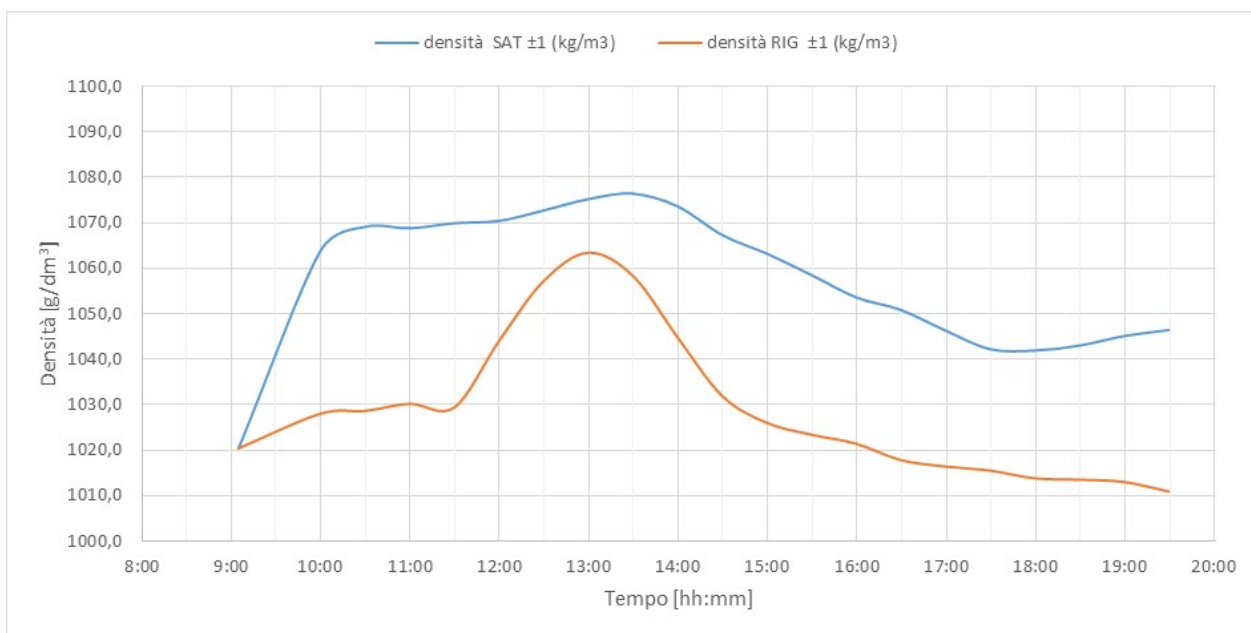


Figura 37. Andamento delle densità, rilevate con DENSITY METER DMA35, durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 14/06/2018)

Nella Figura 38 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.

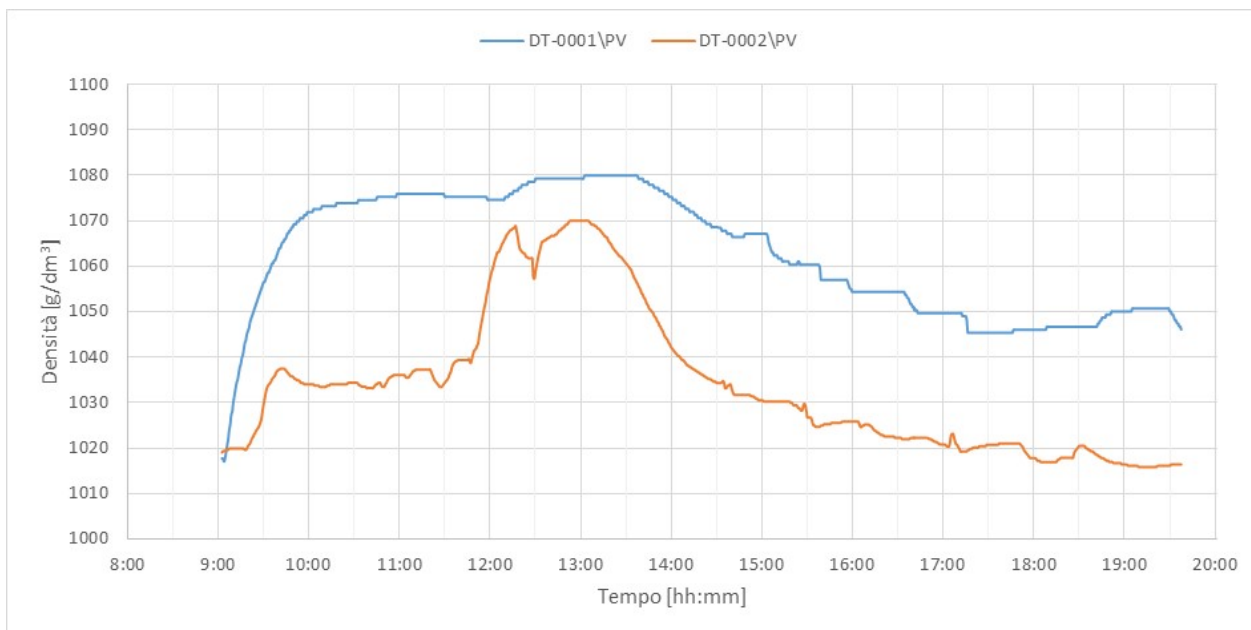


Figura 38. Andamento delle densità durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata rilevata mediante DT001 e DT002 (Test del 14/06/2018)

Nella Figura 39 è riportato l'andamento della viscosità per ammina saturo e ammina rigenerata, relativamente alla velocità di l'analisi di 60 RPM.

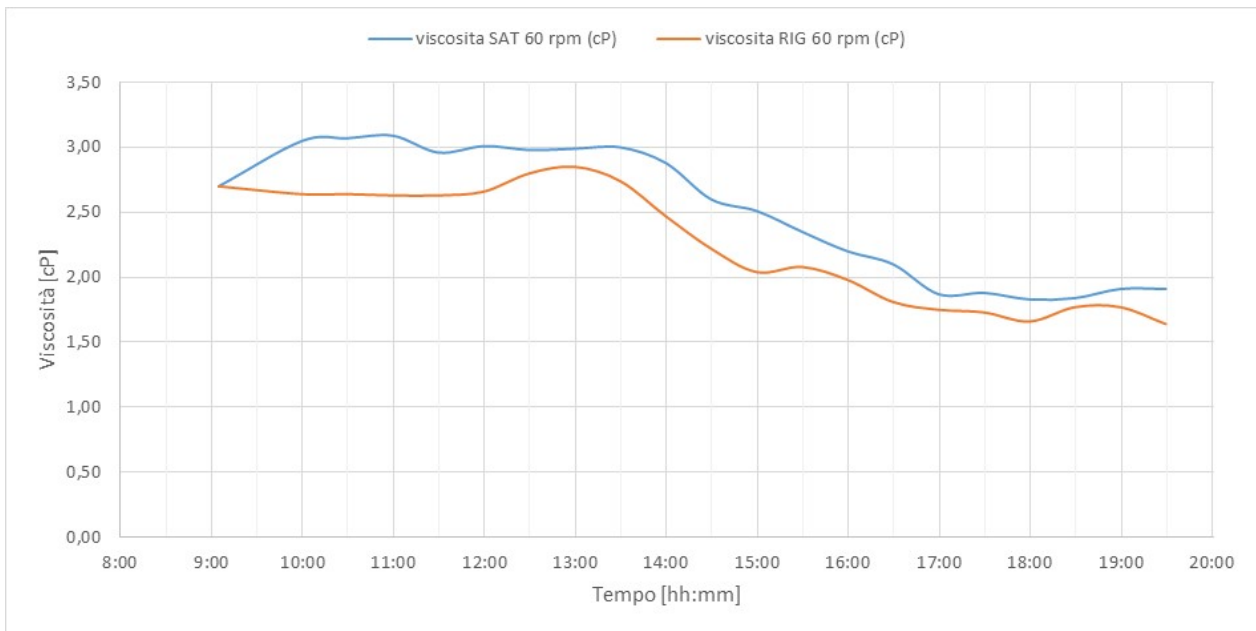


Figura 39. Andamento della viscosità (60 RPM) durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 14/06/2018)

Nella Figura 40 è riportato l'andamento del pH dei campioni di ammina saturo e ammina rigenerata.

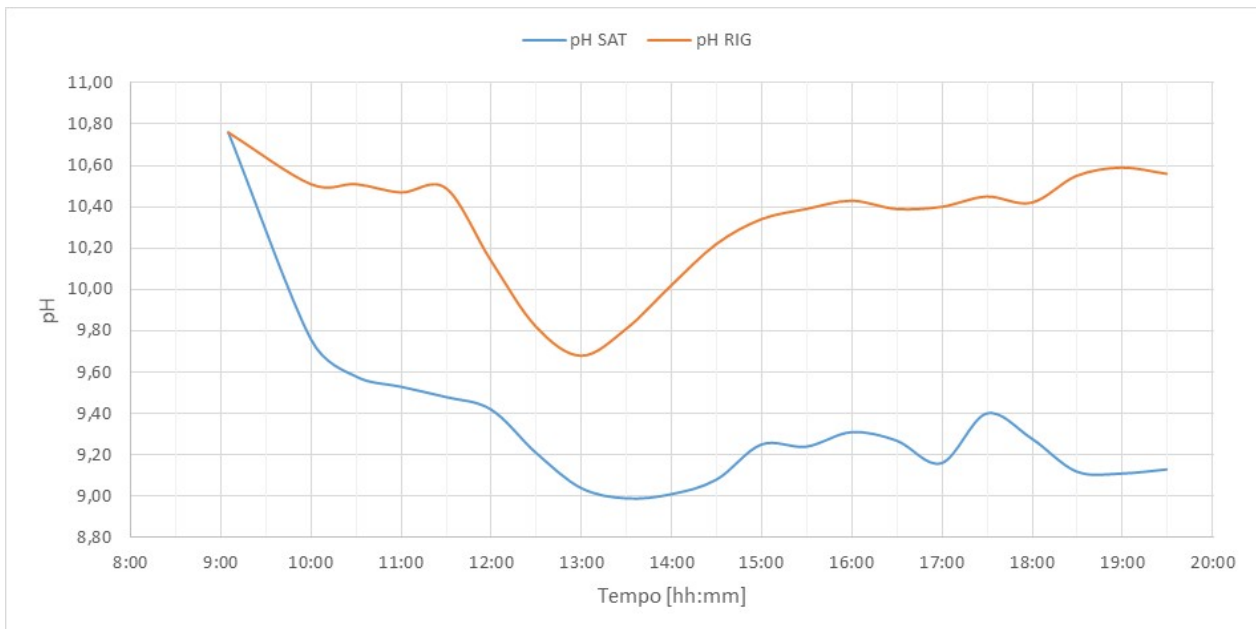


Figura 40. Andamento del pH durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 14/06/2018)

Il test sperimentale ha confermato le inferiori prestazioni in termini di efficienza di assorbimento del sistema basato su riempimento di Anelli Raschig rispetto a quelle rilevate nell'analogo test effettuato con l'utilizzo di Selle di Berl. Dall'analisi si rileva un'efficienza di cattura maggiore per portate del ricircolo solvente pari a 51 l/h.

4.1.4 Test sperimentale del 06 Settembre 2018

Nel corso del test effettuato il 06 Settembre 2018 il riempimento della colonna era costituito da **Anelli Pall in AISI304 da 10 mm**. Gli obiettivi del test sperimentale sono stati:

- valutazione del funzionamento in continuo del sistema assorbimento/rigenerazione utilizzando una miscela di **MEA (Monoetanolamina) 4M e AMP (2-ammino-2-metil-1-propanolo) 1M** con un gas mix di anidride carbonica CO₂ e azoto N₂ che simuli i fumi da combustione;
- valutazione del funzionamento dell'unità di assorbimento CO₂ (colonna a riempimento);
- valutazione delle prestazioni della colonna di assorbimento a seguito della sostituzione degli anelli Raschig (AISI 304, mm 10) con nuovi corpi di riempimento (anelli Pall in AISI 304, mm 10);
- valutazione della densità (compensata rispetto alla temperatura), della viscosità, del pH nel ciclo assorbimento/rigenerazione per la soluzione;
- confronto tra i valori di densità misurati tramite densimetri in linea compensati in temperatura e valori di laboratorio (densimetro portatile);
- valutazione del degradamento dell'ammina nel tempo.

La durata della prova è stata di 12 ore.

Sezione di assorbimento

Il flusso di gas in ingresso nella colonna di assorbimento è stato fatto variare durante i diversi momenti del test, mantenendo costanti le concentrazioni di CO₂ (15%) e N₂ (85%). La portata del solvente è stata pari a circa 85 dm³/h, durante tutta la durata della prova.

La variazione del flusso gassoso, riassunta in Tabella 21, ha permesso di verificare l'influenza della portata di gas sui fenomeni di trascinamento ed al contempo l'effetto della variazione del rapporto L/G sull'efficienza di cattura dell'anidride carbonica.

Tabella 21. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂ (06/09/2018)

Portata di solvente			Q _{solv} [dm ³ /h]						
Portata di solvente rispetto alla portata iniziale			% Q _{solv}						
Portata della miscela di gas			m _{gas} [kg/h]						
Portata della miscela rispetto alla portata iniziale			% m _{gas}						
Portata di azoto			m _{N2} [kg/h]						
Portata di anidride carbonica			m _{CO2} [kg/h]						
dalle	alle	durata	Q _{solv}	% Q _{solv}	m _{gas}	% m _{gas}	m _{N2}	m _{CO2}	L/G
09:25	14:15	04:50	85	100	22	100	17,4	4,6	3,9
14:15	16:15	02:00	85	100	22	100	17,4	4,6	3,9
16:15	19:00	02:45	85	100	22	100	17,4	4,6	3,9
19:00	19:15	00:15	85	100	15,4	70	12,2	3,2	5,5
19:15	19:30	00:15	85	100	13,2	60	10,4	2,8	6,4
19:30	19:40	00:10	85	100	11	50	8,7	2,3	7,7

Dai grafici seguenti è possibile individuare le diverse fasi di test; il processo è stato caratterizzato da elevata instabilità e verranno considerate nell'analisi solo le fasi successive alle 14,15.

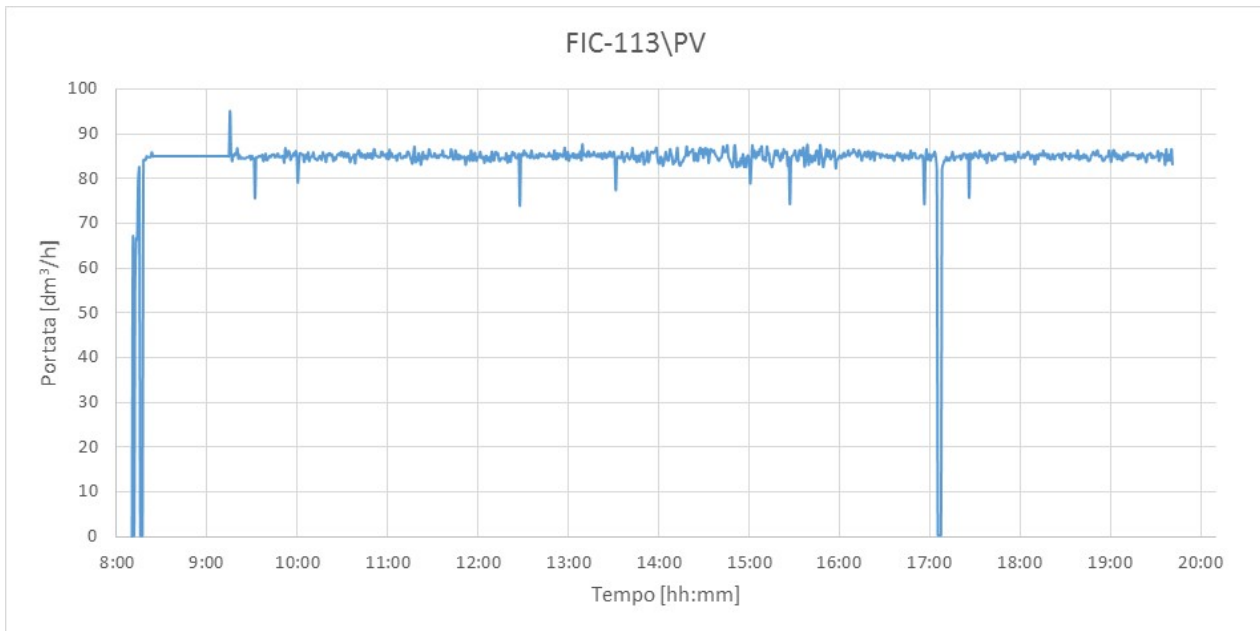


Figura 41. Portata di ricircolo del solvente (Test del 06/09/2018)

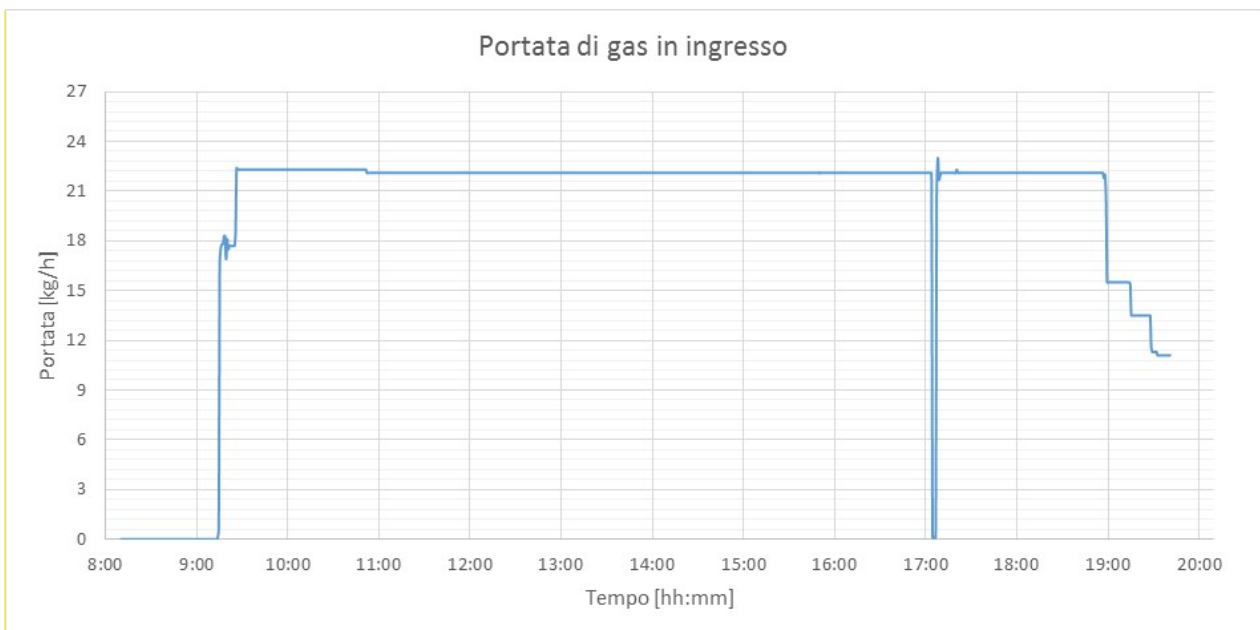


Figura 42. Portata di gas in ingresso nella colonna di assorbimento (Test del 06/09/2018)

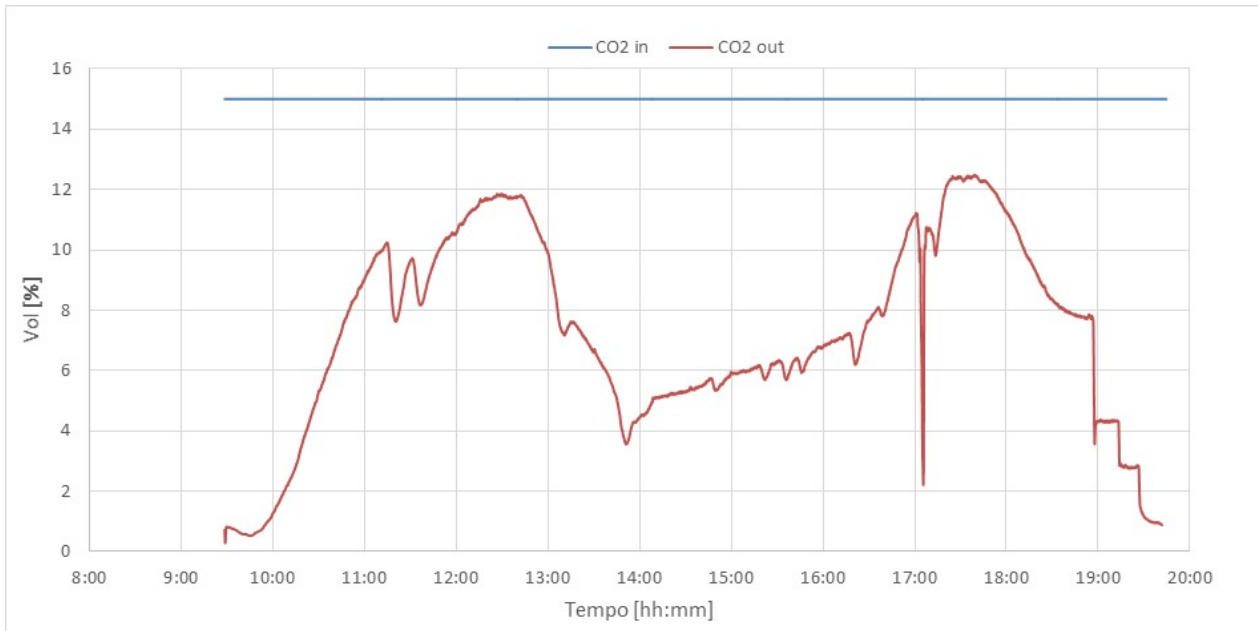


Figura 43. Sezione di cattura: concentrazione di CO₂ (Test del 06/09/2018)

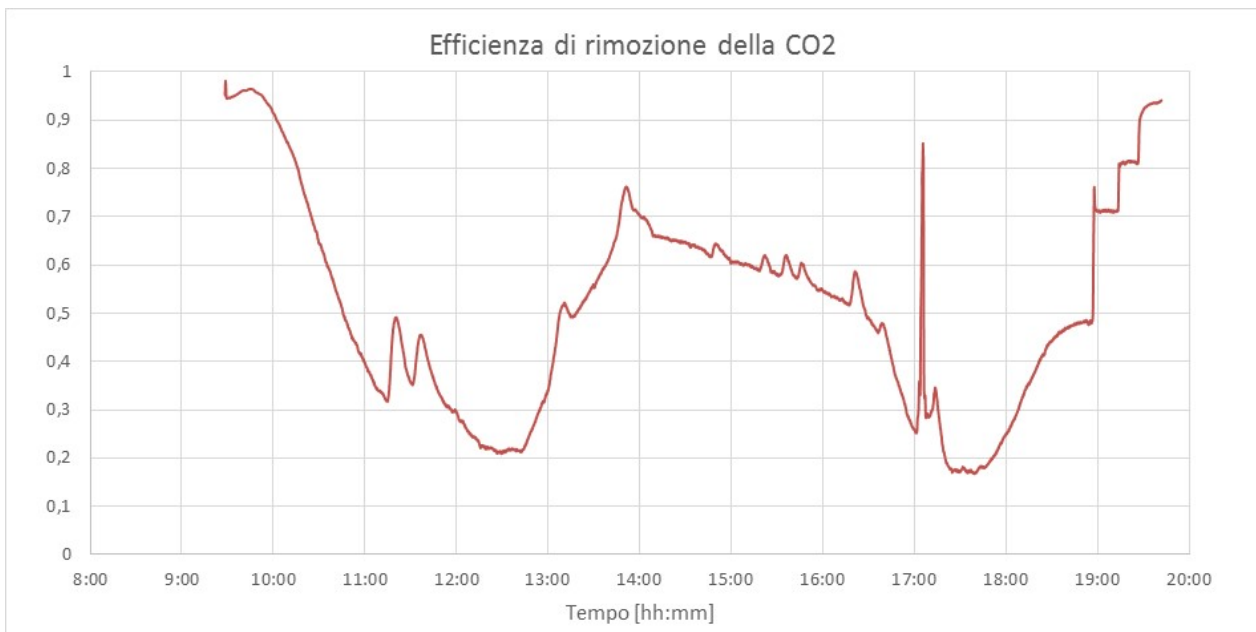


Figura 44. Efficienza di assorbimento della CO₂ (Test del 06/09/2018)

Il grafico in Figura 43 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso e in uscita dallo stadio di assorbimento; come visibile in Tabella 22 il valore medio nella fase ad L/G pari a 3,9 ha fatto rilevare un'efficienza media del 60% in costante calo.

Tabella 22. Efficienza di assorbimento nelle diverse fasi (Test del 06/09/2018)

dalle	alle	durata	Q _{solv}	% Q _{solv}	m _{gas}	% m _{gas}	L/G	η
09:25	14:15	04:50	85	100	22	100	3,9	-
14:15	16:15	02:00	85	100	22	100	3,9	0,600
16:15	19:00	02:45	85	100	22	100	3,9	0,361
19:00	19:15	00:15	85	100	15,4	70	5,5	0,720
19:15	19:30	00:15	85	100	13,2	60	6,4	0,831
19:30	19:40	00:10	85	100	11	50	7,7	0,933

Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle condizioni di processo riportate in Tabella 23.

Tabella 23. Set-point dei principali parametri di processo (06/09/2018)

Set point livello liquido in colonna	120 mm
Temperatura set-point ribollitore	111-114°C
Temperatura preriscaldamento ammina	70°C
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150°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	220-140 mbar

La portata della corrente gassosa uscente dall'impianto è stata monitorata tramite un misuratore massico posto a valle della valvola di scarico e collegato al FIC 793; durante il test si è riscontrata un'anomalia nelle misure, con il raggiungimento del massimo valore misurabile (5 mc/h), che ha fatto pensare ad un problema di trascinarsi di solvente con la CO₂ desorbita, con conseguente bagnamento dello strumento. Pertanto tali misure sono da ritenersi non attendibili.

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 45.

Durante tale test sperimentale i consumi elettrici del ribollitore elettrico della colonna di stripping sono stati nell'ordine dei 7,85 kWe mentre quelli del preriscaldamento del solvente si sono attestati a circa 1,23 kWe.

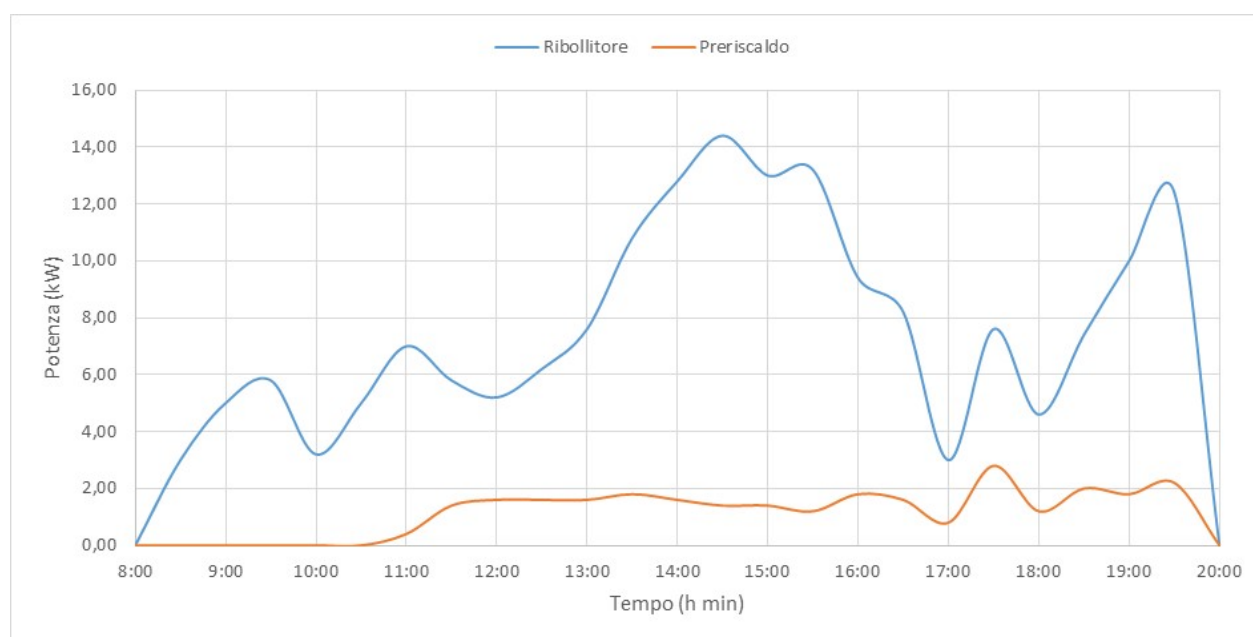


Figura 45. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre-riscaldamento della soluzione (Test del 06/09/2018)

Durante il test sono state prelevate 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 la dipendenza delle misure di densità e viscosità dalla temperatura, i campioni sono stati analizzati alla temperatura di circa 20°C. I risultati delle analisi sono riportati nella Tabella 24 per l'ammina saturata e nella Tabella 25 per l'ammina rigenerata.

Tabella 24. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (SATURA) (Test del 06/09/2018)

ora camp.	densità ±1 (kg/m ³)	T [°C] ±0,2	viscosità (cP) 60 RPM	pH ±0,01 @ 25°C
09:15	1011,4	25,7	3,52	11,46
10:00	1052,3	27,1	3,28	10,24
10:30	1073,0	29,5	3,51	9,86
11:00	1085,4	26,6	3,82	9,41
11:30	1089,2	28,0	3,86	9,19
12:00	1091,4	26,4	3,78	9,15
12:30	1090,7	28,0	3,70	9,00
13:00	1090,1	26,1	3,57	9,07
13:30	1086,3	27,2	3,47	9,05
14:00	1080,5	27,6	3,18	9,17
14:30	1072,7	29,5	2,75	9,14
15:00	1067,3	25,9	2,58	9,30
15:30	1062,2	27,9	2,43	9,16
16:00	1058,7	26,6	2,30	9,17
16:30	1053,5	30,7	2,17	9,13
17:00	1051,1	32,4	2,04	9,05
17:30	1048,7	31,4	2,07	8,97
18:00	1059,8	30,2	2,16	8,57
18:30	1058,4	29,8	2,23	8,88
19:00	1054,2	31,2	2,06	8,97
19:30	1050,2	29,6	2,04	9,07

Tabella 25. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (RIGENERATA) (Test del 06/09/2018)

ora campionamento	densità ±1 (kg/m ³)	T (°C) ±0,2	viscosità (cP) 60 RPM	pH ±0,01 @ 25°C
09:15	1011,4	25,7	3,52	11,46
10:00	1029,3	26,1	3,10	10,74
10:30	1051,4	28,1	3,23	10,28
11:00	1065,9	26,5	3,41	9,77
11:30	1070,1	28,6	3,36	9,75
12:00	1073,5	26,8	3,40	9,72
12:30	1077,3	28,5	3,31	9,55
13:00	1070,2	26,5	3,19	9,70
13:30	1050,7	28,6	2,75	9,93
14:00	1037,4	26,7	2,46	10,09
14:30	1031,6	27,5	2,27	10,20
15:00	1028,7	25,6	2,20	10,30
15:30	1025,1	26,6	2,05	10,31
16:00	1023,5	25,6	2,02	10,31
16:30	1022,8	29,7	1,91	10,19
17:00	1037,5	32,4	2,00	9,77
17:30	1055,2	31,5	2,16	9,50
18:00	1045,5	31,7	2,10	9,55
18:30	1034,3	31,5	1,95	9,88
19:00	1022,4	29,6	1,87	10,11
19:30	1019,9	29,1	1,83	10,20

Nella Figura 46 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.

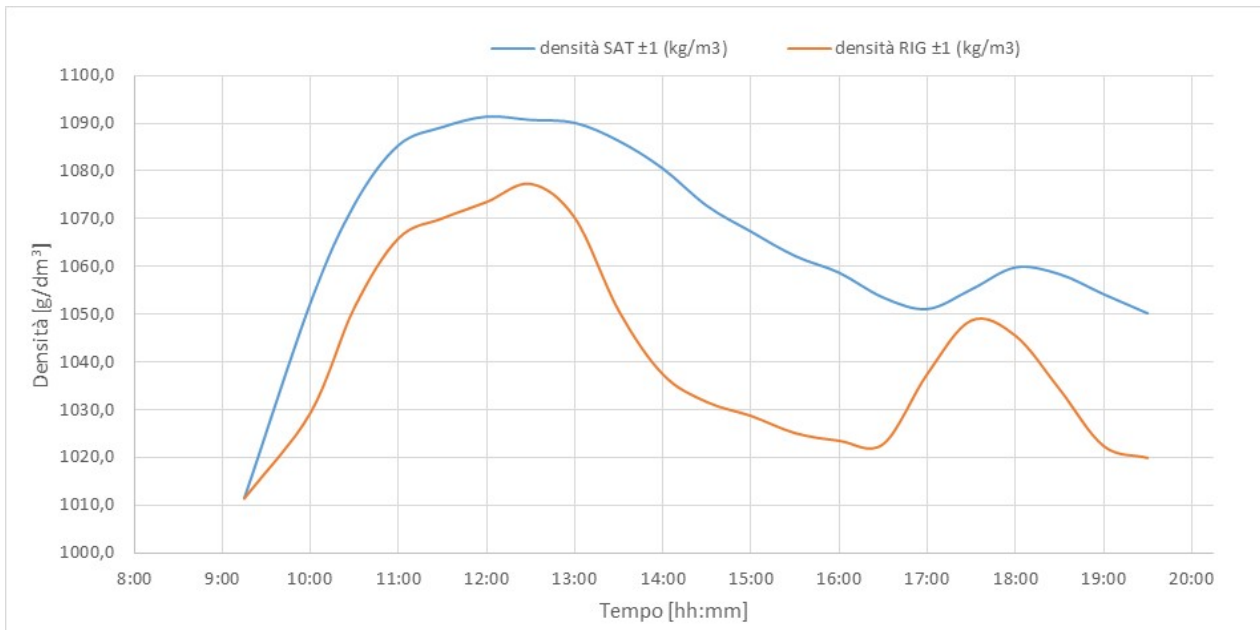


Figura 46. Andamento delle densità, rilevate con DENSITY METER DMA35, durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 06/09/2018)

Nella Figura 47 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.

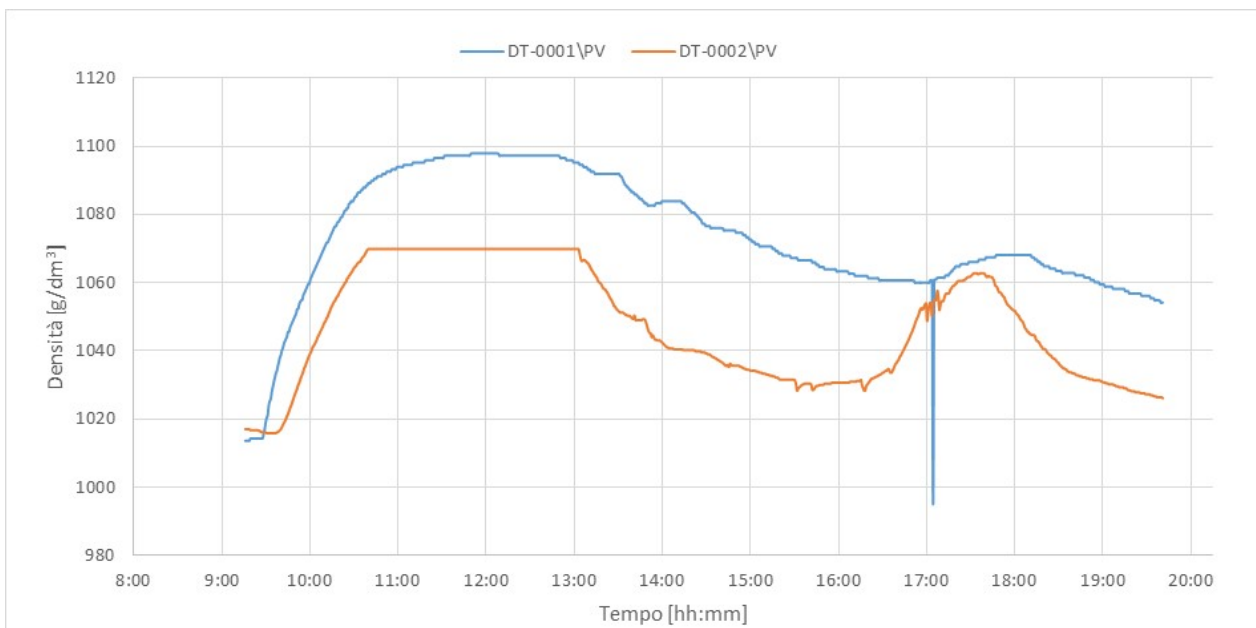


Figura 47. Andamento delle densità durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata rilevata mediante DT001 e DT002 (Test del 06/09/2018)

Nella Figura 48 è riportato l'andamento della viscosità per ammina saturo e ammina rigenerata, relativamente alla velocità di analisi di 60 RPM.

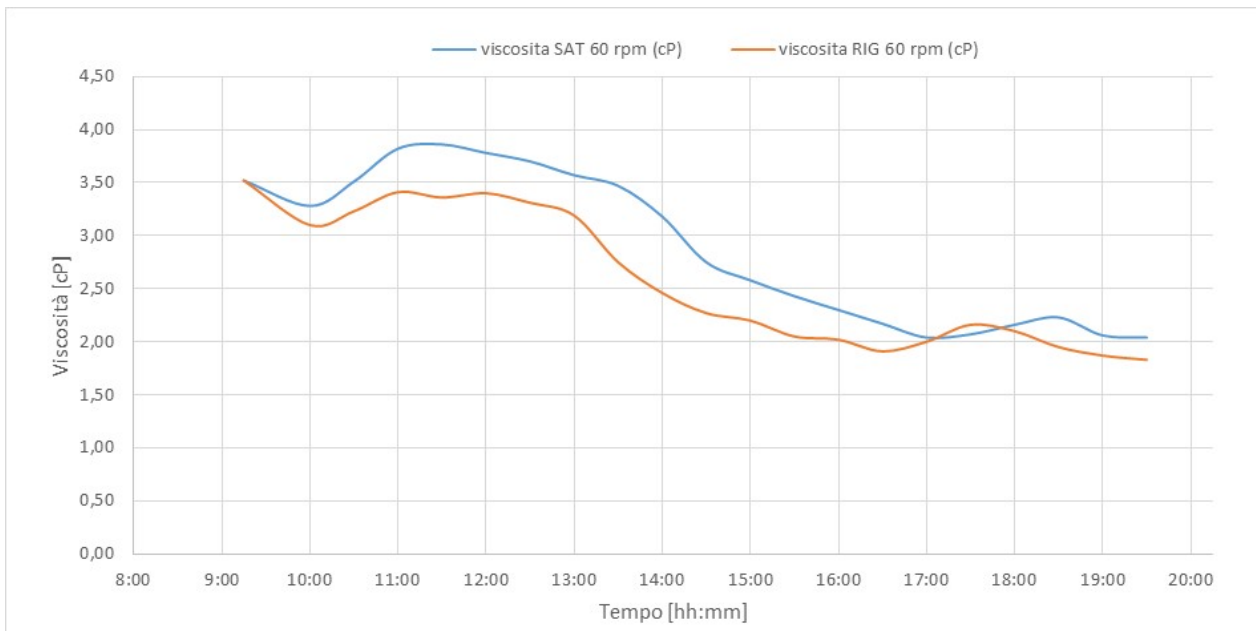


Figura 48. Andamento della viscosità (60 RPM) durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 06/09/2018)

Nella Figura 49 è riportato l'andamento del pH dei campioni di ammina satura e ammina rigenerata.

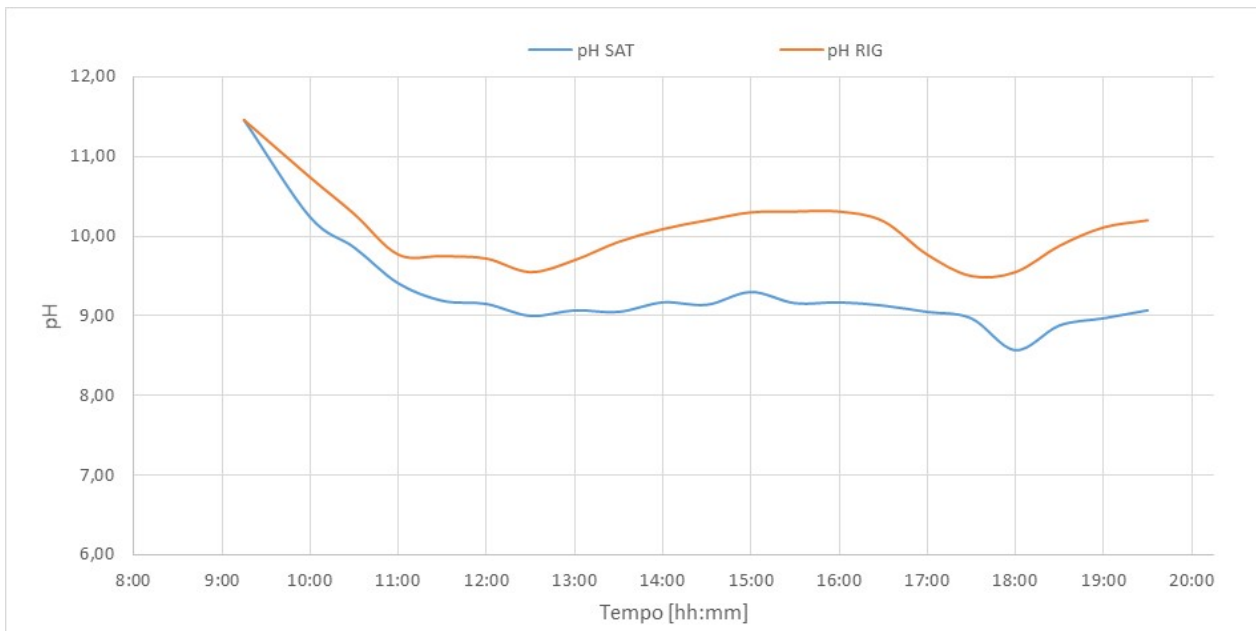


Figura 49. Andamento del pH durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 06/09/2018)

4.1.5 Test sperimentale del 13 Settembre 2018

Nel corso del test effettuato il 13 Settembre 2018 il riempimento della colonna era costituito da Anelli Pall in AISI304 da 10 mm. Gli obiettivi del test sperimentale sono stati:

- valutazione del funzionamento in continuo del sistema assorbimento/rigenerazione utilizzando una miscela di MEA (Monoetanolamina) 4M e AMP (2-ammino-2-metil-1-propanolo) 1M con un gas mix di anidride carbonica CO₂ e azoto N₂ che simuli i fumi da combustione;
- valutazione delle prestazioni della colonna di assorbimento a seguito della sostituzione degli anelli Raschig (AISI 304, mm 10) con nuovi corpi di riempimento (anelli Pall in AISI 304, mm 10);
- valutazione della densità (compensata rispetto alla temperatura), della viscosità, del pH e del caricamento della soluzione nel ciclo assorbimento/rigenerazione per la soluzione;
- confronto tra i valori di densità misurati tramite densimetri in linea compensati in temperatura e valori di laboratorio (densimetro portatile);
- valutazione del degradamento dell'ammina nel tempo.

La durata della prova è stata di 12 ore.

Sezione di assorbimento

La portata del solvente ed il flusso di gas in ingresso nella colonna di assorbimento sono stati tenuti costanti durante l'intera la durata del test, mantenendo invariate le concentrazioni di CO₂ (15%) e N₂ (85%) ed il rapporto L/G.

Alle h.15:30 la soluzione circolante nel sistema è stata sostituita con soluzione fresca dello stesso tipo; questa fase di test viene indicata come fase B. I principali parametri di processo del test sono stati riassunti in Tabella 26:

Tabella 26. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂ (13/09/2018)

Portata di solvente			Q _{solv} [dm ³ /h]							
Portata di solvente rispetto alla portata iniziale			% Q _{solv}							
Portata della miscela di gas			m _{gas} [kg/h]							
Portata della miscela rispetto alla portata iniziale			% m _{gas}							
Portata di azoto			m _{N2} [kg/h]							
Portata di anidride carbonica			m _{CO2} [kg/h]							
	dalle	alle	durata	Q _{solv}	% Q _{solv}	m _{gas}	% m _{gas}	m _{N2}	m _{CO2}	L/G
	09:25	13:00	06:00	85	100	22	100	17,4	4,6	3,9
A	13:00	13:45	00:45	85	100	22	100	17,4	4,6	3,9
	13:45	15:25	01:40	85	100	22	100	17,4	4,6	3,9
B	16:00	19:30	03:30	85	100	22	100	17,4	4,6	3,9

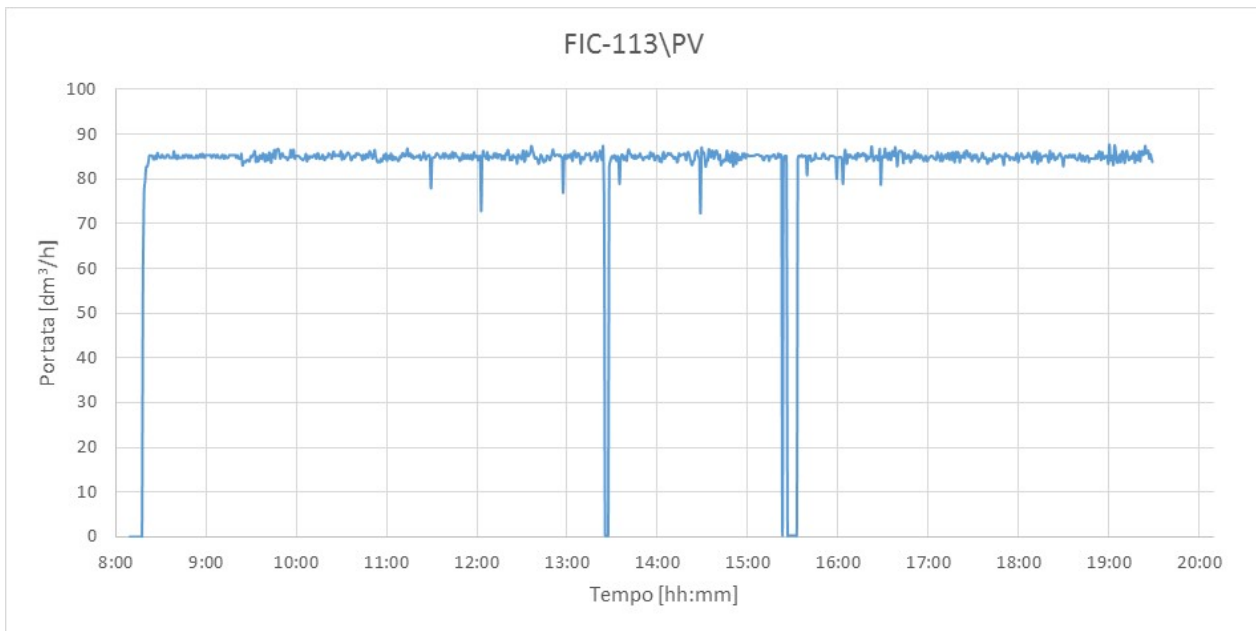


Figura 50. Portata di ricircolo del solvente (Test del 13/09/2018)

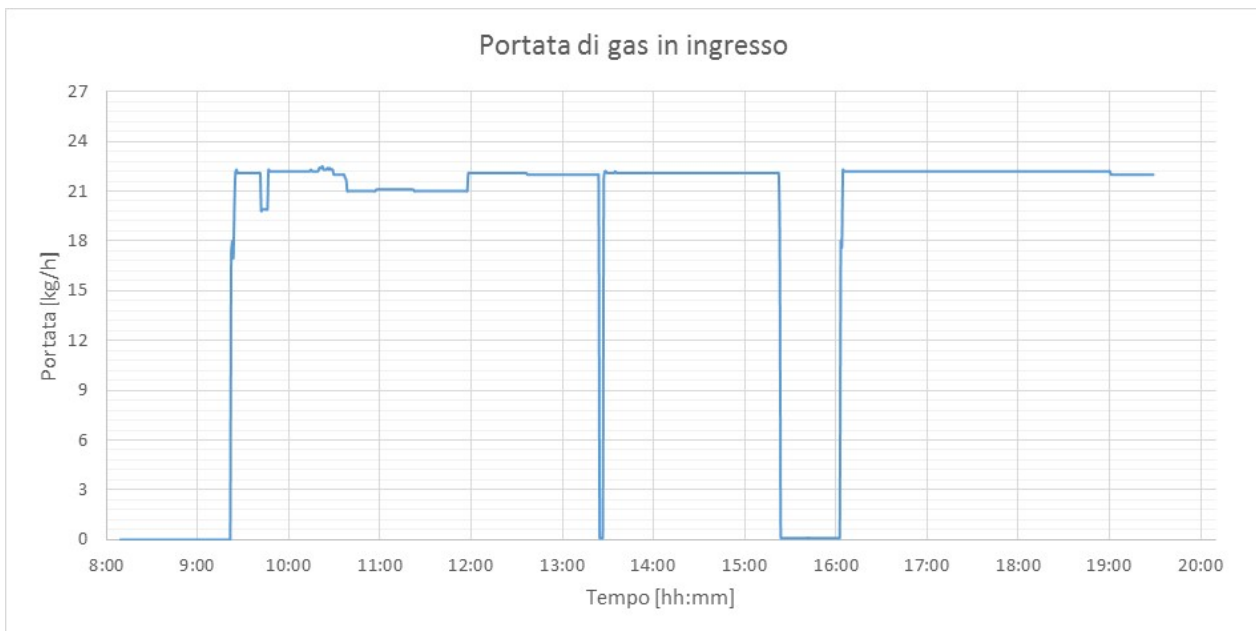


Figura 51. Portata di gas in ingresso alla colonna di assorbimento (Test di 13/09/2018)

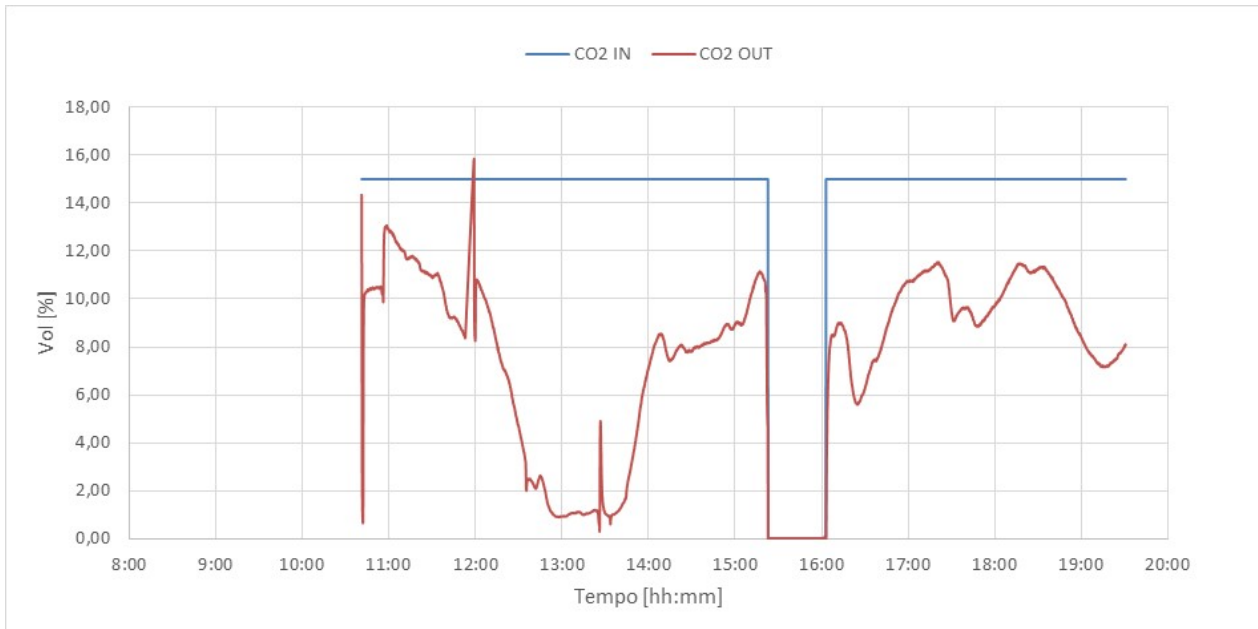


Figura 52. Sezione di cattura: concentrazione di CO₂ (Test del 13/09/2018)

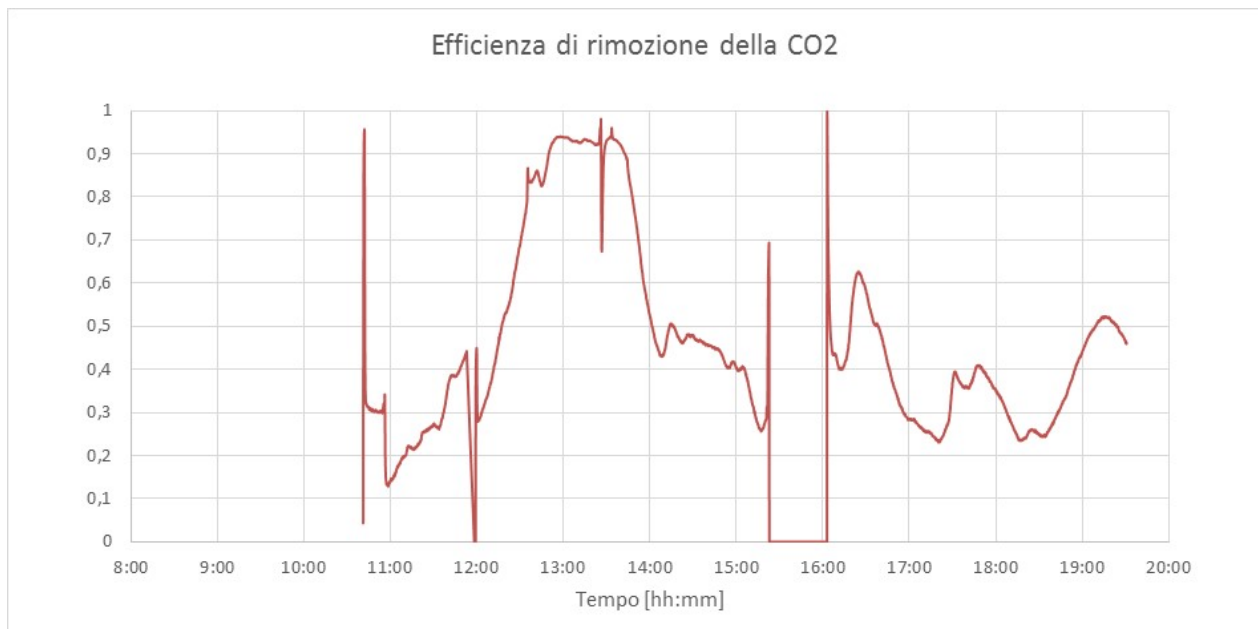


Figura 53. Efficienza di assorbimento della CO₂ (Test del 13/09/2018)

Il grafico in Figura 52 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso al sistema e in uscita dallo stadio di assorbimento; il valore medio dell'efficienza di rimozione è stato del 46,7% sull'intera durata del test. La tabella seguente mostra i valori dell'efficienza di cattura nelle diverse fasi:

	dalle	alle	durata	Q _{solv}	% Q _{solv}	m _{gas}	% m _{gas}	L/G	η
	09:25	13:00	06:00	85	100	22	100	3,9	-
A	13:00	13:45	00:45	85	100	22	100	3,9	0,922
	13:45	15:25	01:40	85	100	22	100	3,9	0,467
B	16:00	19:30	03:30	85	100	22	100	3,9	0,379

Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle condizioni di processo riportate in Tabella 27 Tabella 8.

Tabella 27. Set-point dei principali parametri di processo (13/09/2018)

Set point livello liquido in colonna	120 mm
Temperatura set-point ribollitore	110-112°C
Temperatura preriscaldamento ammina	70°C
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150°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	150-300 mbar

La portata della corrente gassosa uscente dall'impianto è stata monitorata tramite un misuratore massico posto a valle della valvola di scarico e collegato al FIC 793; durante il test si è riscontrata un'anomalia nelle misure, con il raggiungimento del massimo valore misurabile (5 mc/h), che ha fatto pensare ad un problema di trascinarsi di solvente con la CO₂ desorbita, con conseguente bagnamento dello strumento. Per quanto detto in precedenza tali misure, sono da ritenersi non attendibili.

In Figura 54 e Figura 55 sono stati isolati i periodi di funzionamento del misuratore massico, riportando gli andamenti della portata di corrente gassosa desorbita, rispettivamente per le fasi di test A e B.

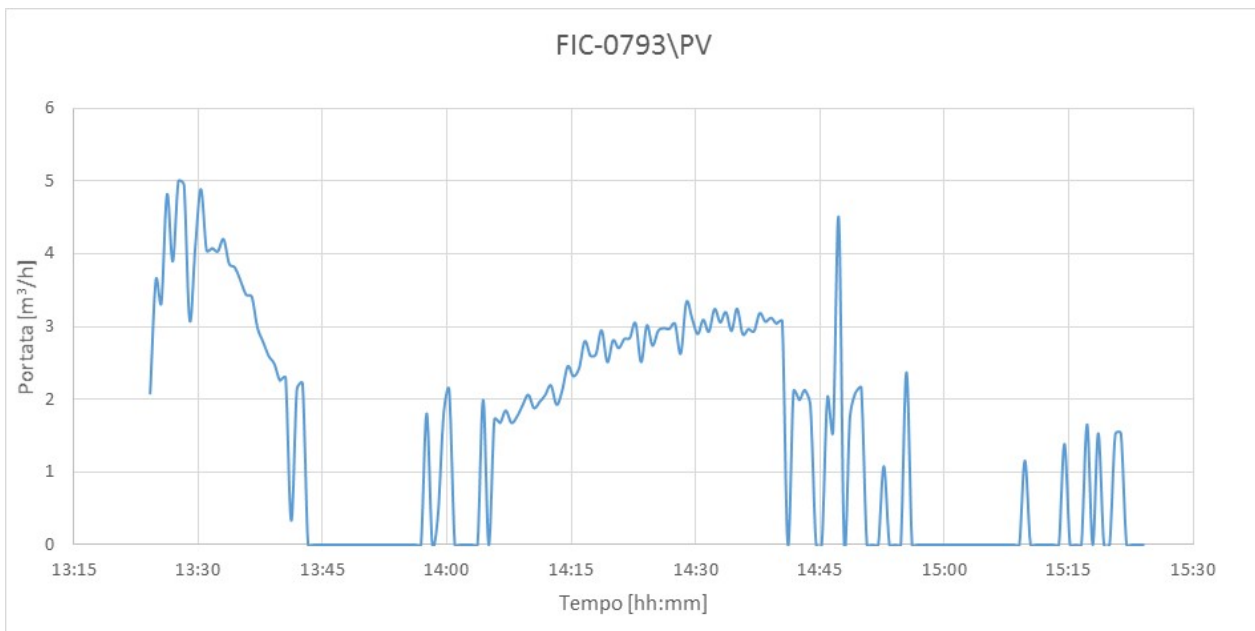


Figura 54. Portata di corrente gassosa desorbita dall'impianto di rigenerazione (Test del 13/09/2018 parte A).

Durante la fase A la corrente gassosa desorbita ha fatto rilevare un valore medio di 1,553 Nm³/h. All'interno di questa corrente desorbita non si può trascurare il contributo in termini di portata del vapore acqueo rilasciato dal reattore. Si è valutato tale quantitativo, ipotizzando le condizioni di equilibrio alla temperatura e pressione vigenti all'uscita in corrispondenza del misuratore. Attraverso l'equazione di Antoine si è stimata la pressione di saturazione dell'acqua:

$$p_{SAT} = e^{\left(A - \frac{B}{(273,15+T)+C}\right)} = 235,39 \text{ mmHg}$$

Dove T è la temperatura a valle della colonna di stripping in prossimità del misuratore (e per la quale si è considerato un valore cautelativo di 70°C), mentre i parametri A = 18,3036, B = 3814,44 e C = -46,13 rappresentano i coefficienti dell'equazione di Antoine per l'acqua.

Il titolo, rapporto tra la massa di vapor d'acqua e di gas secco contenuto nello stesso volume, è dato da

$$x_{SAT} = \frac{p_{SAT} \cdot m_v}{(p - p_{SAT}) \cdot m_g} = 0,187 \frac{kg_{H_2O}}{kg_{CO_2}} = 10,394 \frac{mol_{H_2O}}{kg_{CO_2}} = 232,979 \frac{l_{H_2O}}{kg_{CO_2}} = 0,118 \frac{Nm^3_{H_2O}}{Nm^3_{CO_2}}$$

Dove p è la pressione a valle della colonna di stripping, in corrispondenza del misuratore (assunta pari alla pressione atmosferica) e mv ed mg sono rispettivamente le masse molari di acqua (18 g/mol) e del gas secco, rappresentato dalla CO₂ (44 g/mol).

Sottraendo la portata di acqua dal flusso rilevato dal misuratore si ottiene una portata di CO₂ pari a:

$$Q_{CO_2} = 1,389 \frac{Nm^3}{h}$$

che, considerando una densità di 1,9768 kg/Nm³, corrisponde a 2,746 kg/h.

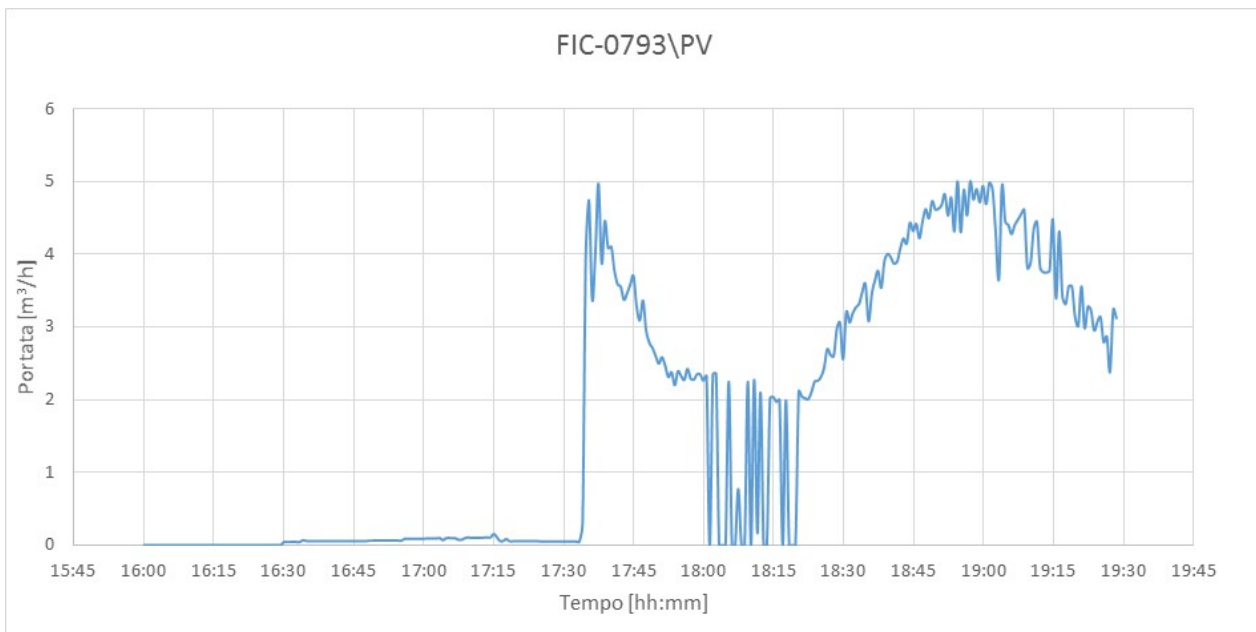


Figura 55. Portata di corrente gassosa desorbita dall'impianto di rigenerazione (Test del 13/09/2018 parte B).

Durante la fase B la corrente gassosa desorbita ha fatto rilevare un valore medio di 1,729 Nm³/h. Allo stesso modo di quanto calcolato per la fase A, si è calcolata una portata di CO₂ pari a:

$$Q_{CO_2} = 1,547 \frac{Nm^3}{h}$$

che, considerando una densità di 1,9768 kg/Nm³, corrisponde a 3,058 kg/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 56.

Durante tale test sperimentale i consumi elettrici del ribollitore elettrico della colonna di stripping sono stati nell'ordine dei 7,05 kWe mentre quelli del preriscaldamento del solvente si sono attestati a circa 0,93 kWe.

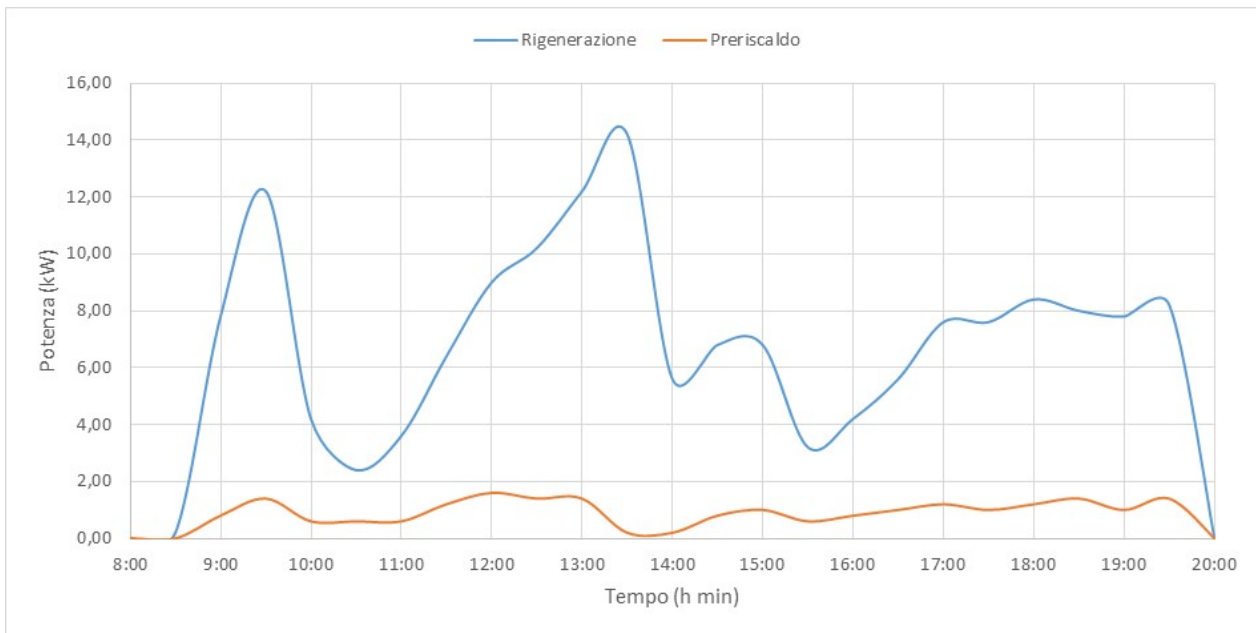


Figura 56. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre-riscaldamento della soluzione (Test del 13/09/2018)

Durante il test sono stati prelevate 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 28 per l'ammina saturata e nella Tabella 29 per l'ammina rigenerata.

Tabella 28. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (SATURA) (Test del 13/09/2018)

ora	densità ±1 (kg/m ³)	T ±0,2(°C)	viscosità 60 rpm (cP)	pH ±0,01 @ 25°C
09:15	1037,3	24,4	2,63	10,22
11:00	1076,2	25,8	2,87	9,05
11:30	1082,5	24,6	3,12	8,92
12:00	1083,8	25,3	3,27	8,91
12:30	1079,1	26,6	3,05	9,04
13:00	1083,9	25,2	3,65	9,44
13:30	1089,0	26,2	4,46	9,65
14:00	1090,2	29,2	4,42	9,67
14:30	1096,3	25,5	4,63	9,40
15:00	1095,1	26,0	4,32	9,28
15:30	1094,6	28,4	4,08	9,14
16:00	1088,4	25,4	4,13	9,54
16:30	1080,6	26,0	4,07	9,70
17:00	1086,1	29,4	3,71	9,40
17:30	1090,8	28,5	3,63	9,05
18:00	1089,7	28,4	3,53	9,01
18:30	1087,8	27,5	3,43	8,98
19:00	1085,3	24,9	3,26	8,94
19:30	1079,6	27,0	3,01	9,00

Tabella 29. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (RIGENERATA) (Test del 13/09/2018)

ora campionamento	densità ±1 (kg/m ³)	T (°C) ±0,2	viscosità (cP) 60 RPM	pH ±0,01 @ 25°C
09:15	1037,3	24,4	2,63	10,22
11:00	1069,9	24,6	3,02	9,58
11:30	1079,4	24,6	3,2	9,36
12:00	1067,0	24,9	2,93	9,61
12:30	1049,6	24,8	2,92	10,06
13:00	1044,5	25,0	3,52	10,44
13:30	1044,7	25,1	4,05	10,42
14:00	1073,5	25,2	4,12	10,04
14:30	1072,6	25,0	3,67	9,96
15:00	1076,4	25,6	3,97	9,91
15:30	1082,6	25,7	4,07	9,66
16:00	1074,8	25,0	3,84	9,92
16:30	1067,5	25,2	3,68	9,96
17:00	1076,4	26,1	3,64	9,69
17:30	1074,3	25,3	3,66	9,77
18:00	1069,1	25,3	3,36	9,80
18:30	1071,6	24,9	3,23	9,66
19:00	1060,4	24,9	2,90	9,82
19:30	1049,4	24,2	2,65	10,01

Nella Figura 57 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.

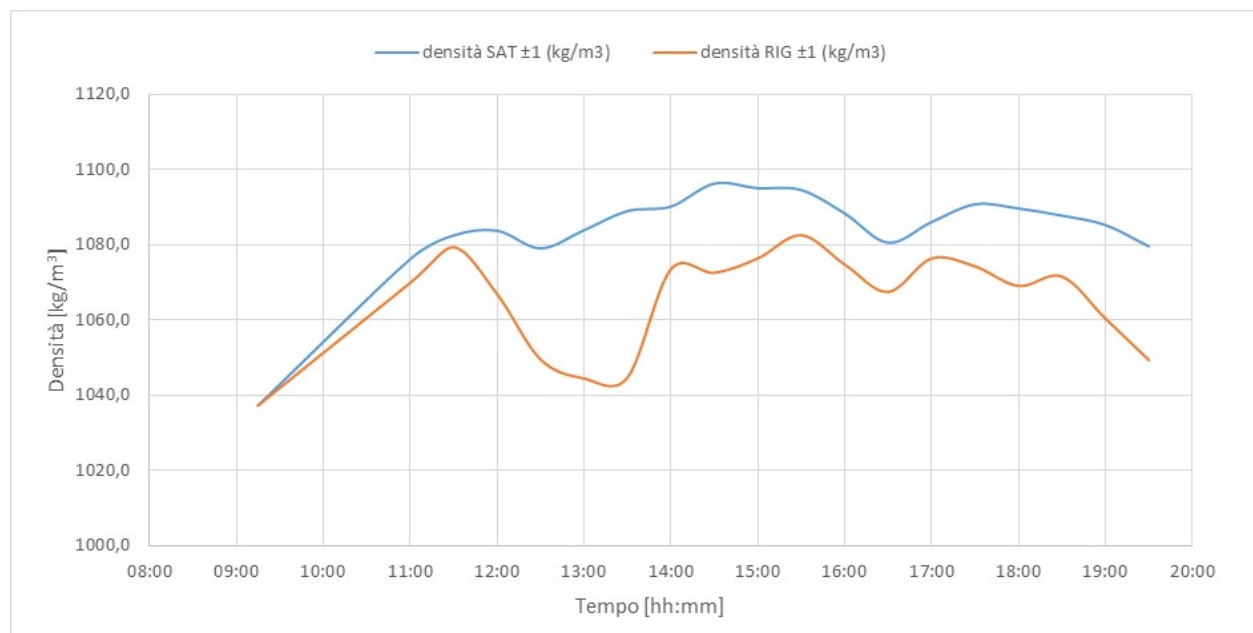


Figura 57. Andamento delle densità, rilevate con DENSITY METER DMA35, durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 13/09/2018)

Nella Figura 58 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.

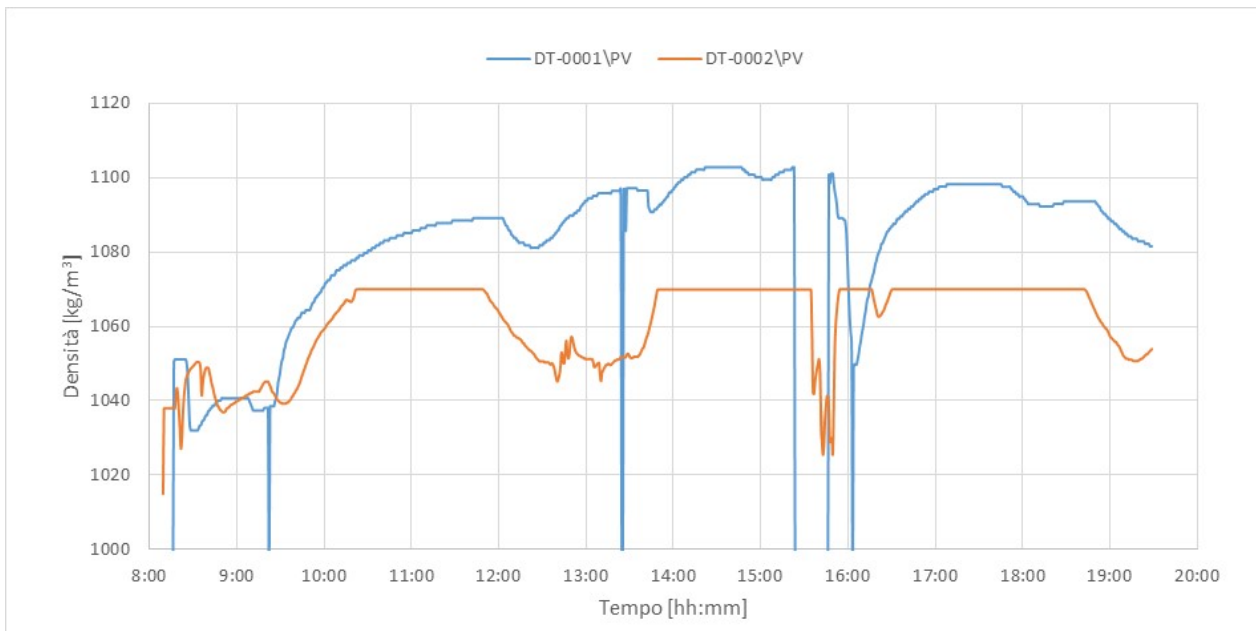


Figura 58. Andamento delle densità durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata rilevata mediante DT001 e DT002 (Test del 13/09/2018)

Nella Figura 59 è riportato l'andamento della viscosità per ammina saturo e ammina rigenerata, relativamente alla velocità di l'analisi di 60 RPM.

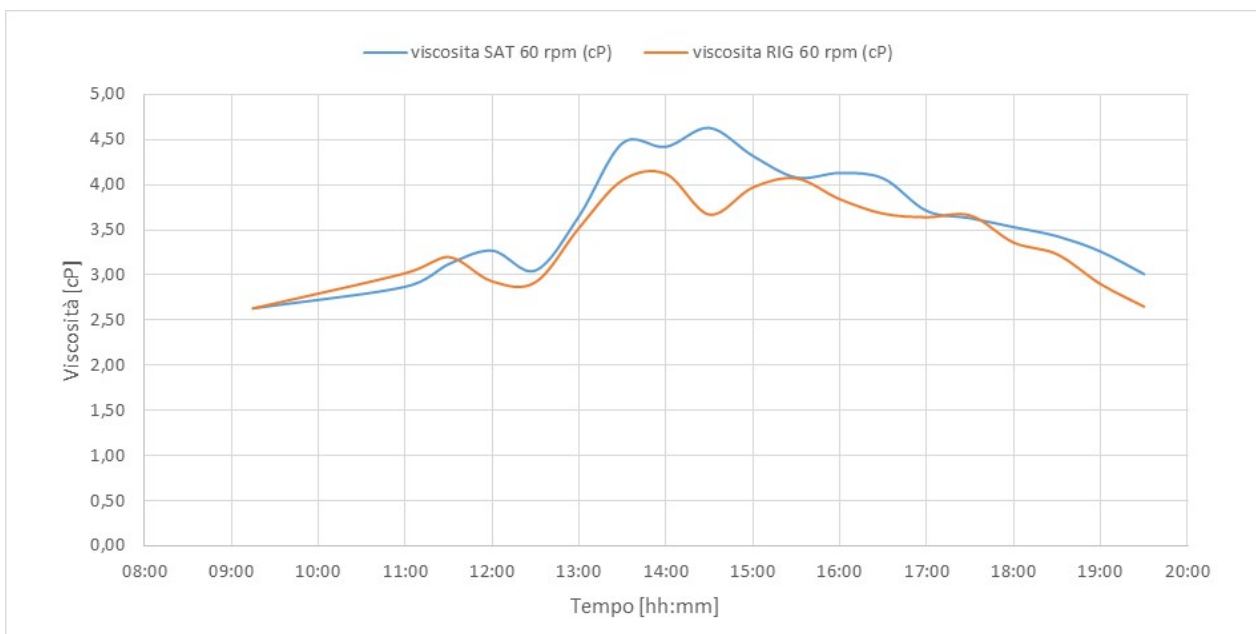


Figura 59. Andamento della viscosità (60 RPM) durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 13/09/2018)

Nella Figura 60 è riportato l'andamento del pH dei campioni di ammina saturo e ammina rigenerata.

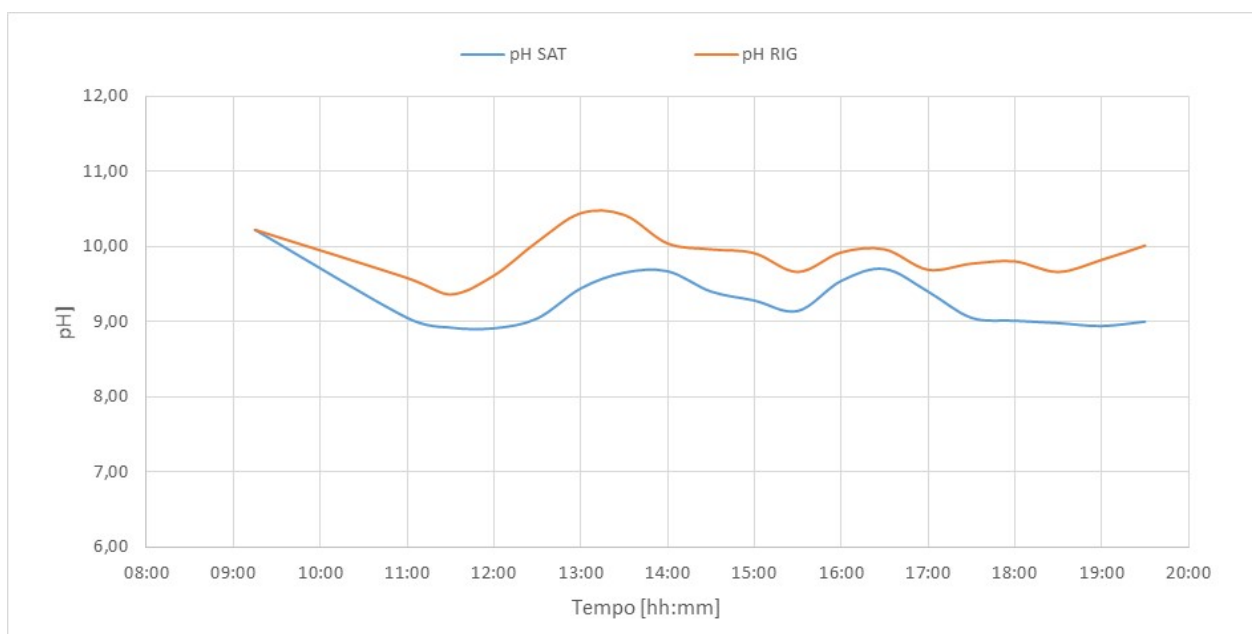


Figura 60. Andamento del pH durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 13/09/2018)

4.2 Risultati dei test sperimentali con utilizzo di soluzioni diverse

Come già anticipato, durante la campagna sperimentale, oltre ai test di assorbimento e rigenerazione con con miscela MEA 4M e AMP 1M, sono stati effettuati **4** ulteriori test con diverse soluzioni:

- n.1 test con dietanolammina (**DEA**) **5M**;
- n.1 test con monoetanolammina (**MEA**) **5M**;
- n.2 test con miscela **MEA 2,5M** e **AMP 2,5M**.

I risultati di tali sperimentazioni sono di seguito descritti.

4.2.1 Test sperimentale del 14 Febbraio 2018

Nel corso del test effettuato il 14 Febbraio 2018 il riempimento della colonna era costituito da **Selle di Berl ceramiche da 6 mm**. Gli obiettivi del test sperimentale sono stati:

- valutazione della colonna di assorbimento con un'altezza totale di circa 6000 mm;
- valutazione del funzionamento in continuo del sistema assorbimento/rigenerazione utilizzando **dietanolammina DEA 5M** e con un gas mix di anidride carbonica CO₂ e azoto N₂ che simuli un syngas da gassificazione;
- valutazione del funzionamento dell'unità di assorbimento CO₂ (colonna a riempimento) realizzata nelle precedenti annualità del PAR;
- valutazione della densità (compensata rispetto alla temperatura), della viscosità e del pH della soluzione nel ciclo assorbimento/rigenerazione per la soluzione di ammina 5M;
- confronto tra i valori di densità misurati tramite densimetri in linea compensati in temperatura e valori di laboratorio (densimetro portatile);
- valutazione della degradazione dell'ammina nel tempo.

La durata della prova è stata di circa 12 ore.

Sezione di assorbimento

Il flusso di gas in ingresso nella colonna di assorbimento è stato fatto variare durante i diversi momenti del test, mantenendo costanti le concentrazioni di CO₂ (15%) e N₂ (85%).

La portata del solvente, inizialmente pari a circa 85 dm³/h, è stata fatta variata durante la prova in modo da mantenere costante il rapporto L/G.

La variazione dei flussi del gas e solvente, riassunta in Tabella 30, ha permesso di verificare l'influenza della portata sui fenomeni di trascinamento sull'efficienza di cattura dell'anidride carbonica.

Tabella 30. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂ (14/02/2018)

Portata di solvente		Q _{solv} [dm ³ /h]							
Portata di solvente rispetto alla portata iniziale		% Q _{solv}							
Portata della miscela di gas		m _{gas} [kg/h]							
Portata della miscela rispetto alla portata iniziale		% m _{gas}							
Portata di azoto		m _{N₂} [kg/h]							
Portata di anidride carbonica		m _{CO₂} [kg/h]							
dalle	alle	durata	Q _{solv}	%	m _{gas}	% m _{gas}	m _{N₂}	m _{CO₂}	L/G
09:30	11:50	02:20	85	100	22	100	17,4	4,6	3,9
11:50	16:20	04:30	85	100	22	100	17,4	4,6	3,9
16:20	19:45	03:25	42,5	50	11	50	8,7	2,3	3,9

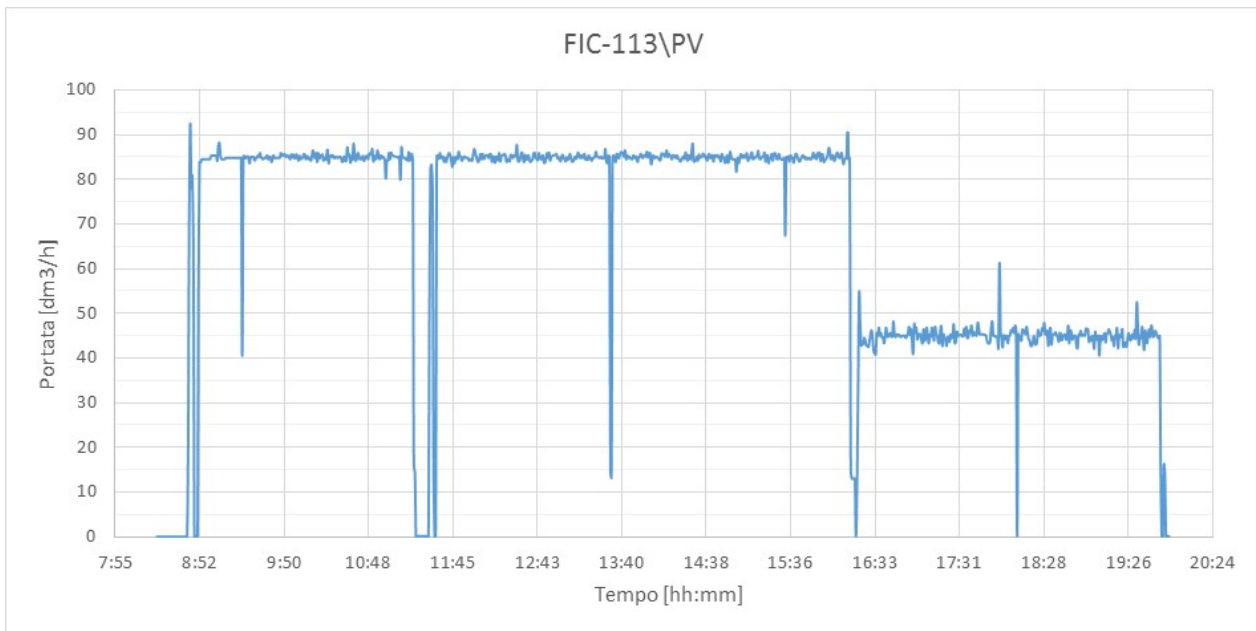


Figura 61. Portata di ricircolo del solvente (Test del 14/02/2018)

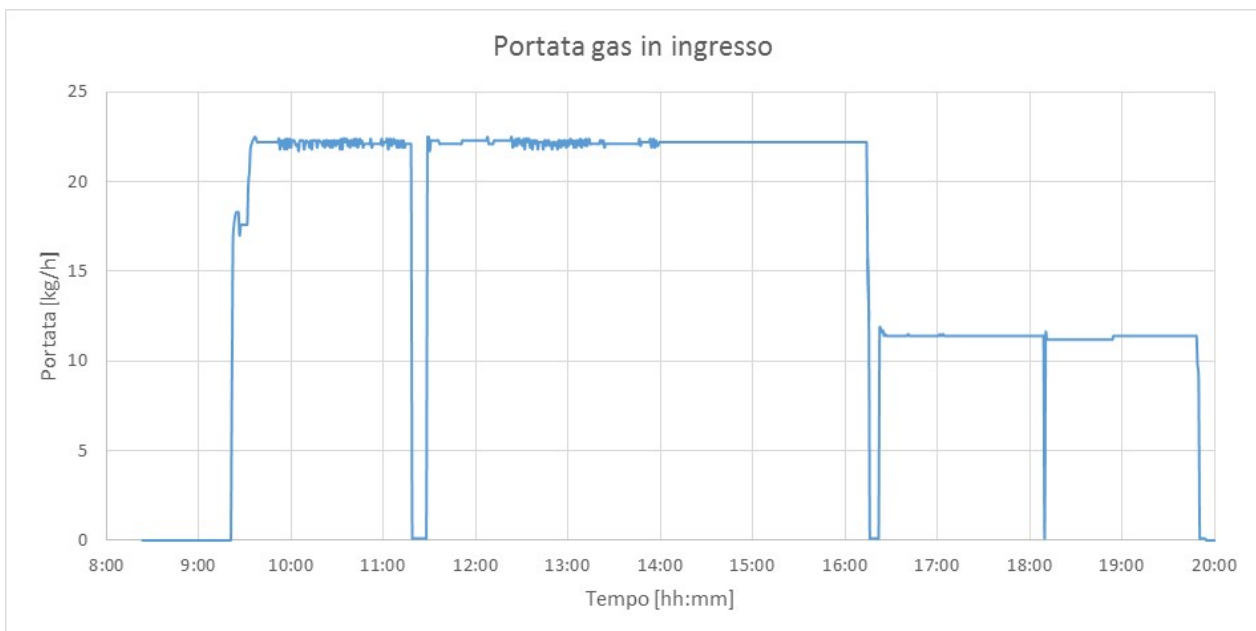


Figura 62. Portata di gas in ingresso alla colonna di assorbimento (Test del 14/02/2018)

L'interruzione delle portate tra le ore 11,10 e le ore 11,30 è stato causato dal repentino e temporaneo superamento del livello massimo del solvente nella colonna di rigenerazione, che ha portato all'attivazione del blocco di sicurezza del sistema. Considerata l'instabilità del sistema fino al momento dell'interruzione, ai fini dell'analisi, è stato considerato solo il periodo di test successivo.

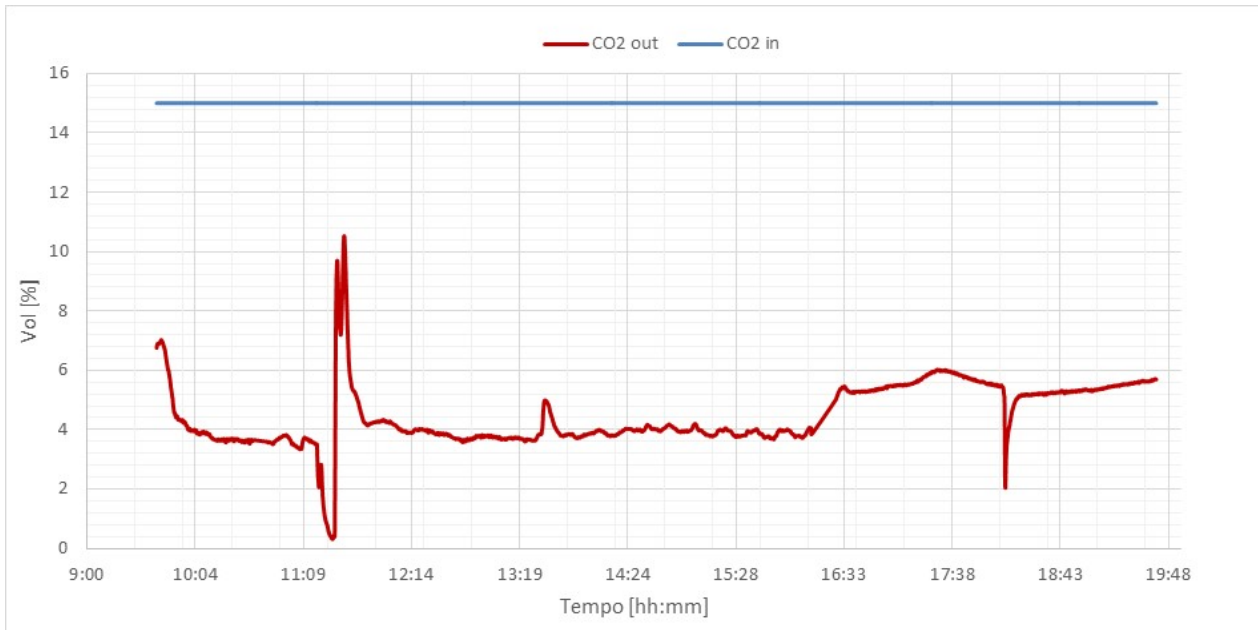


Figura 63. Sezione di cattura: concentrazione di CO₂ (Test del 14/02/2018)

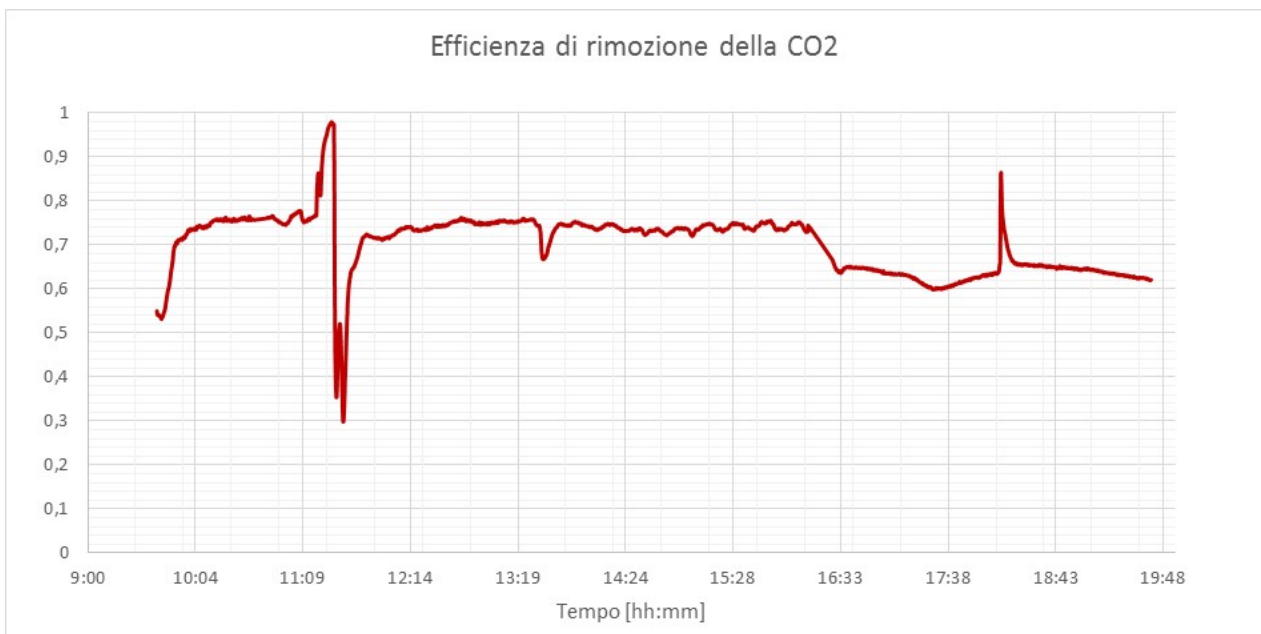


Figura 64. Efficienza di assorbimento della CO₂ (Test del 14/02/2018)

Il grafico in Figura 63 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso al sistema e in uscita dallo stadio di assorbimento. La tabella seguente mostra i valori dell'efficienza di cattura dell'anidride carbonica nelle diverse fasi a portata costante:

Tabella 31. Efficienza di assorbimento nelle diverse fasi (Test del 14/02/2018)

dalle	alle	durata	m _{gas}	m _{N2}	m _{CO2}	L/G	η
09:30	11:50	02:20	22	17,4	4,6	3,9	-
11:50	16:20	04:30	22	17,4	4,6	3,9	0,739
16:20	19:45	03:25	11	8,7	2,3	3,9	0,638

Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle condizioni di processo riportate in Tabella 32.

Tabella 32. Set-point dei principali parametri di processo (14/02/2018)

Set point livello liquido in colonna	150 (mm)
Temperatura set-point ribollitore	110°C
Temperatura preriscaldamento ammina	60°C
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150°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	85-82,5 dm ³ /h
Set point pressione in colonna	300-320 mbar

La portata della corrente gassosa uscente dall'impianto è stata monitorata tramite un misuratore massico posto a valle della valvola di scarico e collegato al FIC 793; durante il test si è riscontrata un'anomalia nelle misure, con il raggiungimento del massimo valore misurabile (5 mc/h), che ha fatto pensare ad un problema di trascinamento di solvente con la CO₂ desorbita, con conseguente bagnamento dello strumento. Pertanto tali misure sono da ritenersi non attendibili.

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 65.

Durante tale test sperimentale i consumi elettrici del ribollitore elettrico della colonna di stripping sono stati nell'ordine dei 9,88 kWe mentre quelli del preriscaldamento del solvente si sono attestati a circa 2,66 kWe.

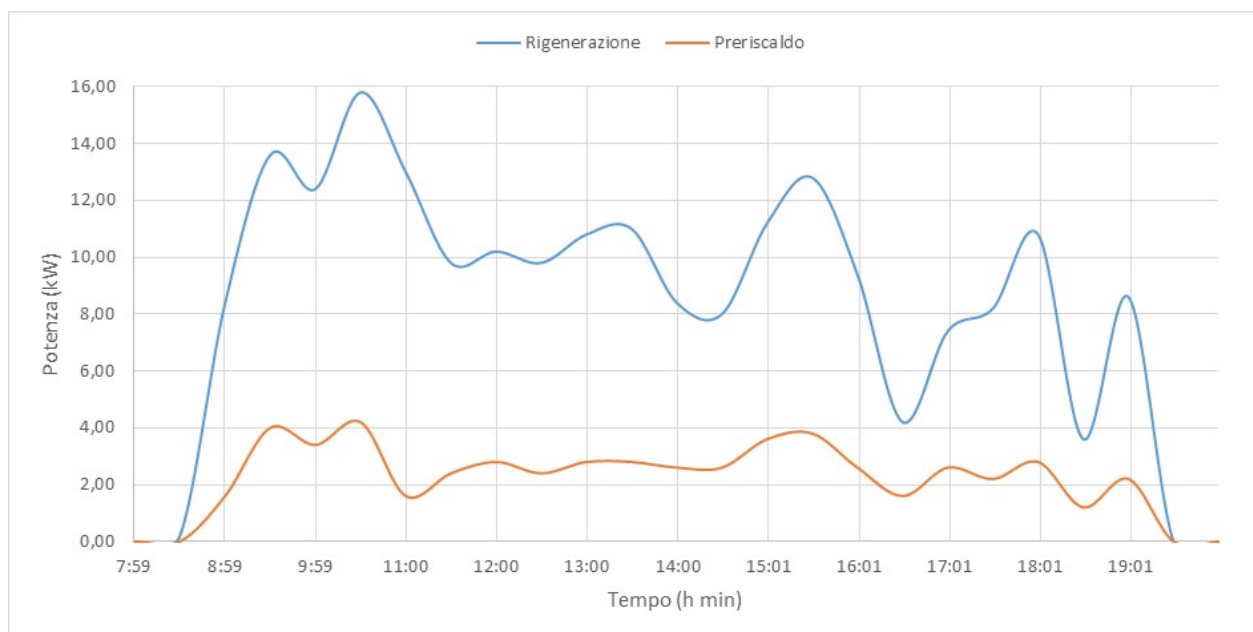


Figura 65. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre-riscaldamento delle ammine (Test del 14/02/2018)

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 33 per l'ammina saturata e nella Tabella 34 per l'ammina rigenerata.

Tabella 33. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (SATURA) (Test del 14/02/2018)

ora camp.	densità ± 1 (kg/m ³)	T [°C]	viscosità $\pm 0,24$ (cP) 60 RPM	pH $\pm 0,01$ @ 25°C
08:00	1029,0	13,2	3,1	11,00
10:30	1062,4	16,4	2,83	9,25
11:00	1070,7	16,4	2,87	8,90
11:30	1073,5	16,3	2,94	8,94
12:00	1070,5	16,5	2,94	9,01
12:30	1070,5	17,8	2,81	9,06
13:00	1073,2	17,7	2,85	8,92
13:30	1074,3	17,5	2,93	8,88
14:00	1075,1	17,6	2,98	8,85
14:30	1074,0	18,6	2,98	8,97
15:00	1075,1	16,6	2,97	8,89
15:30	1075,4	16,9	2,99	8,89
16:00	1075,4	16,5	3,01	8,91
16:30	1075,3	16,1	3,02	8,92
17:00	1072,3	15,9	3,00	9,06
17:30	1069,3	15,2	2,98	9,11
18:00	1069,1	15,4	3,01	9,13
18:30	1069,5	14,3	2,98	9,05
19:00	1070,4	14,6	3,08	9,05
19:30	1071,3	14,4	3,05	9,09

Tabella 34. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (RIGENERATA) (Test del 14/02/2018)

ora	densità ± 1 (kg/m ³)	T $\pm 0,2$ (°C)	viscosità 60 rpm (cP)	pH
08:00	1029,0	13,2	3,1	11,00
10:30	1029,5	15,9	2,91	10,65
11:00	1029,5	16,3	2,53	10,68
11:30	1029,6	15,5	2,81	10,74
12:00	1029,9	16,2	2,83	10,70
12:30	1029,9	17,7	2,78	10,62
13:00	1029,9	17,5	2,71	10,61
13:30	1029,8	17,3	2,78	10,61
14:00	1031,1	17,4	2,83	10,57
14:30	1031,1	16,7	2,85	10,55
15:00	1031,0	17,1	2,89	10,53
15:30	1030,8	16,2	2,89	10,60
16:00	1030,2	16,4	2,85	10,64
16:30	1030,5	15,7	2,89	10,62
17:00	1030,0	15,3	2,87	10,62
17:30	1028,7	15,7	2,77	10,67
18:00	1028,5	15,5	2,83	10,73
18:30	1028,4	15,1	2,93	10,80
19:00	1028,5	15,8	2,98	10,81
19:30	1028,6	15,1	2,91	10,81

Nella Figura 66 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.

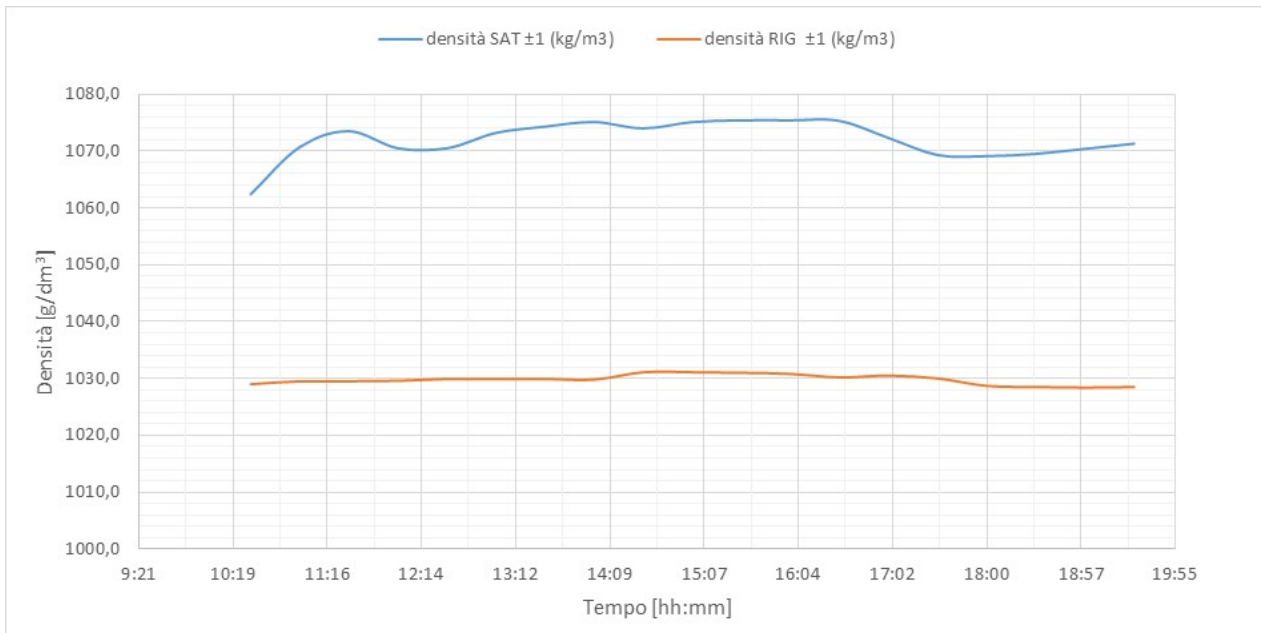


Figura 66. Andamento delle densità, rilevate con DENSITY METER DMA35, durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 14/02/2018)

Nella Figura 67 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.

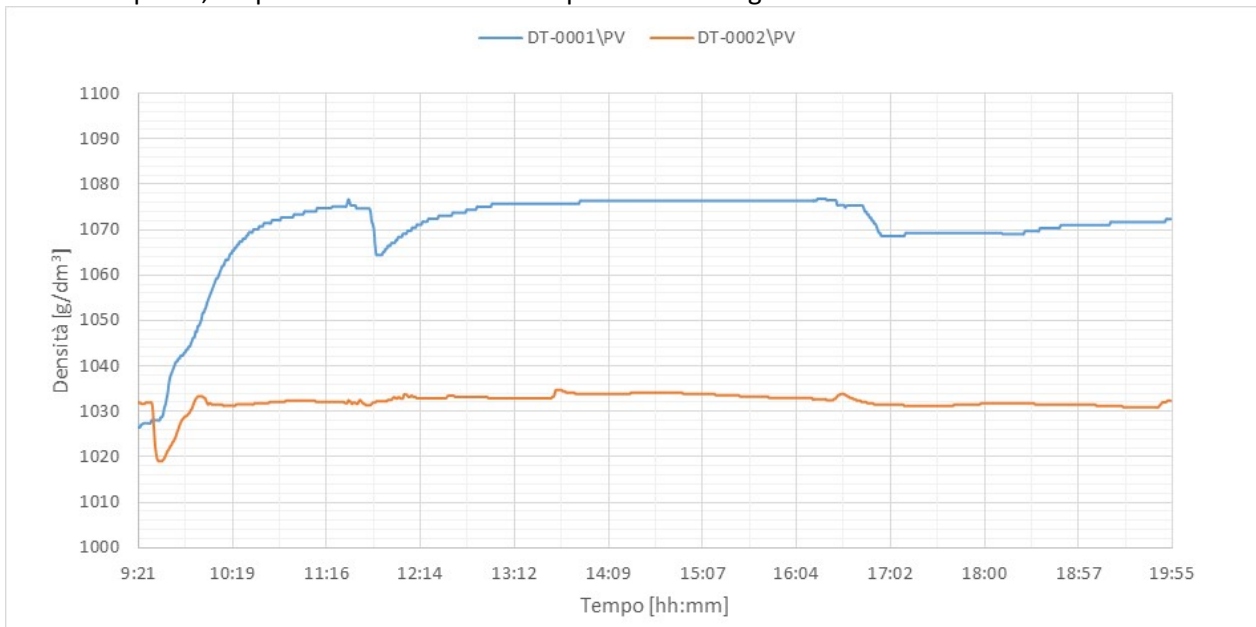


Figura 67. Andamento delle densità durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata rilevata mediante DT001 e DT002 (Test del 14/02/2018)

Nella Figura 68 è riportato l'andamento della viscosità per ammina saturo e ammina rigenerata, relativamente alla velocità di analisi di 60 RPM.

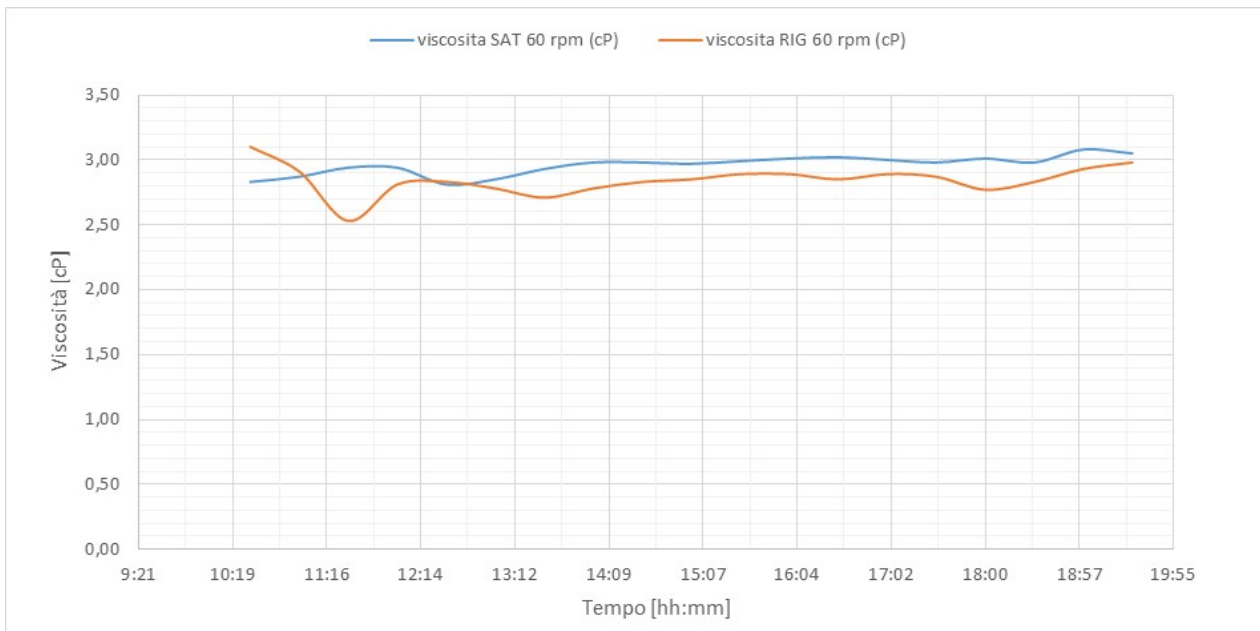


Figura 68. Andamento della viscosità (60 RPM) durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 14/02/2018)

Nella Figura 69 è riportato l'andamento del pH dei campioni di ammina saturo e ammina rigenerata.

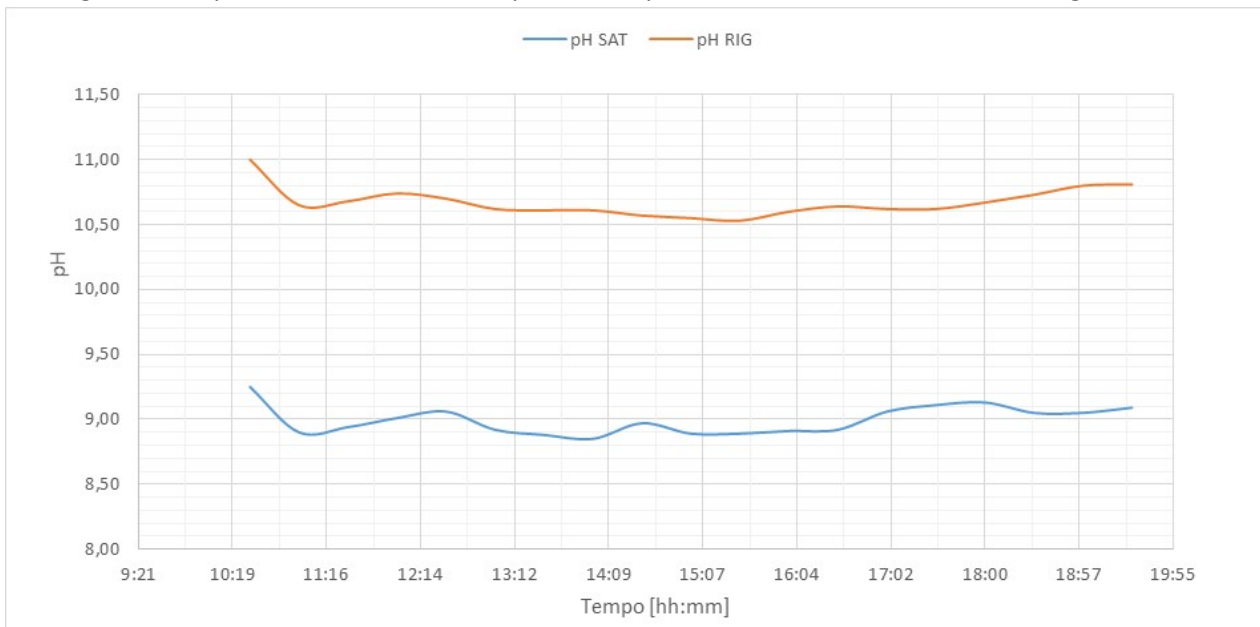


Figura 69. Andamento del pH durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 14/02/2018)

4.2.2 Test sperimentale del 29 Marzo 2018

Nel corso del test effettuato il 29 Marzo 2018 il riempimento della colonna era costituito da **Selle di Berl ceramiche da 6 mm**. Gli obiettivi del test sperimentale sono stati:

- valutazione del funzionamento in continuo del sistema assorbimento/rigenerazione utilizzando una miscela di **MEA (Monoetanolamina) 2,5M** e **AMP (2-ammino-2-metil-1-propanolo) 2,5M** con un gas mix di anidride carbonica CO₂ e azoto N₂ che simuli i fumi da combustione;
- valutazione del funzionamento dell'unità di assorbimento CO₂ (colonna a riempimento);
- valutazione della densità (compensata rispetto alla temperatura), della viscosità, del pH e del caricamento della soluzione nel ciclo assorbimento/rigenerazione per la soluzione;
- confronto tra i valori di densità misurati tramite densimetri in linea compensati in temperatura e valori di laboratorio (densimetro portatile);
- valutazione del degradamento dell'ammina nel tempo.

La durata della prova è stata di circa 12 ore.

Sezione di assorbimento

Il flusso di gas in ingresso nella colonna di assorbimento è stato fatto variare durante i diversi momenti del test, mantenendo costanti le concentrazioni di CO₂ (15%) e N₂ (85%).

La portata del solvente è stata pari a circa 85 dm³/h, durante tutta la prova. La variazione dei flussi del gas, riassunta in Tabella 35, ha permesso di verificare l'influenza della portata sui fenomeni di trascinamento ed al contempo l'effetto della variazione del rapporto L/G sull'efficienza di cattura dell'anidride carbonica.

Tabella 35. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂ (29/03/2018)

Portata di solvente			Q _{solv} [dm ³ /h]						
Portata di solvente rispetto alla portata iniziale			% Q _{solv}						
Portata della miscela di gas			m _{gas} [kg/h]						
Portata della miscela rispetto alla portata iniziale			% m _{gas}						
Portata di azoto			m _{N2} [kg/h]						
Portata di anidride carbonica			m _{CO2} [kg/h]						
dalle	alle	durata	Q _{solv}	% Q _{solv}	m _{gas}	% m _{gas}	m _{N2}	m _{CO2}	L/G
09:15	11:45	02:30	85	100	22	100	17,4	4,6	3,9
11:45	14:25	02:40	85	100	11	50	8,7	2,3	7,7
14:25	16:00	01:35	85	100	13,2	60	10,4	2,8	6,4
16:00	18:15	02:15	85	100	15,4	70	12,2	3,2	5,5
18:15	19:00	00:45	85	100	13,2	60	10,4	2,8	6,4
19:00	19:45	00:45	85	100	11	50	8,7	2,3	7,7

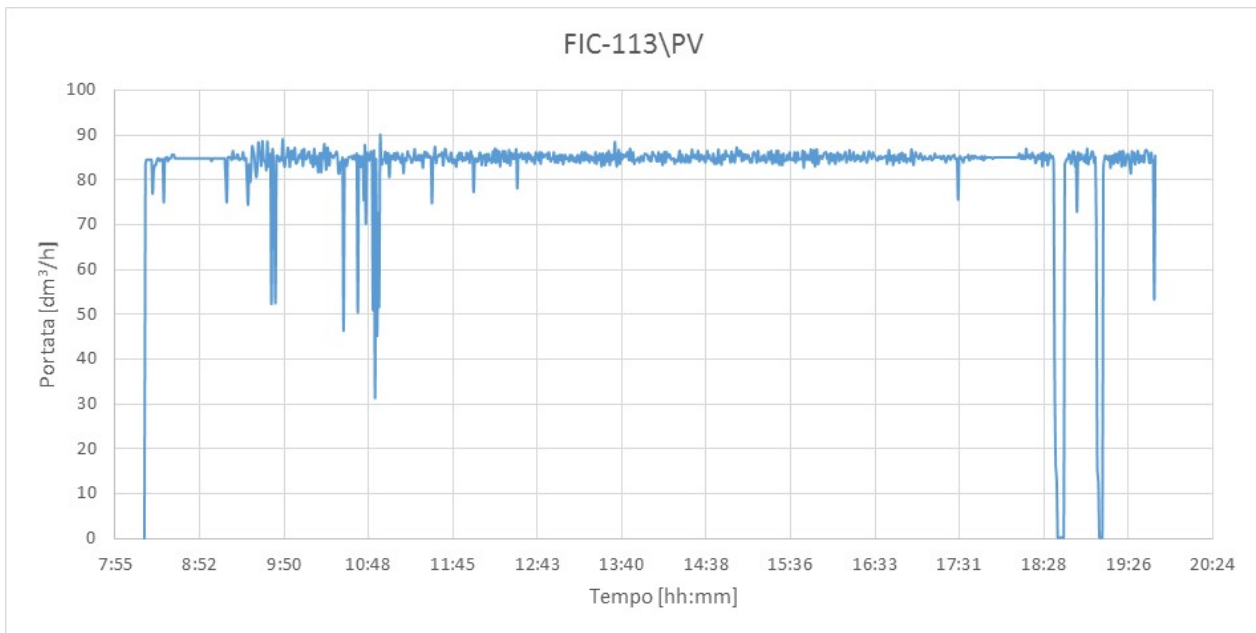


Figura 70. Portata di ricircolo del solvente (Test del 29/03/2018)

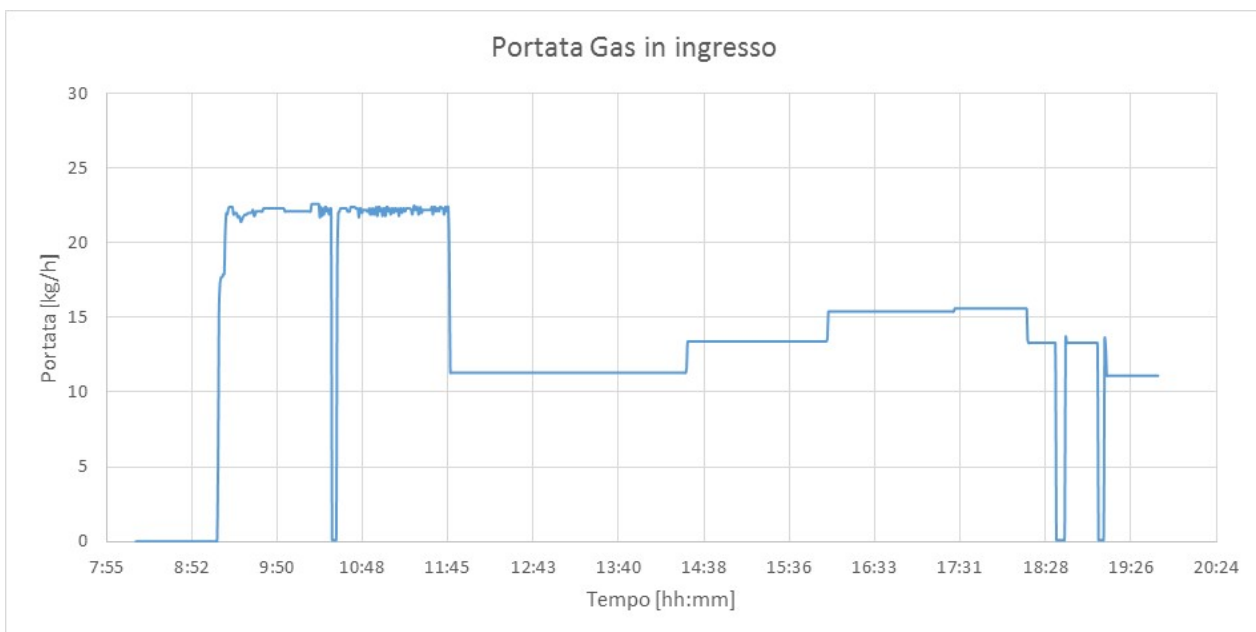


Figura 71. Portata di gasi in ingresso nella colonna di assorbimento (Test del 29/03/2018)

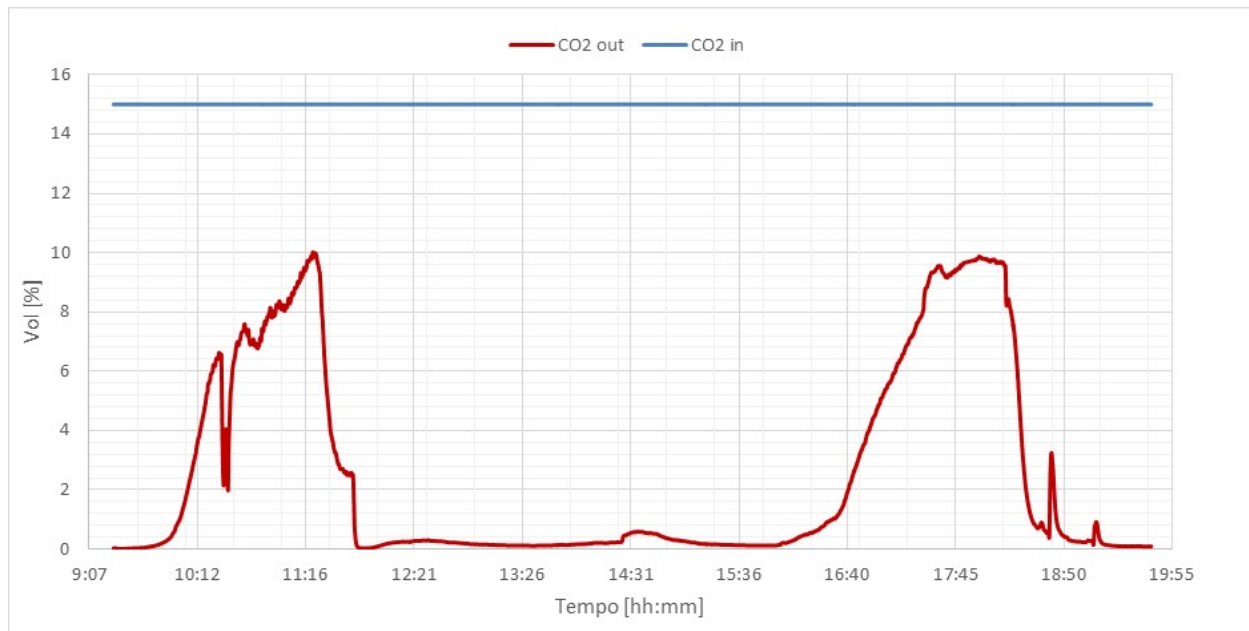


Figura 72. Sezione di cattura: concentrazione di CO₂ (Test del 29/03/2018)

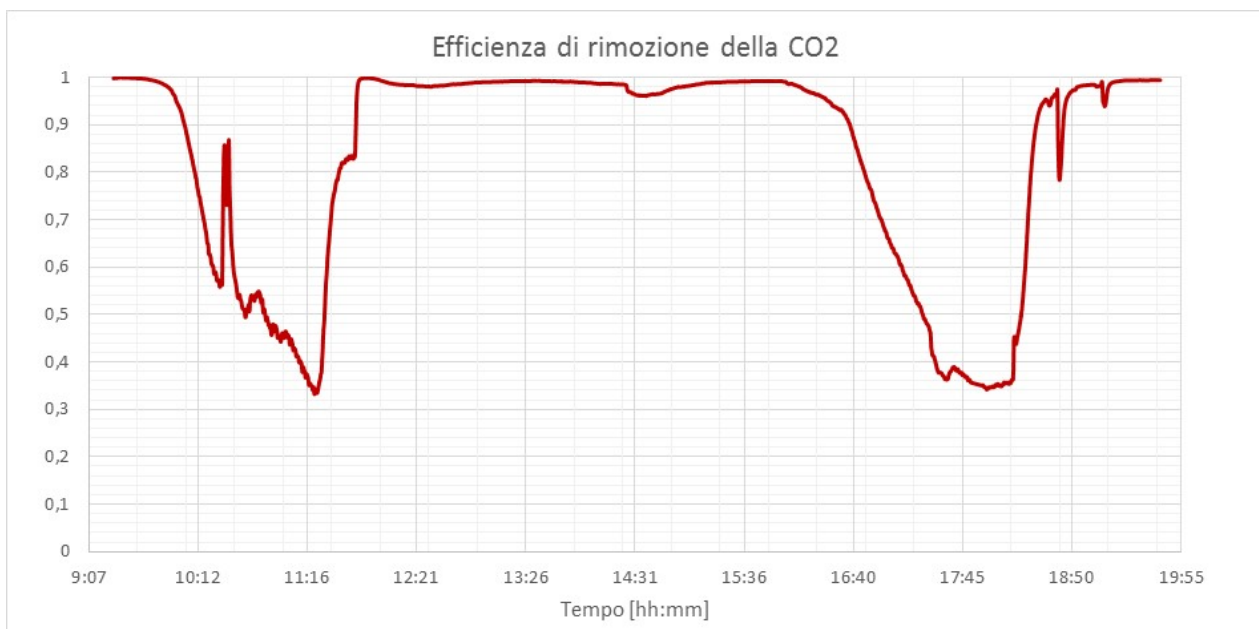


Figura 73. Efficienza di assorbimento della CO₂ (Test del 29/03/2018)

Il grafico in Figura 72 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso al sistema e in uscita dallo stadio di assorbimento; la Tabella 36 mostra i valori dell'efficienza di cattura dell'anidride carbonica nelle diverse fasi ad L/G costante:

Tabella 36. Efficienza di assorbimento nelle diverse fasi (Test del 29/03/2018)

dalle	alle	durata	m _{gas}	m _{N2}	m _{CO2}	L/G	η
09:15	11:45	02:30	22	17,4	4,6	3,9	0,703
11:45	14:25	02:40	11	8,7	2,3	7,7	0,953
14:25	16:00	01:35	13,2	10,4	2,8	6,4	0,982
16:00	18:15	02:15	15,4	12,2	3,2	5,5	0,656
18:15	19:00	00:45	13,2	10,4	2,8	6,4	0,841
19:00	19:45	00:45	11	8,7	2,3	7,7	0,988

Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle condizioni di processo riportate in Tabella 37.

Tabella 37. Set-point dei principali parametri di processo (29/03/2018)

Set point livello liquido in colonna	130 (mm)
Temperatura set-point ribollitore	110°C
Temperatura preriscaldamento ammina	60°C
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150°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	300-340 mbar

La portata della corrente gassosa uscente dall'impianto è stata monitorata tramite un misuratore massico posto a valle della valvola di scarico e collegato al FIC 793; durante il test si è rilevato un errore di campo scala all'interno del sistema di regolazione e controllo che ha fatto registrare valori al di sopra del massimo misurabile dallo strumento. Successivamente si è riscontrata un'anomalia nelle misure, con il raggiungimento del massimo valore misurabile (5 mc/h), che ha fatto pensare ad un problema di trascinarsi di solvente con la CO₂ desorbita, con conseguente bagnamento dello strumento. Per quanto detto in precedenza tali misure sono da ritenersi non attendibili.

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 74.

Durante tale test sperimentale i consumi elettrici del ribollitore elettrico della colonna di stripping sono stati nell'ordine dei 7,47 kWe mentre quelli del preriscaldamento del solvente si sono attestati a circa 1,68 kWe.

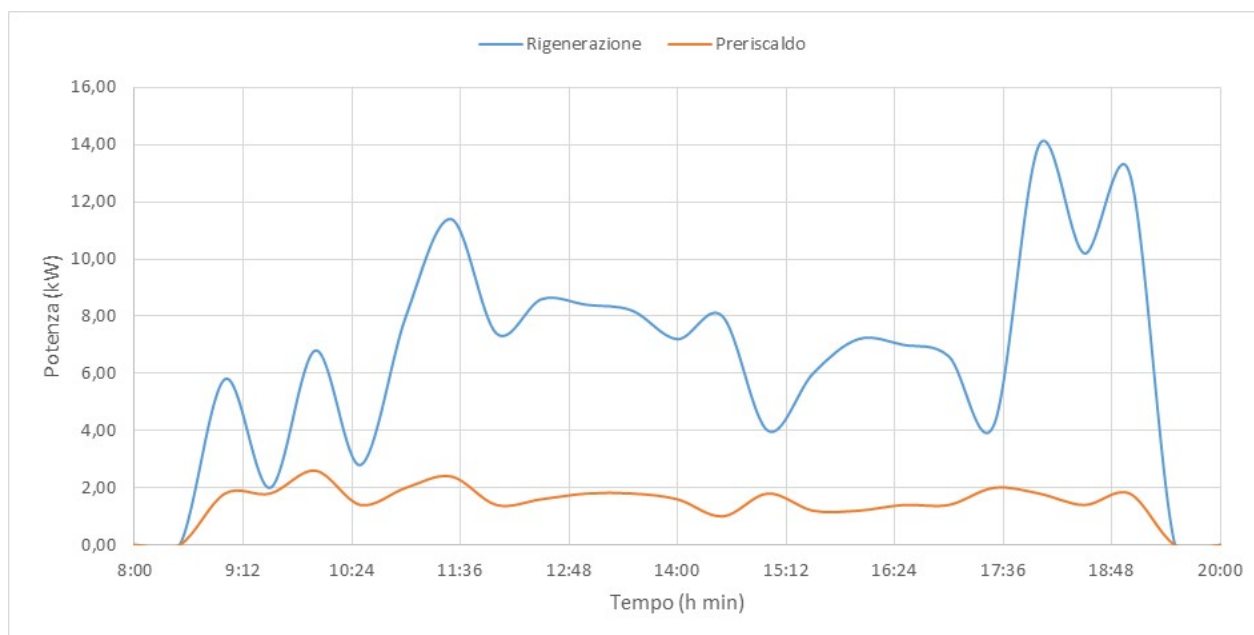


Figura 74. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre-riscaldamento delle ammine (Test del 29/03/2018)

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 38 per l'ammina saturata e nella Tabella 39 per l'ammina rigenerata.

Tabella 38. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (SATURA) (Test del 29/03/2018)

ora	densità ± 1 (kg/m ³)	T $\pm 0,2$ (°C)	viscosità 60 rpm (cP)	pH
10:00	1055,2	19,5	5,02	10,65
10:30	1071,0	21,0	6,00	10,34
11:00	1080,0	19,9	6,05	10,03
11:30	1085,3	20,2	6,26	9,69
12:00	1085,8	21,1	6,76	9,87
12:30	1075,2	20,2	6,68	10,39
13:00	1062,7	20,8	6,34	10,63
13:30	1060,5	21,3	6,22	10,65
14:00	1058,4	24,2	5,96	10,60
14:30	1062,7	20,8	5,87	10,64
15:00	1067,5	21,5	6,26	10,50
15:30	1066,3	25,7	6,16	10,45
16:00	1062,6	27,6	5,75	10,52
16:30	1065,4	27,4	5,73	10,41
17:00	1073,8	28,7	5,38	10,12
17:30	1080,6	27,1	5,39	9,84
18:00	1085,2	26,4	5,53	9,58
18:30	1086,6	24,8	5,26	9,50
19:00	1082,3	24,7	5,92	9,87
19:30	1069,6	25,2	5,95	10,42

Tabella 39. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (RIGENERATA) (Test del 29/03/2018)

ora	densità ± 1 (kg/m ³)	T $\pm 0,2$ (°C)	viscosità 60 rpm (cP)	pH
08:30	1011,8	16,1	2,77	11,40
10:00	1035,0	18,8	4,69	11,16
10:30	1055,9	18,1	5,36	10,74
11:00	1063,0	19,7	5,62	10,59
11:30	1058,9	19,7	5,93	10,76
12:00	1037,9	20,1	5,61	11,12
12:30	1038,1	20,1	5,63	11,13
13:00	1036,7	20,3	5,49	11,16
13:30	1034,3	20,9	5,33	11,16
14:00	1036,2	23,0	5,21	11,07
14:30	1040,6	20,7	5,51	11,01
15:00	1038,3	21,1	5,55	11,06
15:30	1034,4	22,4	5,45	11,13
16:00	1033,2	23,4	5,19	11,14
16:30	1062,1	24,0	5,02	10,22
17:00	1061,9	23,6	5,21	10,53
17:30	1075,9	21,5	5,52	10,19
18:00	1076,8	22,1	5,59	10,12
18:30	1060,2	22,1	5,69	10,67
19:00	1042,1	21,2	5,27	11,02
19:30	1034,1	20,9	5,23	11,18

Nella Figura 75 si riportano i dati di densità per ammina satura e ammina rigenerata relativi alle misurazioni eseguite con il densimetro portatile da laboratorio DENSITY MATER DMA35.

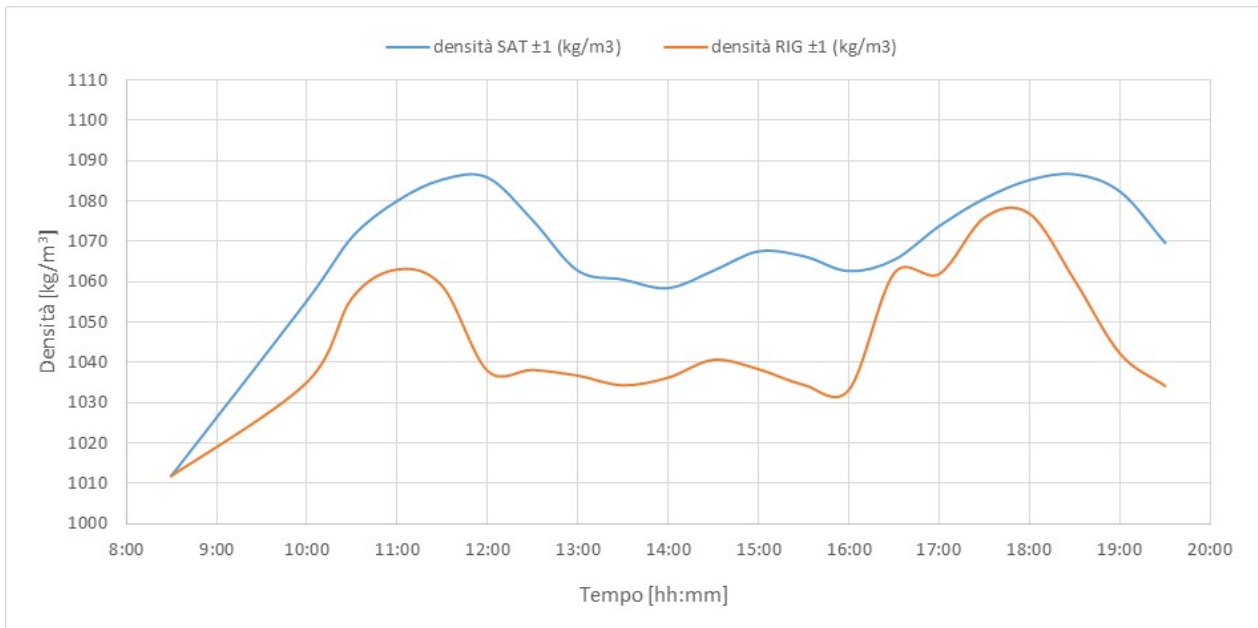


Figura 75. Andamento delle densità, rilevate con DENSITY METER DMA35, durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 29/03/2018)

Nella Figura 76 si riportano 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.

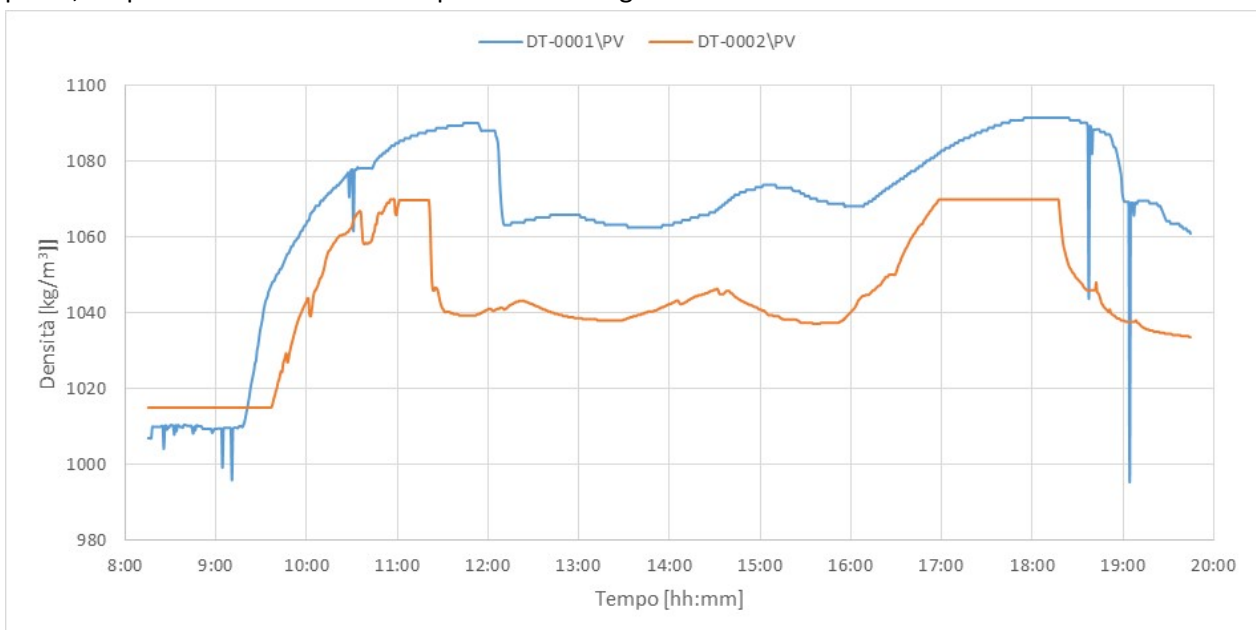


Figura 76. Andamento delle densità durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata rilevata mediante DT001 e DT002 (Test del 29/03/2018)

Nella Figura 77 è riportato l'andamento della viscosità per ammina satura e ammina rigenerata, relativamente alla velocità di l'analisi di 60 RPM.

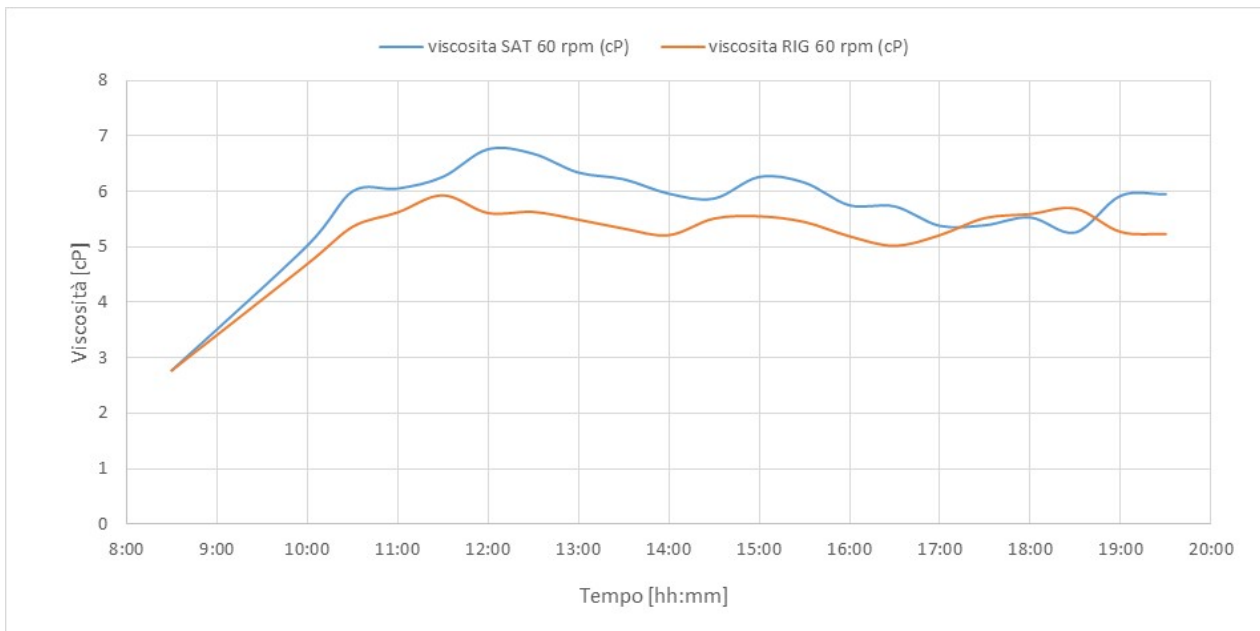


Figura 77. Andamento della viscosità (60 RPM) durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 29/03/2018)

Nella Figura 78 è riportato l'andamento del pH dei campioni di ammina saturo e ammina rigenerata.

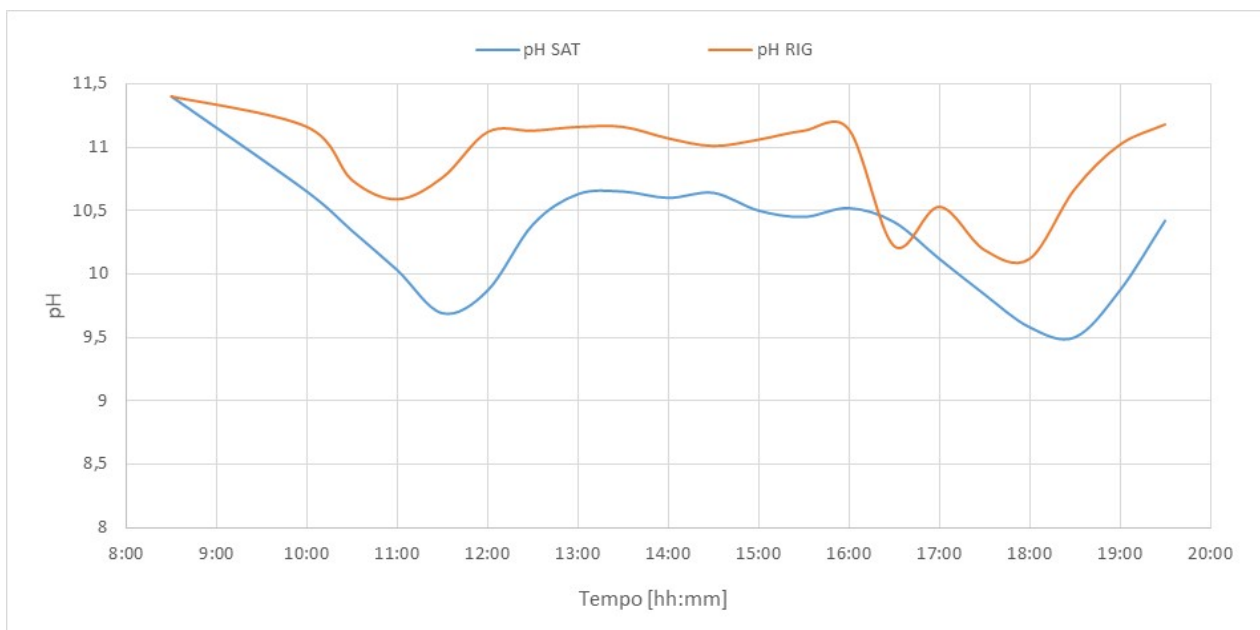


Figura 78. Andamento del pH durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 29/03/2018)

4.2.3 Test sperimentale del 05 Luglio 2018

Nel corso del test effettuato il 05 Luglio 2018 il riempimento della colonna era costituito da **Anelli Raschig in AISI304 da 10 mm**.

Gli obiettivi del test sperimentale sono stati:

- valutazione del funzionamento in continuo del sistema assorbimento/rigenerazione utilizzando una miscela di **MEA (Monoetanolamina) 2,5M** e **AMP (2-ammino-2-metil-1-propanolo) 2,5M** con un gas mix di anidride carbonica CO₂ e azoto N₂ che simuli i fumi da combustione;
- valutazione del funzionamento dell'unità di assorbimento CO₂ (colonna a riempimento);
- valutazione della densità (compensata rispetto alla temperatura), della viscosità, del pH e del caricamento della soluzione nel ciclo assorbimento/rigenerazione per la soluzione;
- confronto tra i valori di densità misurati tramite densimetri in linea compensati in temperatura e valori di laboratorio (densimetro portatile);
- valutazione del degradamento dell'ammina nel tempo.

La durata effettiva della prova è stata di circa 8 ore.

Sezione di assorbimento

Il flusso di gas in ingresso nella colonna di assorbimento è stato costante (22 kg/h) durante tutta la durata della prova, mantenendo invariate le concentrazioni di CO₂ (15%) e N₂ (85%). La portata del solvente è stata pari a circa 85 dm³/h.

Tabella 40. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂ (05/07/2018)

Portata di solvente			Q _{solv} [dm ³ /h]						
Portata di solvente rispetto alla portata iniziale			% Q _{solv}						
Portata della miscela di gas			m _{gas} [kg/h]						
Portata della miscela rispetto alla portata iniziale			% m _{gas}						
Portata di azoto			m _{N2} [kg/h]						
Portata di anidride carbonica			m _{CO2} [kg/h]						
dalle	alle	durata	Q_{solv}	% Q_{solv}	m_{gas}	% m_{gas}	m_{N2}	m_{CO2}	L/G
12:00	13:45	01:45	85	100	22	100	17,4	4,6	3,9
13:45	19:35	05:50	85	100	22	100	17,4	4,6	3,9

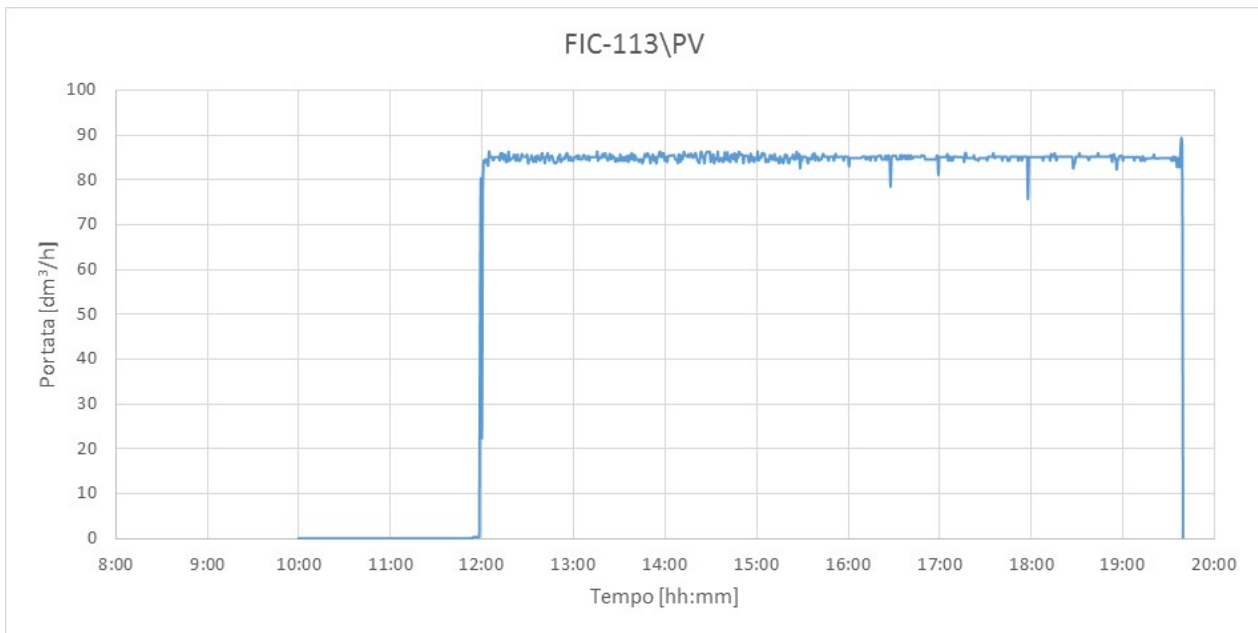


Figura 79. Portata di ricircolo del solvente (Test del 05/07/2018)

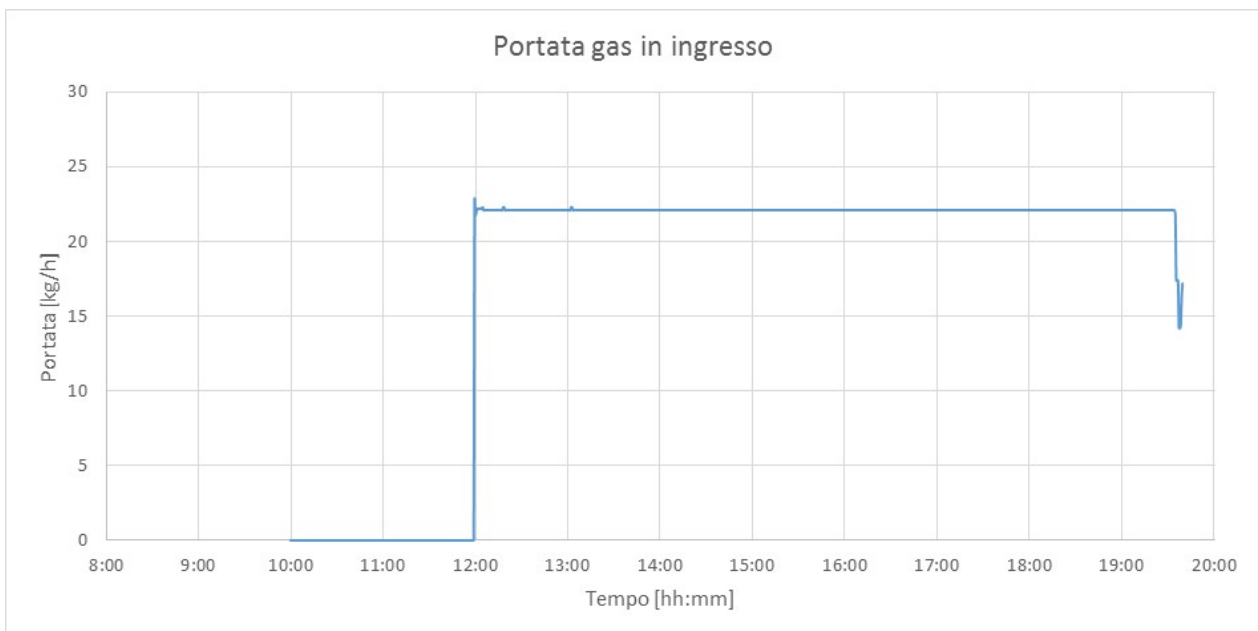


Figura 80. Portata di gas in ingresso alla colonna di assorbimento (Test del 05/07/2018)

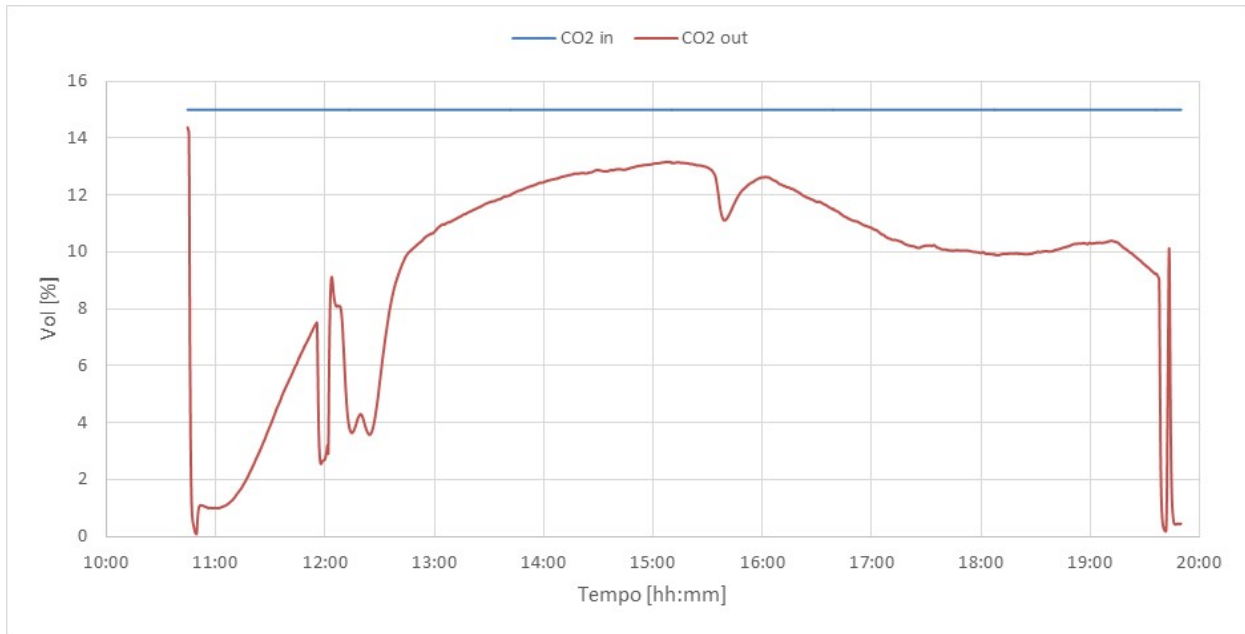


Figura 81. Sezione di cattura: concentrazione di CO₂ (Test del 05/07/2018)

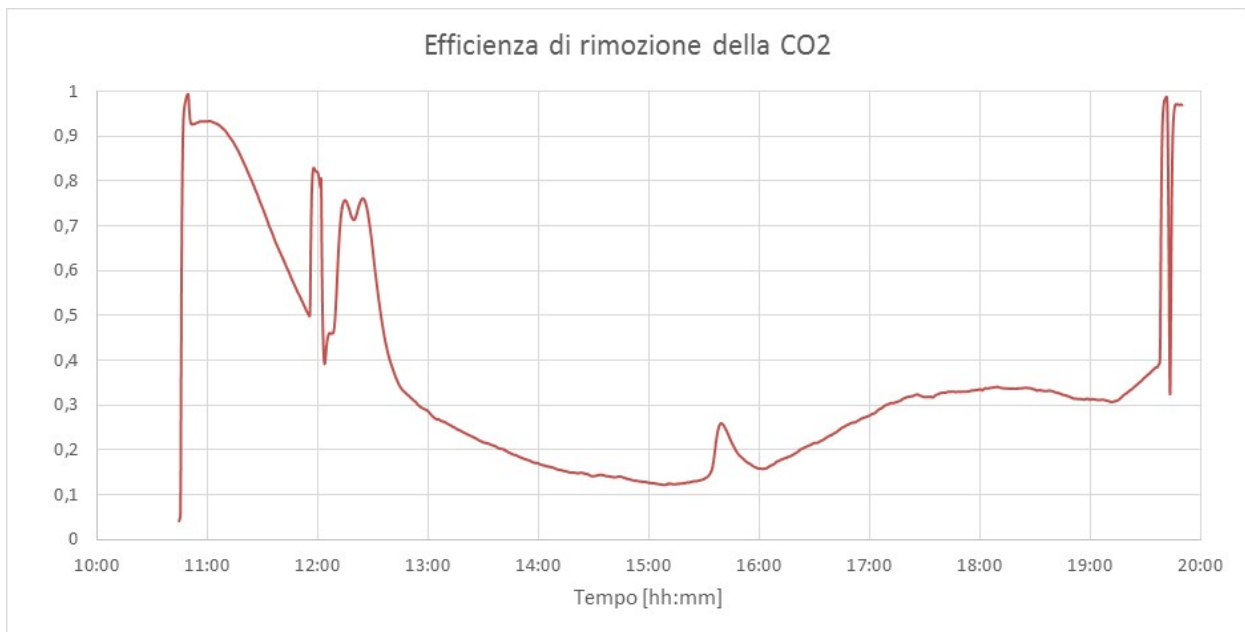


Figura 82. Efficienza di assorbimento (Test del 05/07/2018)

Il grafico in Figura 81 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso al sistema e in uscita dallo stadio di assorbimento. Il valore medio dell'efficienza di assorbimento, riportata in Figura 82 è stata, nella fase a regime, di 24,2%, come visibile in Tabella 41.

Tabella 41. Efficienza di assorbimento nelle diverse fasi (Test del 05/07/2018)

dalle	alle	durata	m _{gas}	m _{N2}	m _{CO2}	L/G	η
12:00	13:45	01:45	22	17,4	4,6	3,9	-
13:45	19:35	05:50	22	17,4	4,6	3,9	0,242

Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle condizioni di processo riportate in Tabella 42.

Tabella 42. Set-point dei principali parametri di processo (05/07/2018)

Set point livello liquido in colonna	1200 (mm)
Temperatura set-point ribollitore	108°C
Temperatura preriscaldamento ammina	60°C
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150°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	100-160 mbar

La portata della corrente gassosa uscente dall'impianto è stata monitorata tramite un misuratore massico posto a valle della valvola di scarico e collegato al FIC 793; durante il test si è riscontrata un'anomalia nelle misure, con il raggiungimento del massimo valore misurabile (5 mc/h), che ha fatto pensare ad un problema di trascinarsi di solvente con la CO₂ desorbita, con conseguente bagnamento dello strumento.

In Figura 83 è riportato l'andamento della portata di corrente gassosa desorbita nelle fasi di funzionamento del misuratore in assenza di anomalia.

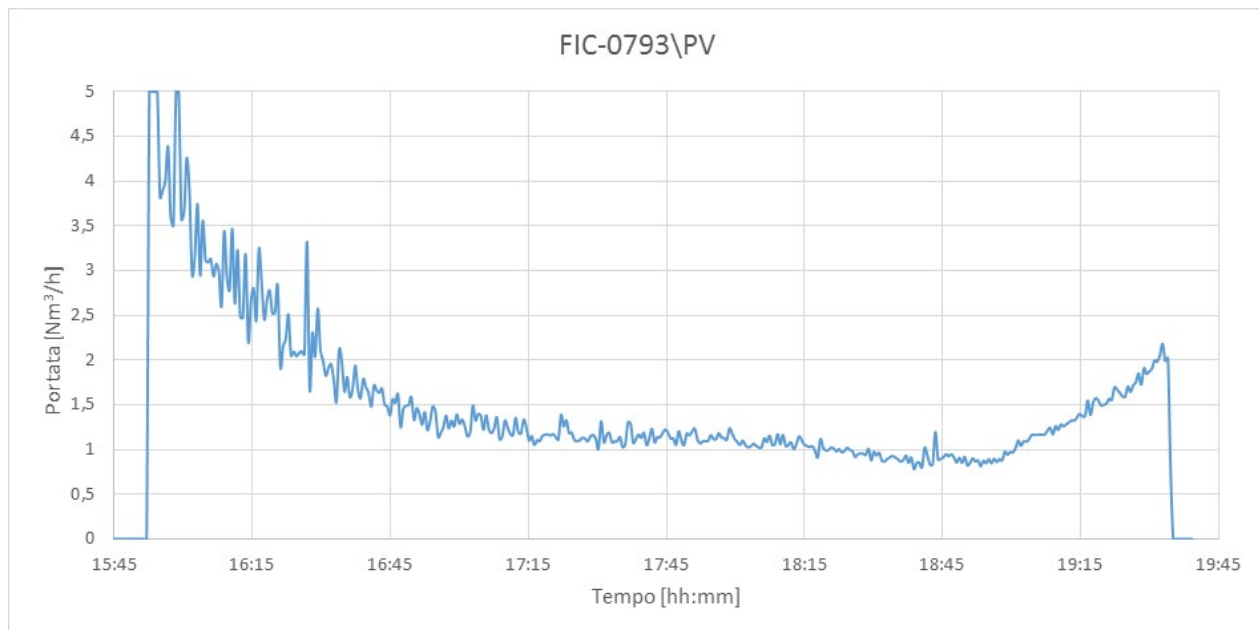


Figura 83. Portata di corrente gassosa desorbita in uscita dall'impianto di rigenerazione. (Test del 05/07/2018)

Durante l'intervallo di test considerato la corrente gassosa desorbita ha fatto rilevare un valore medio di 1,528 Nm³/h. All'interno di questa corrente desorbita non si può trascurare il contributo in termini di portata del vapore acqueo rilasciato dal reattore. Si è valutato tale quantitativo, ipotizzando le condizioni di equilibrio alla temperatura e pressione vigenti all'uscita in corrispondenza del misuratore. Attraverso l'equazione di Antoine si è stimata la pressione di saturazione dell'acqua:

$$p_{SAT} = e^{\left(A - \frac{B}{(273,15+T)+C}\right)} = 235,39 \text{ mmHg}$$

Dove T è la temperatura a valle della colonna di stripping in prossimità del misuratore (e per la quale si è considerato un valore cautelativo di 70°C), mentre i parametri A = 18,3036, B = 3814,44 e C = -46,13 rappresentano i coefficienti dell'equazione di Antoine per l'acqua.

Il titolo, rapporto tra la massa di vapor d'acqua e di gas secco contenuto nello stesso volume, è dato da

$$x_{SAT} = \frac{p_{SAT} \cdot m_v}{(p - p_{SAT}) \cdot m_g} = 0,187 \frac{kg_{H_2O}}{kg_{CO_2}} = 10,394 \frac{mol_{H_2O}}{kg_{CO_2}} = 232,979 \frac{l_{H_2O}}{kg_{CO_2}} = 0,118 \frac{Nm^3_{H_2O}}{Nm^3_{CO_2}}$$

Dove p è la pressione a valle della colonna di stripping, in corrispondenza del misuratore (assunta pari alla pressione atmosferica) e mv ed mg sono rispettivamente le masse molari di acqua (18 g/mol) e del gas secco, rappresentato dalla CO₂ (44 g/mol).

Sottraendo la portata di acqua dal flusso rilevato dal misuratore si è ottenuta una portata di CO₂ pari a:

$$Q_{CO_2} = 1,367 \frac{Nm^3}{h}$$

che, considerando una densità di 1,9768 kg/Nm³, corrisponde a 2,702 kg/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 84.

Durante tale test sperimentale i consumi elettrici del ribollitore elettrico della colonna di stripping sono stati nell'ordine dei 4,99 kWe mentre quelli del preriscaldamento del solvente si sono attestati a circa 1,29 kWe.

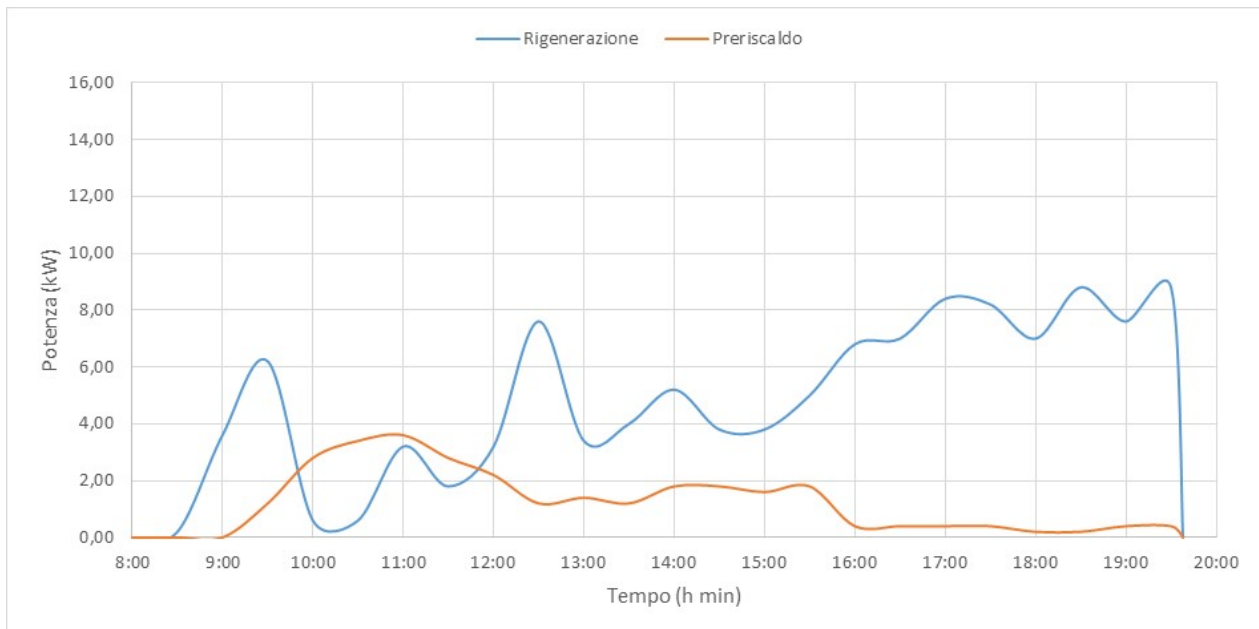


Figura 84. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre-riscaldamento delle ammine (Test del 05/07/2018)

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 43 per l'ammina saturata e nella Tabella 44 per l'ammina rigenerata.

Tabella 43. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (SATURA) (Test del 05/07/2018)

ora	densità ± 1 (kg/m ³)	T $\pm 0,2$ (°C)	viscosità 60 rpm (cP)	pH
09:00	1000,5	26,9	2,20	11,01
11:00	1033,8	29,0	3,07	10,20
11:30	1054,3	26,8	4,55	10,02
12:00	1068,4	30,1	4,68	9,63
12:30	1071,7	27,2	4,95	9,59
13:00	1072,7	29,6	4,60	9,45
13:30	1080,4	26,5	4,76	9,14
14:00	1081,4	29,2	4,43	8,99
14:30	1082,3	29,0	4,46	8,90
15:00	1083,7	26,4	4,56	8,89
15:30	1083,8	27,7	4,39	8,88
16:00	1080,9	29,3	4,34	8,94
16:30	1078,0	30,0	3,79	8,94
17:00	1074,1	30,6	3,56	8,97
17:30	1068,7	31,6	3,35	9,04
18:00	1065,3	31,5	3,16	9,09
18:30	1062,2	31,7	2,99	9,12
19:00	1060,2	31,1	2,75	9,09
19:30	1058,9	29,8	2,69	9,08

Tabella 44. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (RIGENERATA) (Test del 05/07/2018)

ora	densità ± 1 (kg/m ³)	T $\pm 0,2$ (°C)	viscosità 60 rpm (cP)	pH
11:00	1005,8	28,2	3,29	11,18
11:30	1036,0	26,4	4,10	10,30
12:00	1054,2	28,0	4,29	9,94
12:30	1057,3	26,8	4,27	9,85
13:00	1063,5	28,7	4,12	9,65
13:30	1071,9	26,7	4,36	9,43
14:00	1075,7	29,2	4,21	9,23
14:30	1076,4	29,8	4,16	9,15
15:00	1079,7	26,5	4,39	9,05
15:30	1075,6	28,3	4,28	9,23
16:00	1070,6	30,0	3,87	9,24
16:30	1064,6	31,5	3,57	9,35
17:00	1056,9	32,0	3,19	9,51
17:30	1049,0	31,9	2,87	9,65
18:00	1045,2	31,2	2,77	9,75
18:30	1043,3	30,2	2,61	9,74
19:00	1042,5	30,4	2,57	9,71
19:30	1034,6	29,6	2,39	9,81
11:00	1005,8	28,2	3,29	11,18
11:30	1036,0	26,4	4,10	10,30
12:00	1054,2	28,0	4,29	9,94

Nella Figura 85 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.

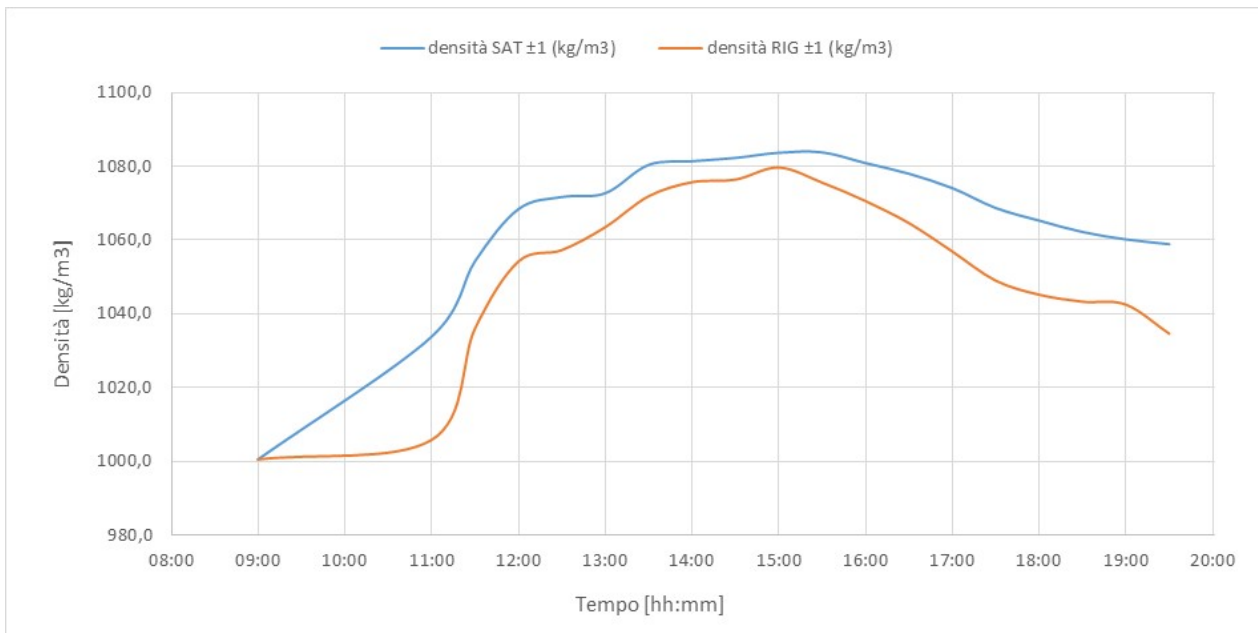


Figura 85. Andamento delle densità, rilevate con DENSITY METER DMA35, durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 05/07/2018)

Nella Figura 86 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.

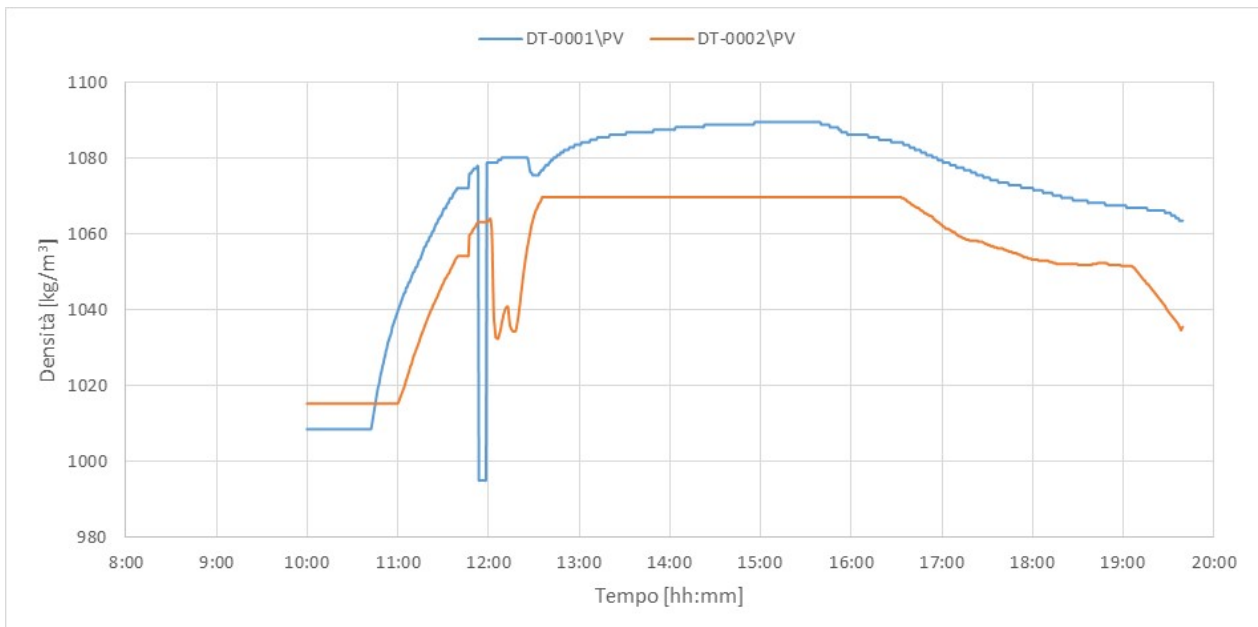


Figura 86. Andamento delle densità durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata rilevata mediante DT001 e DT002 (Test del 05/07/2018)

Nella Figura 87 è riportato l'andamento della viscosità per ammina satura e ammina rigenerata, relativamente alla velocità di l'analisi di 60 RPM.

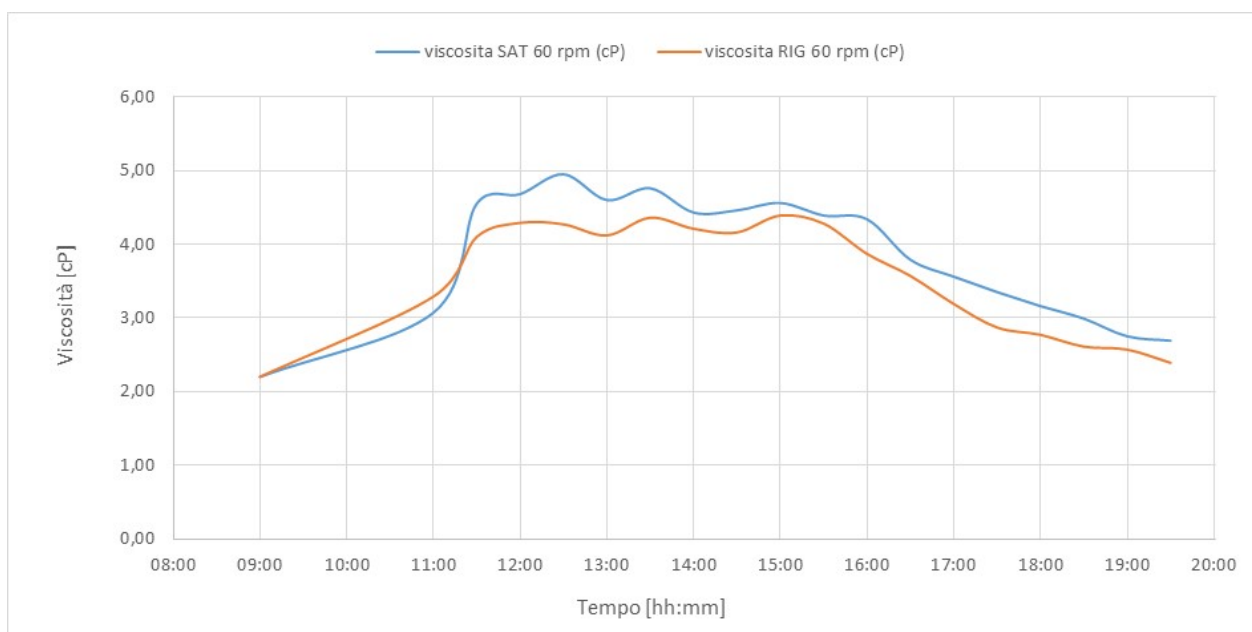


Figura 87. Andamento della viscosità (60 RPM) durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 05/07/2018)

Nella Figura 88 è riportato l'andamento del pH dei campioni di ammina saturo e ammina rigenerata.

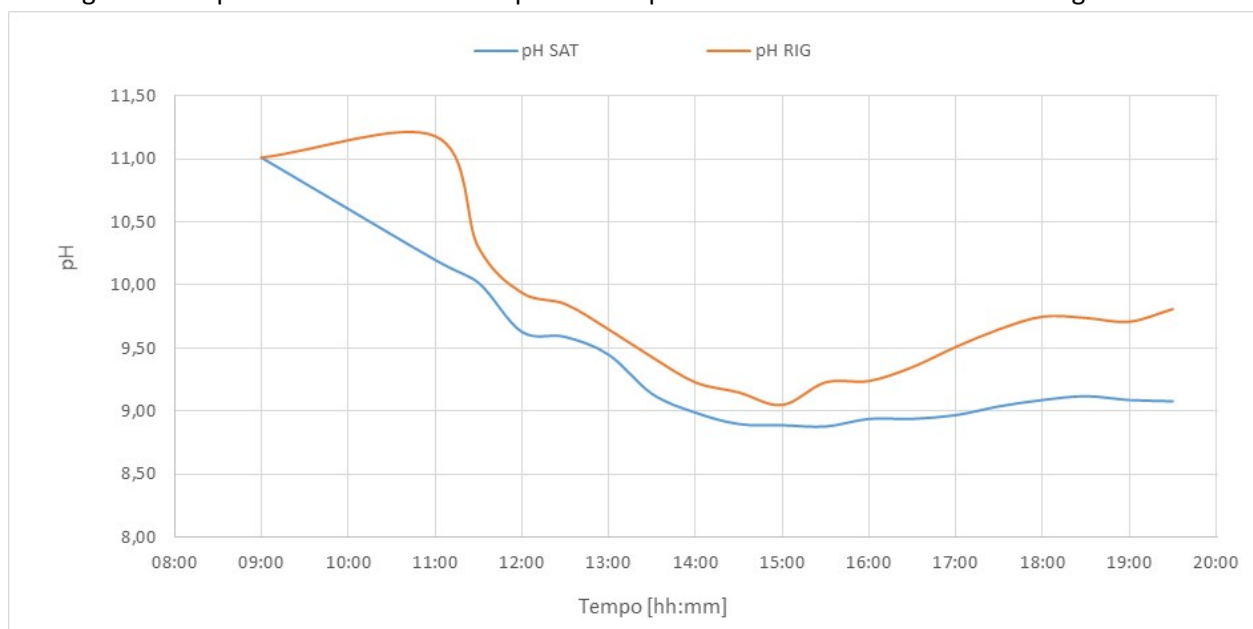


Figura 88. Andamento del pH durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 05/07/2018)

4.2.4 Test sperimentale del 02 Agosto 2018

Nel corso del test effettuato il 02 Agosto 2018 il riempimento della colonna era costituito da **Anelli Pall in AISI304 da 10 mm**.

Gli obiettivi del test sperimentale sono stati:

- valutazione del funzionamento in continuo del sistema assorbimento/rigenerazione utilizzando una **MEA (Monoetanolamina) 5M** con un gas mix di anidride carbonica CO₂ e azoto N₂ che simuli i fumi da combustione;
- valutazione del funzionamento dell'unità di assorbimento CO₂ (colonna a riempimento);
- valutazione delle prestazioni della colonna di assorbimento a seguito della sostituzione degli anelli Raschig (AISI 304, mm 10) con nuovi corpi di riempimento (**anelli Pall in AISI 304, mm 10**);
- valutazione della densità (compensata rispetto alla temperatura), della viscosità, del pH e del caricamento della soluzione nel ciclo assorbimento/rigenerazione per la soluzione;
- confronto tra i valori di densità misurati tramite densimetri in linea compensati in temperatura e valori di laboratorio (densimetro portatile);
- valutazione del degradamento dell'ammina nel tempo.

La durata della prova è stata di circa 12 ore.

Sezione di assorbimento

Il flusso di gas in ingresso nella colonna di assorbimento e la portata del solvente sono stati costanti durante tutta la durata della prova, mantenendo invariate le concentrazioni di CO₂ (15%) e N₂ (85%).

Tabella 45. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂ (02/08/2018)

Portata di solvente			Q _{solv} [dm ³ /h]							
Portata di solvente rispetto alla portata iniziale			% Q _{solv}							
Portata della miscela di gas			m _{gas} [kg/h]							
Portata della miscela rispetto alla portata iniziale			% m _{gas}							
Portata di azoto			m _{N2} [kg/h]							
Portata di anidride carbonica			m _{CO2} [kg/h]							
dalle	alle	durata	Q_{solv}	% Q_{solv}	m_{gas}	% m_{gas}	m_{N2}	m_{CO2}	L/G	
9:10	19:30	10:20	85	100	22	100	17,4	4,6	3,9	

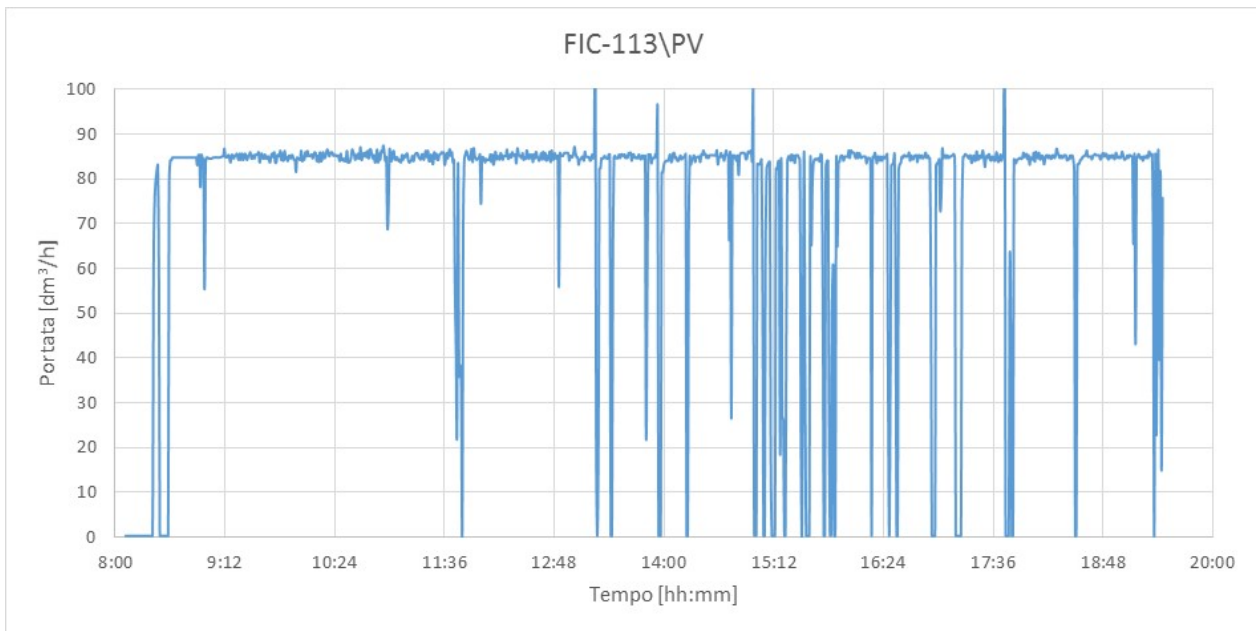


Figura 89. Portata di ricircolo del solvente (Test del 02/08/2018)

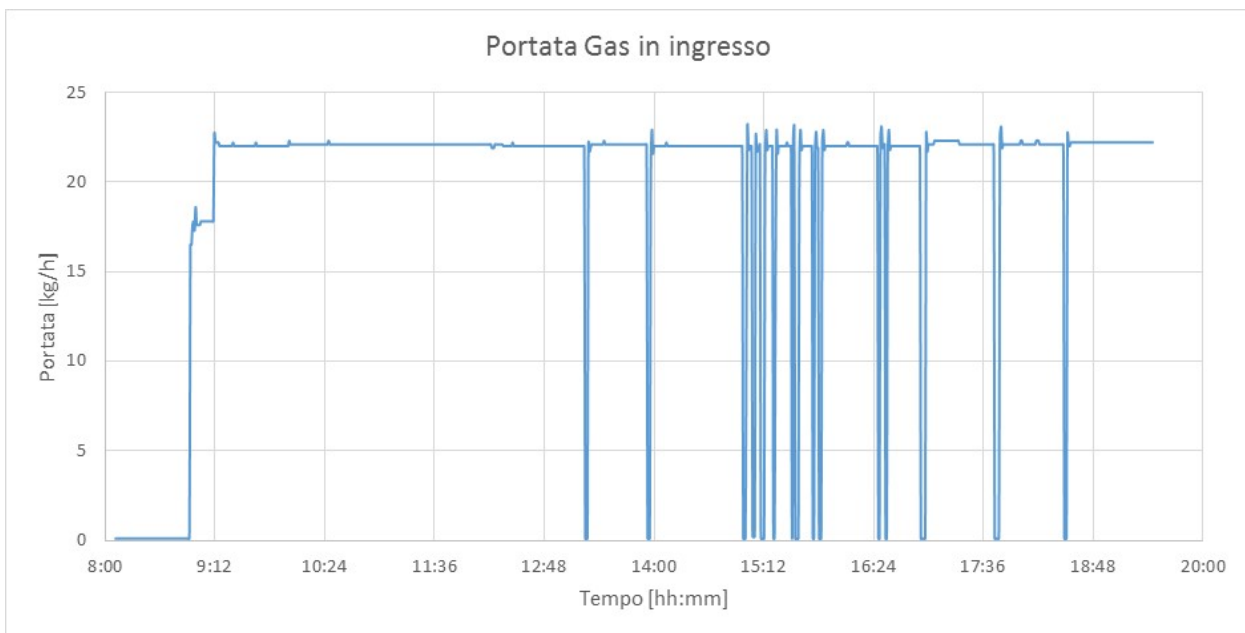


Figura 90. Portata di gas in ingresso alla colonna di assorbimento (Test del 02/08/2018)

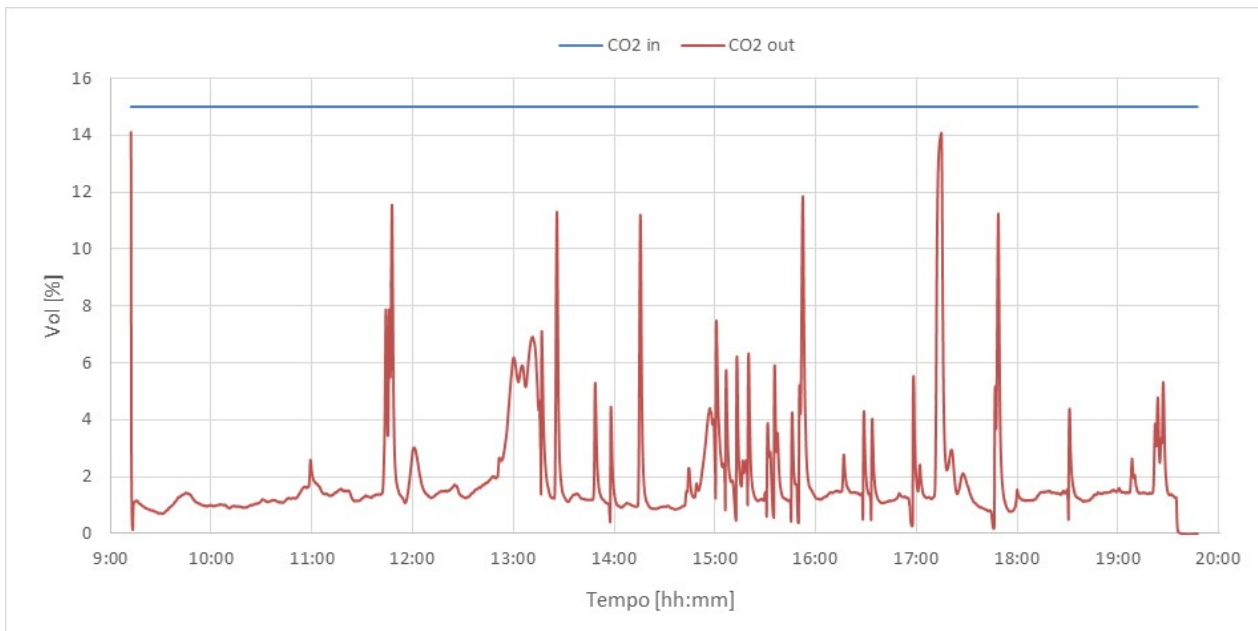


Figura 91. Sezione di cattura: concentrazione di CO₂ (Test del 02/08/2018)

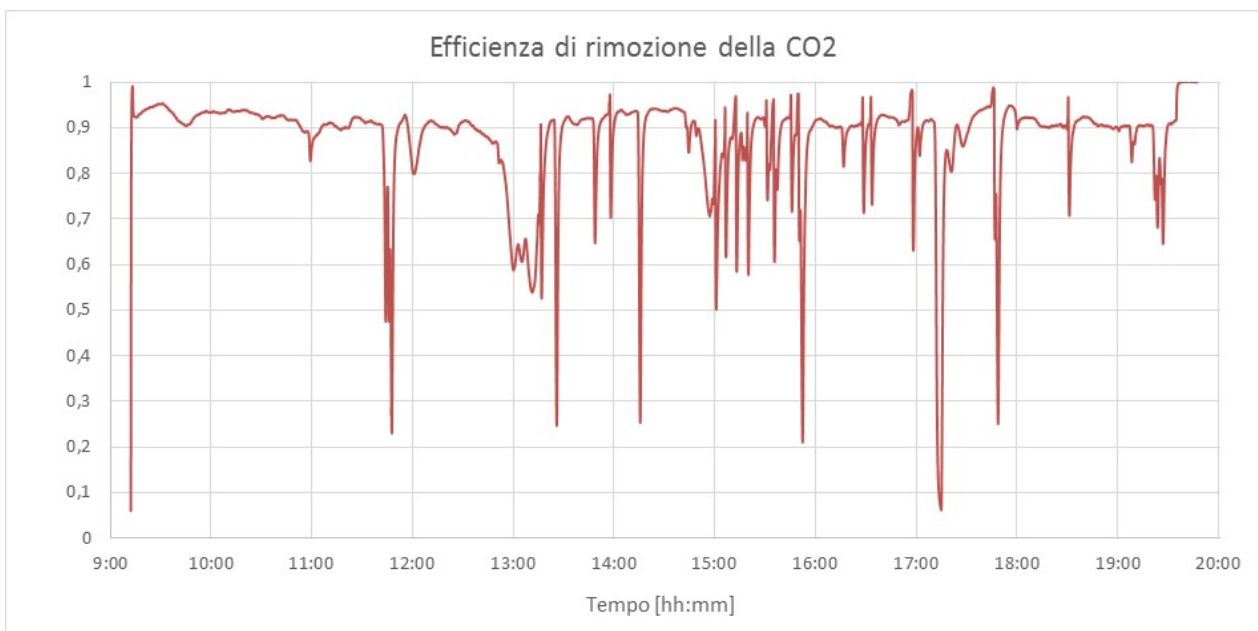


Figura 92. Efficienza di assorbimento della CO₂ (Test del 02/08/2018)

Il grafico in Figura 91 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso al sistema e in uscita dallo stadio di assorbimento; L'efficienza di rimozione, mostrata in Figura 92, ha fatto registrare un valore medio sull'intera durata del test dell'87,3%.

Tabella 46. Efficienza di assorbimento della CO₂ (Test del 02/08/2018)

dalle	alle	durata	m _{gas}	m _{N2}	m _{CO2}	L/G	η
9:10	19:30	10:20	22	17,4	4,6	3,9	0,873

Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle condizioni di processo riportate in Tabella 47.

Tabella 47. Set-point dei principali parametri di processo (02/08/2018)

Set point livello liquido in colonna	120 (mm)
Temperatura set-point ribollitore	113°C
Temperatura preriscaldamento ammina	80°C
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150°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

La portata della corrente gassosa uscente dall'impianto è stata monitorata tramite un misuratore massico posto a valle della valvola di scarico e collegato al FIC 793; durante il test si è riscontrata un'anomalia nelle misure, con il raggiungimento del massimo valore misurabile (5 mc/h), che ha fatto pensare ad un problema di trascinamento di solvente con la CO₂ desorbita, con conseguente bagnamento dello strumento.

In Figura 93 è riportato l'andamento della portata di CO₂ desorbita.

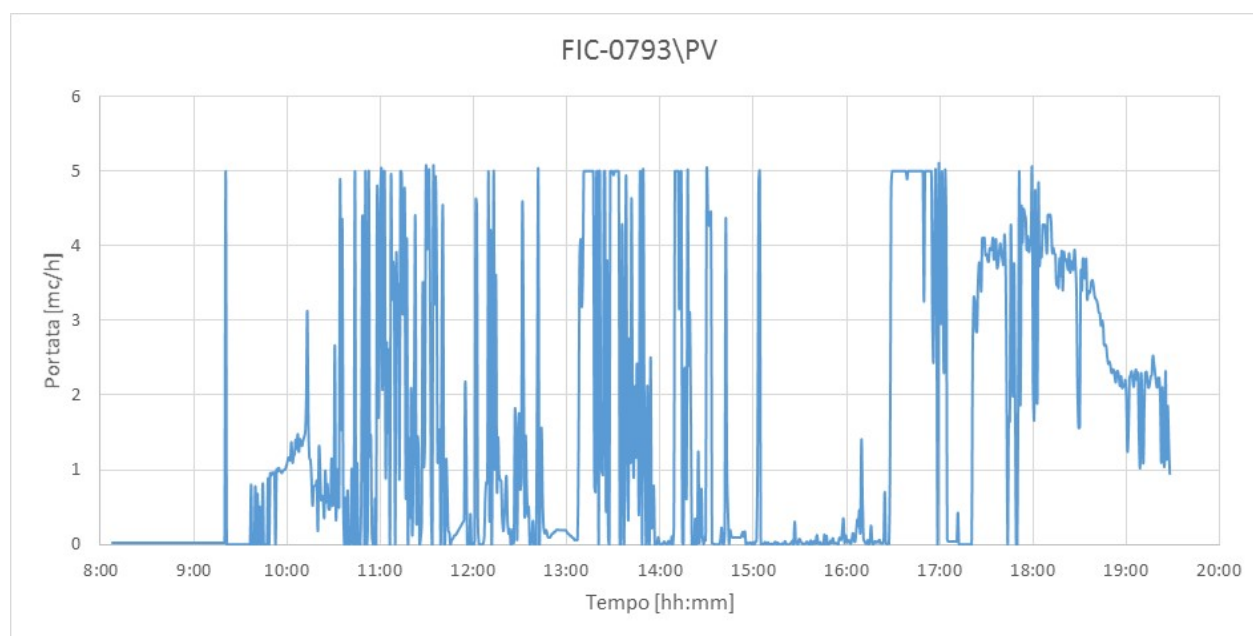


Figura 93. Portata di CO₂ desorbita in uscita dall'impianto di rigenerazione.

Durante il test (ad esclusione dell'intervallo compreso tra le 16,30 e le 17 in cui si è verificata l'anomalia di misurazione) la corrente gassosa desorbita ha fatto rilevare un valore medio di 1,478 Nm³/h. All'interno di questa corrente desorbita non può essere trascurato il contributo in termini di portata del vapore acqueo rilasciato dal reattore. Si è valutato tale quantitativo, ipotizzando le condizioni di equilibrio alla temperatura e pressione vigenti all'uscita in corrispondenza del misuratore. Attraverso l'equazione di Antoine si è stimata la pressione di saturazione dell'acqua:

$$p_{SAT} = e^{\left(A - \frac{B}{(273,15+T)+C}\right)} = 235,39 \text{ mmHg}$$

Dove T è la temperatura a valle della colonna di stripping in prossimità del misuratore (e per la quale si è considerato un valore cautelativo di 70°C), mentre i parametri A = 18,3036, B = 3814,44 e C = -46,13 rappresentano i coefficienti dell'equazione di Antoine per l'acqua.

Il titolo, rapporto tra la massa di vapor d'acqua e di gas secco contenuto nello stesso volume, è dato da

$$x_{SAT} = \frac{p_{SAT} \cdot m_v}{(p - p_{SAT}) \cdot m_g} = 0,187 \frac{kg_{H_2O}}{kg_{CO_2}} = 10,394 \frac{mol_{H_2O}}{kg_{CO_2}} = 232,979 \frac{l_{H_2O}}{kg_{CO_2}} = 0,118 \frac{Nm^3_{H_2O}}{Nm^3_{CO_2}}$$

Dove p è la pressione a valle della colonna di stripping, in corrispondenza del misuratore (assunta pari alla pressione atmosferica) e mv ed mg sono rispettivamente le masse molari di acqua (18 g/mol) e del gas secco, rappresentato dalla CO₂ (44 g/mol).

Sottraendo la portata di acqua dal flusso rilevato dal misuratore si è ottenuta una portata di CO₂ pari a:

$$Q_{CO_2} = 1,322 \frac{Nm^3}{h}$$

che, considerando una densità di 1,9768 kg/Nm³, corrisponde a 2,614 kg/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 94.

Durante tale test sperimentale i consumi elettrici del ribollitore elettrico della colonna di stripping sono stati nell'ordine dei 11,48 kWe mentre quelli del preriscaldamento del solvente si sono attestati a circa 0,43 kWe.

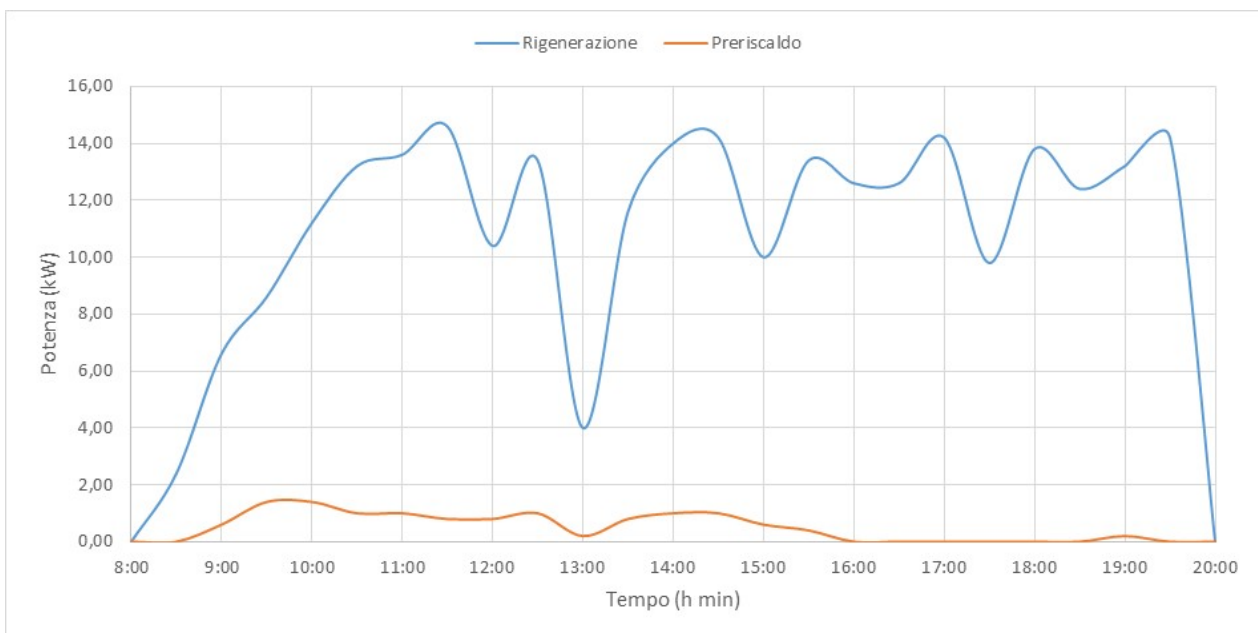


Figura 94. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre-riscaldamento delle ammine (Test del 02/08/2018)

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 48 per l'ammina saturata e nella Tabella 49 per l'ammina rigenerata.

Tabella 48. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (SATURA) (Test del 02/08/2018)

ora	densità ± 1 (kg/m ³)	T $\pm 0,2$ (°C)	viscosità 60 rpm (cP)	pH	moli _{CO2} /moli _{MEA}
09:00	1021,8	27,7	2,50	10,69	
10:00	1061,2	32,7	2,69	9,94	0,318
10:30	1068,1	32,9	2,76	9,91	
11:00	1075,1	35,0	2,86	9,74	0,330
11:30	1078,1	35,3	2,95	9,71	
12:00	1085,4	29,9	3,31	9,74	0,375
12:30	1085,7	35,3	3,32	9,73	
13:00	1091,1	26,3	3,69	9,71	0,422
13:30	1097,2	27,0	3,80	9,53	
14:00	1099,3	27,9	4,17	9,63	0,422
14:30	1096,7	33,3	3,94	9,64	
15:00	1096,7	31,5	4,07	9,71	0,416
15:30	1096,0	31,4	3,94	9,73	
16:00	1094,1	32,7	4,03	9,78	0,397
16:30	1095,8	29,0	4,27	9,84	
17:00	1093,7	31,8	4,02	9,84	0,449
17:30	1094,4	34,2	3,77	9,71	
18:00	1093,0	34,6	3,66	9,67	0,452
18:30	1091,6	36,9	3,75	9,71	
19:00	1091,7	36,1	3,81	9,74	0,439
19:30	1093,1	35,6	3,97	9,75	

Tabella 49. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati (RIGENERATA) (Test del 02/08/2018)

ora	densità ± 1 (kg/m ³)	T $\pm 0,2$ (°C)	viscosità 60 rpm (cP)	pH	moli _{CO2} /moli _{MEA}
09:00	1021,8	27,7	2,50	10,69	
10:00	1023,6	28,5	2,34	10,74	0,065
10:30	1029,7	29,3	2,54	10,63	
11:00	1035,1	29,7	2,59	10,52	0,133
11:30	1036,5	30,5	2,67	10,55	
12:00	1047,8	27,6	2,95	10,42	0,207
12:30	1040,2	31,4	2,76	10,27	
13:00	1065,2	26,2	3,18	10,20	0,294
13:30	1062,1	27,0	3,39	10,24	
14:00	1050,2	28,1	3,41	10,19	0,177
14:30	1047,4	32,4	3,19	10,40	
15:00	1061,4	26,7	3,63	10,35	0,234
15:30	1053,7	28,4	3,54	10,44	
16:00	1050,4	26,0	3,63	10,52	0,185
16:30	1049,3	26,3	3,58	10,57	
17:00	1049,6	26,7	3,52	10,57	0,227
17:30	1052,9	32,5	3,25	10,39	
18:00	1048,3	29,1	3,46	10,51	0,227
18:30	1050,1	27,3	3,55	10,52	
19:00	1050,9	26,2	3,62	10,53	0,233
19:30	1051,7	25,0	3,69	10,55	

Nella Figura 95 si riportano i dati di densità per ammina satura e ammina rigenerata relativi alle misurazioni eseguite con il densimetro portatile da laboratorio DENSITY MATER DMA35.

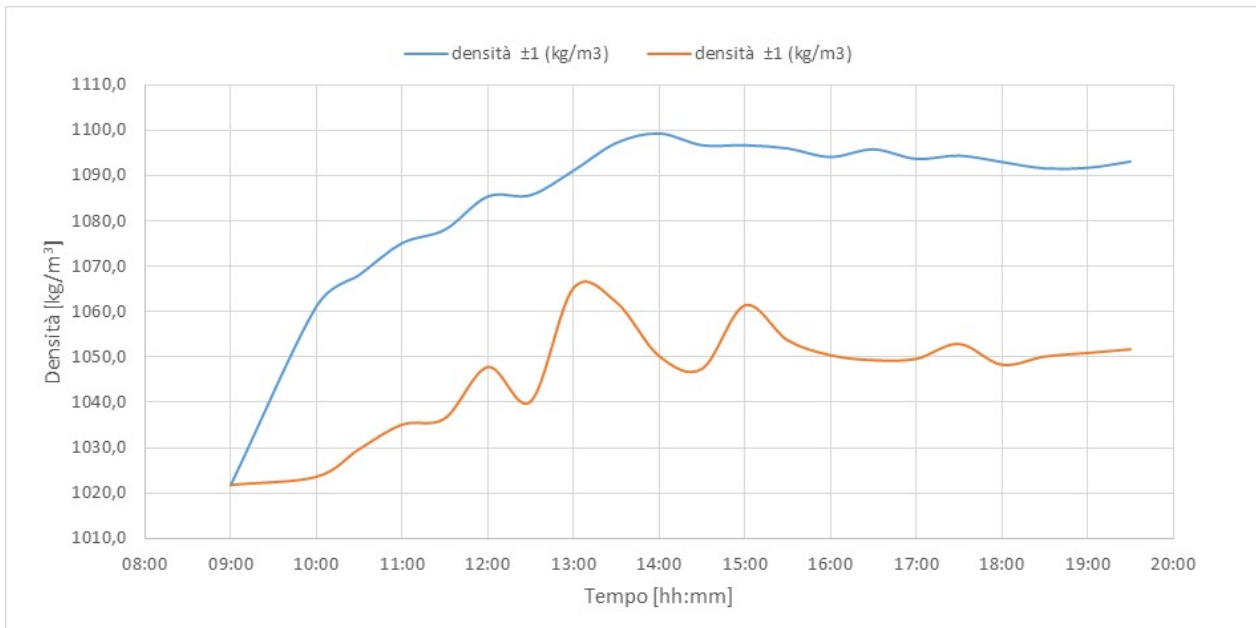


Figura 95. Andamento delle densità, rilevate con DENSITY METER DMA35, durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 02/08/2018)

Nella Figura 96 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.

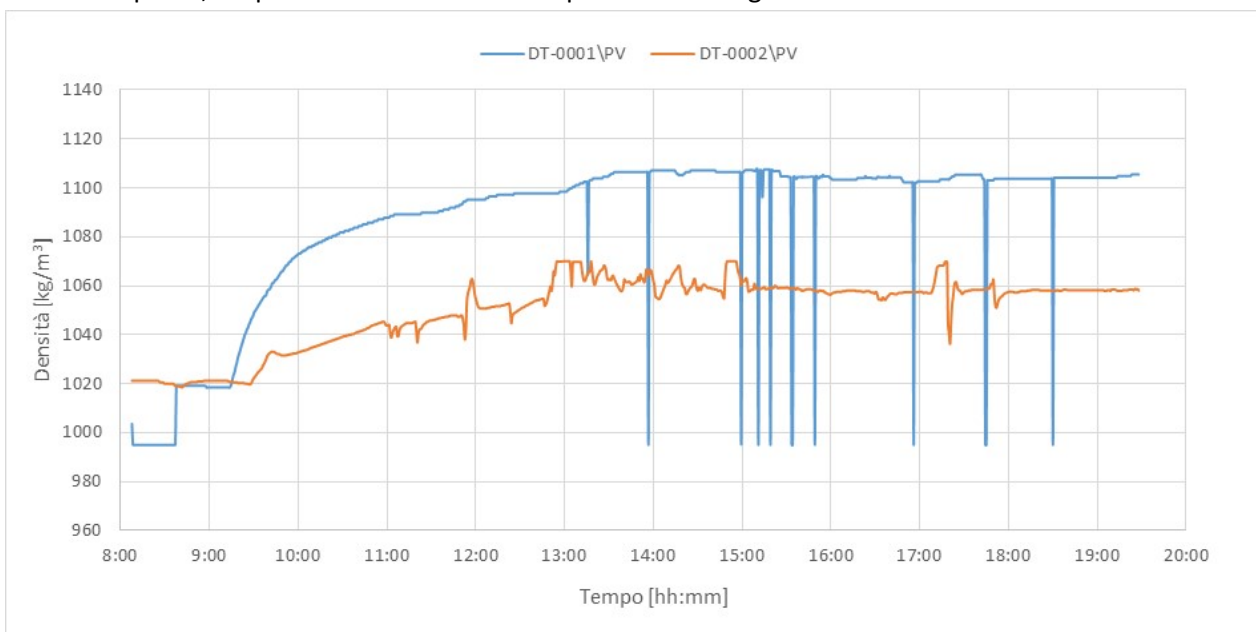


Figura 96. Andamento delle densità durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata rilevata mediante DT001 e DT002 (Test del 02/08/2018)

Nella Figura 97 è riportato l'andamento della viscosità per ammina satura e ammina rigenerata, relativamente alla velocità di l'analisi di 60 RPM.

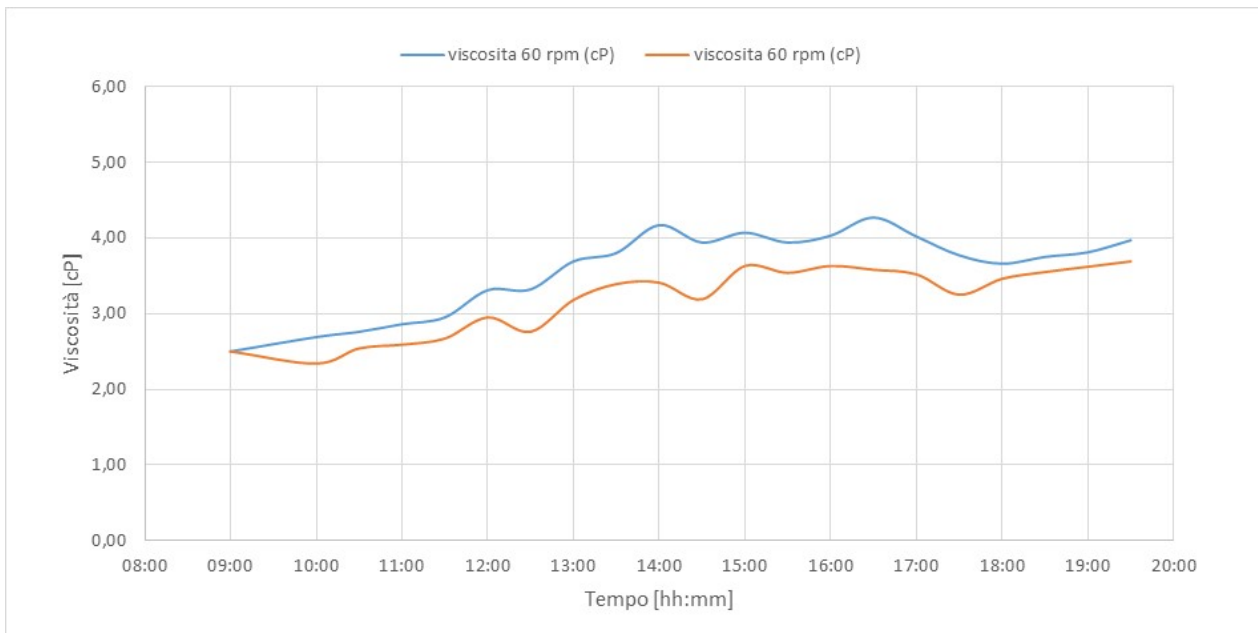


Figura 97. Andamento della viscosità (60 RPM) durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 02/08/2018)

Nella Figura 98 è riportato l'andamento del pH dei campioni di ammina satura e ammina rigenerata.

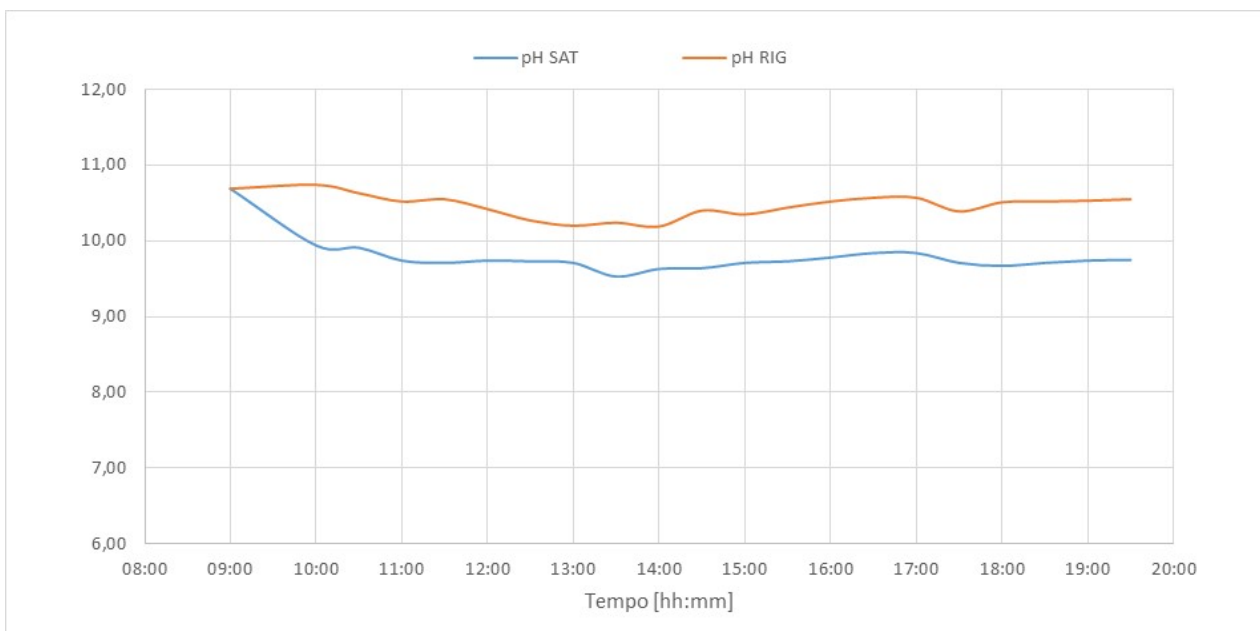


Figura 98. Andamento del pH durante il test per l'ammina esausta e per l'ammina rigenerata (Test del 02/08/2018)

5 Modifiche all'impianto pilota

Nel corso dell'anno l'impianto di assorbimento/rigenerazione ha subito alcune variazioni rispetto alla configurazione originale, atte ad incrementare l'affidabilità delle misurazioni relative alla portata di CO₂ desorbita.

5.1 Modifiche al circuito

Le prove sperimentali hanno permesso di verificare la presenza di importanti trascinalamenti di liquido nel flusso di gas desorbito in uscita dalla colonna, con importanti ripercussioni sull'affidabilità della strumentazione di misura posta a valle.

Ai fini di una precisa misurazione del gas desorbito dal processo di rigenerazione dei solventi, a valle della colonna di stripping è attualmente montato un misuratore Bronkhorst® modello IN-FLOW F-112AI Mass Flow Meters. Tale strumento consente una misurazione precisa fino ad un valore 5 Nm³/h di CO₂.

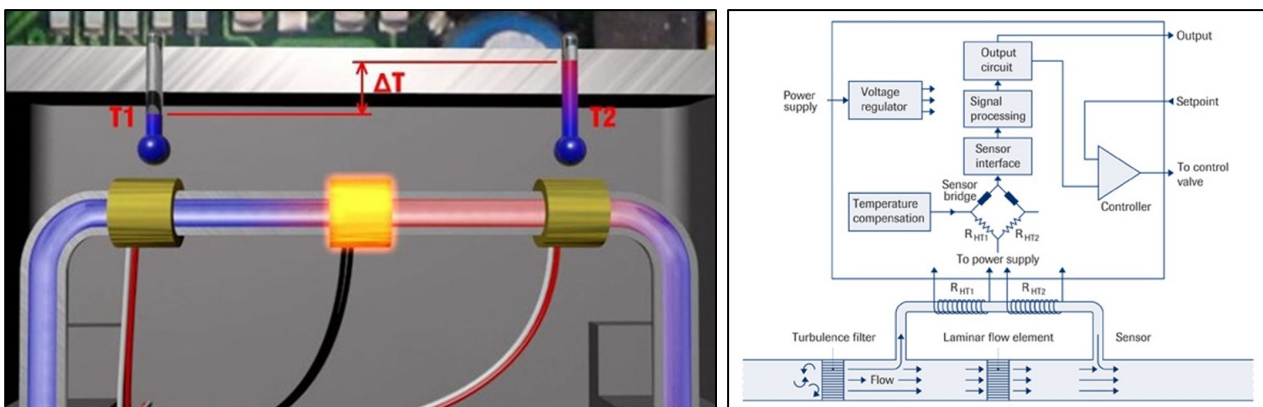


Figura 99. Sensore capillare e schema di funzionamento del misuratore (immagini da www.bronkhorst.com)

Questo tipo di misuratori sfrutta il calore di conduzione dei fluidi per determinare il flusso di massa. In particolare questo strumento si basa sul principio del bypass, che prevede che solo una parte della corrente gassosa fluisca attraverso il sensore capillare (come mostrato in Figura 99). La divisione proporzionale della corrente gassosa è garantita da uno *splitter* di flusso a resistenza montato sul canale principale. Questo elemento (*laminar flow element*) consiste in una pila di dischi in acciaio inossidabile, nei quali sono incisi dei canali di flusso di caratteristiche simili al sensore capillare.

La corrente di gas attraverso il sensore è riscaldata attraverso una coppia di riscaldatori (RHT1 e RHT2), mentre la temperatura del capillare viene misurata in due punti (T1 e T2). In assenza di flusso, il differenziale di temperatura tra i due punti è nullo. Quando il flusso aumenta, il calore viene assorbito dal fluido e si rileva una diminuzione di temperatura al primo punto (T1). Allo stesso tempo la temperatura al secondo punto di misurazione (T2) subisce un incremento per via del calore trasferito dal fluido. Un aumento del flusso comporterà un differenziale di temperatura maggiore, direttamente proporzionale alla portata massica.

Considerata la tecnologia su cui si basa il funzionamento dello strumento è necessario, al fine di garantire l'affidabilità delle misure, impedire che assieme alla corrente gassosa venga trascinato all'interno del sensore del liquido. Questo caso si è verificato più volte durante la campagna sperimentale, facendo rilevare un'anomalia nella misurazione della portata ed impedendo l'acquisizione di un dato importante per lo studio. L'elevata evaporazione dell'acqua all'interno della colonna di stripping alle temperature di funzionamento, comporta il suo trasporto al misuratore assieme alla corrente di CO₂. Il raffreddamento graduale di tale flusso comporta fenomeni di condensazione del vapore in prossimità del dispositivo, causando l'ingresso di gocce di liquido all'interno dello stesso. L'elevata capacità termica del liquido influisce quindi negativamente sul metodo di misurazione della portata basato sul trasferimento di calore tra fluido e sensore, andando a far registrare differenziali di temperatura elevati e portate massime in qualunque condizione di flusso, come visualizzato in Figura 100.

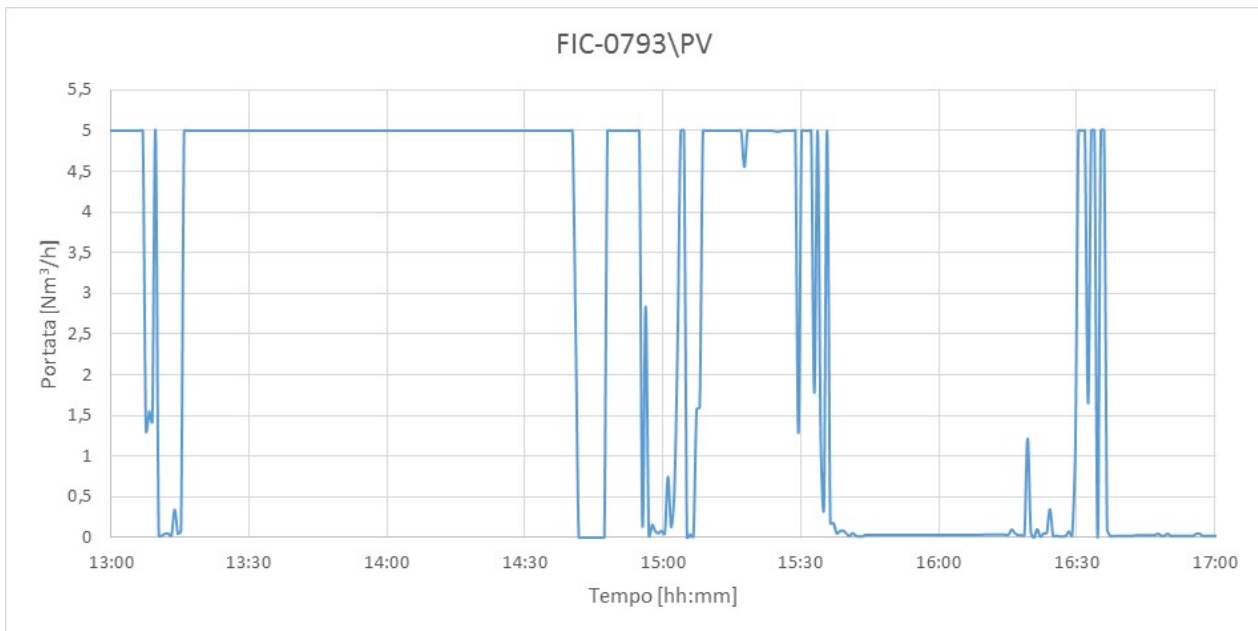


Figura 100. Anomalia di misurazione della portata desorbita dalla colonna di stripping

Si è dunque proceduto a realizzare una modifica sul circuito del gas. Da un lato si è potenziato il sistema di raffreddamento in modo da raffreddare la corrente gassosa e condensare i vapori prima del loro ingresso nello strumento. Lo scambiatore di calore preesistente, del tipo a piastre e mantello, montato sulla testa della colonna è stato dunque affiancato da uno scambiatore di calore a doppio tubo, uno scambiatore a superficie costituito da due tubi coassiali ciascuno dei quali dotato di due bocchelli per l'ingresso e l'uscita dei fluidi. Il trasferimento di calore tra il gas e l'acqua di rete, utilizzata per il raffreddamento, avviene attraverso la parete tubolare che li separa.



Figura 101. Scambiatore di calore a doppio tubo e polmone di separazione liquido.

Inoltre è stata realizzata una sezione di separazione del liquido dalla corrente gassosa, costituita da un polmone in acciaio con un demister a piatte forate e sistema di accumulo ed estrazione del condensato dal fondo.

6 Conclusioni

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

Ai fini della valutazione dell'efficienza di assorbimento della CO₂ e delle prestazioni dei singoli componenti delle sezioni di cattura dell'anidride carbonica e di rigenerazione delle ammine esauste, sono stati effettuati complessivamente 9 test sperimentali.

Le prestazioni della sezione di assorbimento al variare dei corpi di riempimento sono state valutate attraverso 5 test sperimentali sulla separazione della CO₂ in post-combustione. Per questi è stata utilizzata una miscela di gas da bombole e una soluzione acquosa di monoetanolamina (MEA) 4M e 2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP) 1M.

Di questi test in particolare, sono state effettuate:

- n.1 prove con l'utilizzo di selle di Berl ceramiche da 6 mm;
- n.2 prove con anelli Raschig da 10 mm in acciaio AISI304;
- n.2 prove con anelli Pall da 10 mm in acciaio AISI304.

I test sono stati effettuati variando le portate di gas in ingresso e di solvente, verificando le prestazioni del sistema per diversi valori del rapporto L/G e per diverse condizioni di funzionamento.

In Figura 102 è riportato il confronto tra i test più rappresentativi effettuati con differenti corpi di riempimento, nel funzionamento con rapporto L/G pari a 3,9 e con portata di ricircolo del solvente pari a 85 kg/h. Isolando gli intervalli di prova maggiormente significativi per ognuna delle diverse configurazioni, appare evidente come il riempimento basato su selle di Berl si sia dimostrato il più performante dal punto di vista dell'efficienza di assorbimento.

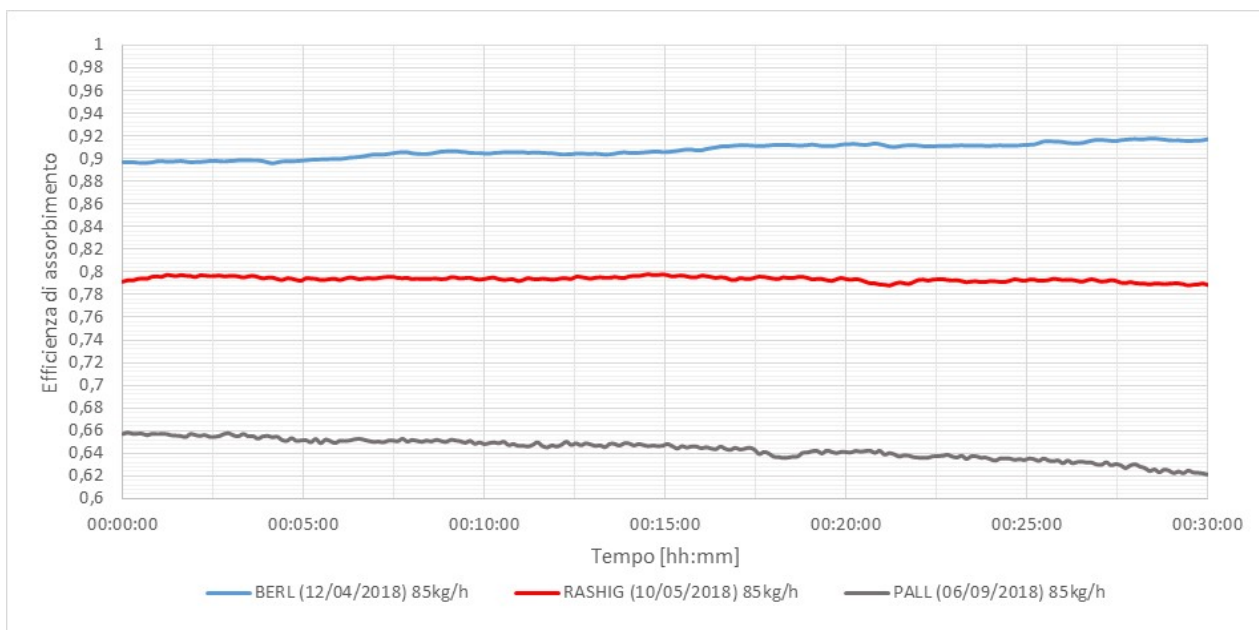


Figura 102. Efficienza di cattura nei test effettuati con diversi corpi di riempimento (MEA 4M – AMP 1M)

Tale risultato trova giustificazione nelle caratteristiche geometriche dell'elemento di riempimento: le selle di Berl presentano un grado di vuoto inferiore rispetto agli anelli Raschig e Pall e dunque una superficie totale di scambio di materia maggiore. Le selle inoltre presentano solamente superficie esterna, a differenza degli

anelli che possiedono anche una superficie interna, spesso poco bagnata o contenente sacche di liquido non rinnovato.

Le variazioni della portata di gas in ingresso e di solvente, effettuate a parità di L/G, hanno fatto rilevare un incremento dell'efficienza proporzionale alla riduzione delle stesse portate.

In Figura 103 è riportato il confronto tra le efficienze di assorbimento della CO₂ rilevate durante il test del 12 aprile 2018, effettuato con riempimento di selle di Berl ceramiche da 6 mm, per differenti valori delle portate di solvente (miscela MEA 4M – AMP 1M, L/G = 3,9); dal grafico, costruito isolando gli intervalli di prova più rappresentativi, è possibile osservare come, a parità di valore del rapporto L/G, l'efficienza di cattura sia superiore per portate di ricircolo solvente e di gas in ingresso inferiori. In particolare, in tale configurazione è stato possibile registrare il massimo valore di efficienza impostando la portata di ricircolo del solvente a 42,5 kg/h, pari quindi al 50% del suo valore massimo.

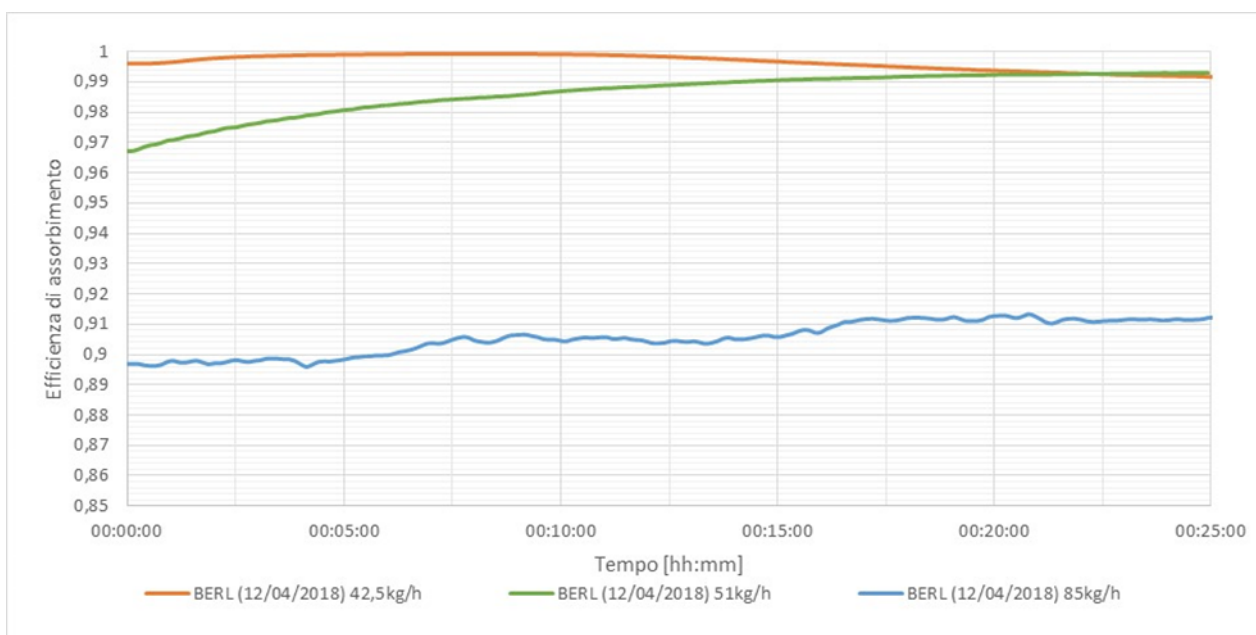


Figura 103. Efficienza di assorbimento nei test effettuati con selle di Berl con diverse portate (L/G=3,9)

Questo comportamento è imputabile alla riduzione delle sacche di liquido all'interno del riempimento, a seguito del minor quantitativo di solvente in circolo, con un conseguente aumento delle vie di passaggio per la corrente gassosa e miglioramento dello scambio di materia.

L'incremento del rapporto L/G durante i test ha regolarmente fatto registrare un aumento dell'efficienza fino a valori superiori al 90%, grazie al maggiore apporto di liquido assorbente rispetto al gas in ingresso. Questo è visibile in Figura 104, in Figura 105 ed in Figura 106 dove sono rappresentate le efficienze medie relative alla cattura di CO₂, rilevate nei test più rappresentativi, effettuati con i differenti riempimenti, per diversi valori di portata e di L/G.

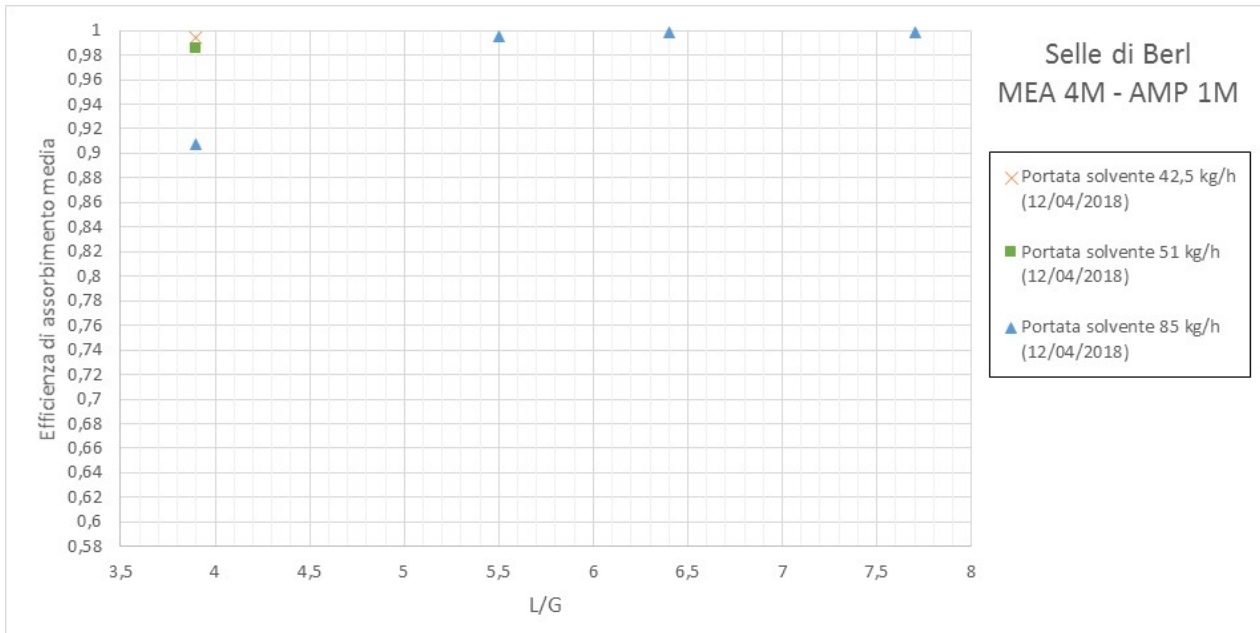


Figura 104- Efficienza di assorbimento media nel test del 12/04/2018 effettuato con selle di Berle, per diversi valori di portata ed L/G

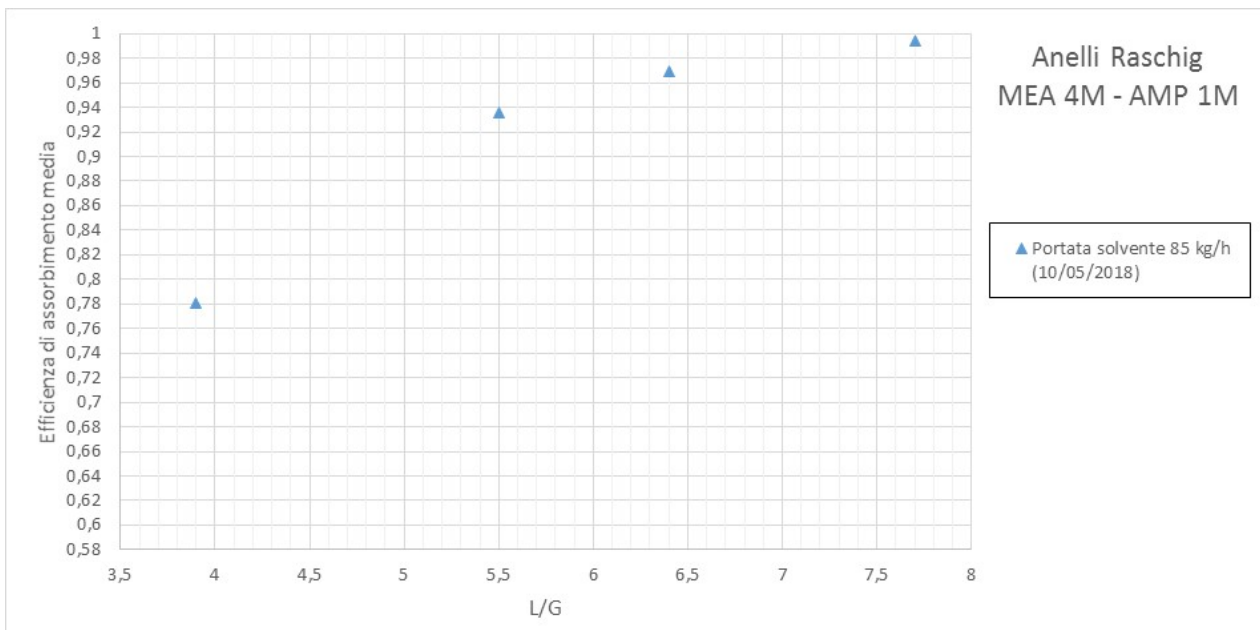


Figura 105 - Efficienza di assorbimento media nel test del 10/05/2018 effettuata con anelli Raschig, per diversi valori di L/G

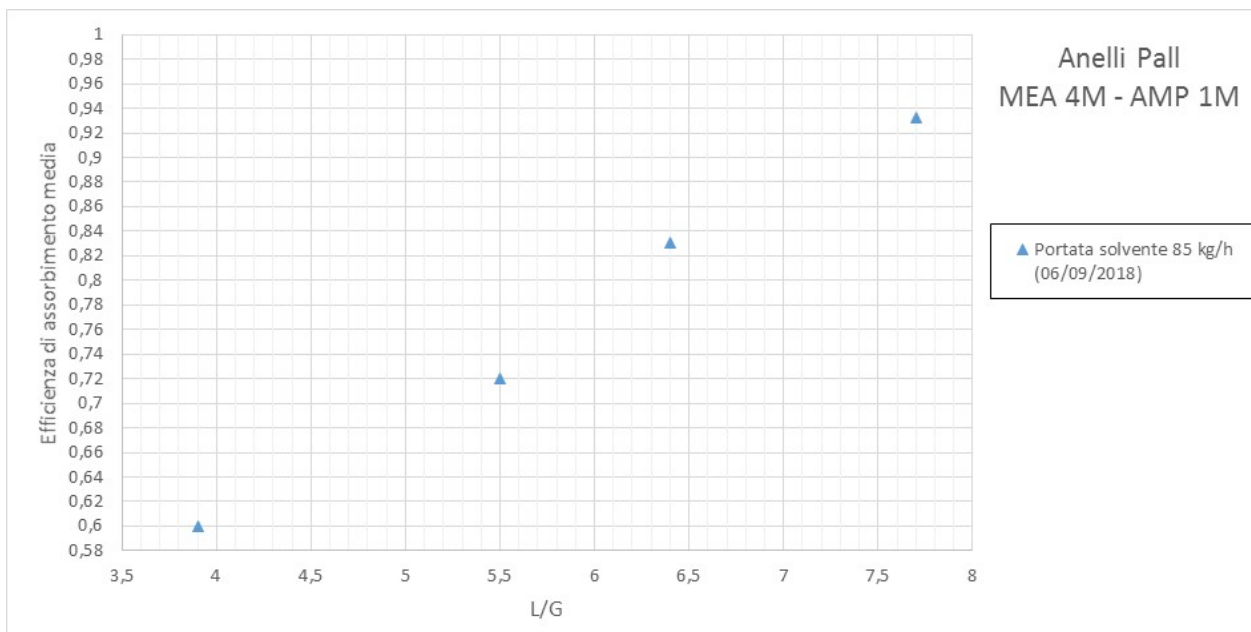


Figura 106 - Efficienza di assorbimento media nel test del 10/05/2018 effettuata con anelli Pall, per diversi valori di L/G

La valutazione delle prestazioni del sistema al variare della soluzione utilizzata è stata realizzata attraverso quattro ulteriori test effettuati con l'utilizzo di soluzioni differenti:

- n.1 test con dietanolammina (DEA) 5M;
- n.1 test con monoetanolammina (MEA) 5M;
- n.2 test con miscela MEA 2,5M e AMP 2,5M.

Il confronto dei risultati di queste prove con i dati rilevati in test analoghi, ha permesso di verificare:

- le inferiori prestazioni del sistema con miscela di monoetanolammina 2,5M e 2-ammino-2-metil-1-propanolo 2,5, rispetto all'utilizzo di miscela di MEA 4M e AMP 1M;
- le inferiori prestazioni del sistema con riempimenti costituiti da anelli Pall e da anelli Raschig rispetto alle prove effettuate con identico solvente e riempimento di selle di Berl.

Le prove sperimentali hanno evidenziato la presenza di importanti trascinamenti di liquido nel flusso di gas desorbito e in uscita dalla colonna di rigenerazione, con negative ripercussioni sull'affidabilità della strumentazione di misura posta a valle. Per far fronte a questo problema si è reso necessario apportare alcune modifiche impiantistiche riguardanti:

- la realizzazione di un nuovo scambiatore di calore sulla tubazione di uscita del gas, al fine di migliorare il raffreddamento della linea ed il processo di condensazione dei vapori;
- la realizzazione di un polmone per la separazione e la raccolta delle condense trascinate dalla corrente gassosa.

Le modifiche effettuate hanno mostrato un'accresciuta affidabilità delle misurazioni della portata del gas desorbito. Tuttavia, il rilevamento di trascinamento di liquido in particolari condizioni di funzionamento fa ritenere ancora insufficiente il raffreddamento. Pertanto si ritiene opportuno, per le prossime campagne sperimentali, l'implementazione di un chiller al fine di perseguire una migliore termoregolazione del processo.

I consumi energetici connessi con l'uso delle tecnologie di assorbimento della CO₂ e di rigenerazione dei solventi, limitano di fatto l'uso su scala industriale delle stesse. I risultati dei test, relativamente ai consumi specifici di energia, confermano questa problematica.

Questi presupposti invitano a indagare su nuovi sistemi assorbenti che, minimizzando i consumi energetici, contribuiscano ad offrire un'alternativa per la diffusione delle tecnologie CCS. Un'ipotesi promettente è stata individuata nell'utilizzo di soluzioni non acquose come liquido assorbente. I vantaggi della sostituzione dell'acqua con un solvente organico risiedono nella compatibilità con gli impianti preesistenti, nella minore capacità termica e nella minore entalpia di evaporazione del solvente rispetto all'acqua. La scelta degli opportuni solventi consentirà un abbassamento della temperatura di rigenerazione rispetto alle soluzioni acquose [7] con un minor rischio di decomposizione termica delle ammine e di corrosione degli impianti e notevoli risparmi dal punto di vista energetico.

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.
7. F. Barzagli et al. (2013). *Indagini sperimentali sulla cattura di CO₂ con nuovi metodi a basso consumo energetico*. ENEA, Report Ricerca di Sistema Elettrico, Settembre 2013

8 Abbreviazioni ed acronimi

- WGS: Water-Gas Shift conversion
- PSA: Pressure Swing Adsorption)
- TSA: Temperature Swing Adsorption
- MEA: Monoetanolammina
- MDEA: Metildietanolammina
- DEA: Dietanolammina
- CCS: Carbon Capture and Storage
- AMP: 2-ammino-2-metil-1-propanolo