



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

## Sperimentazione della rigenerazione dei solventi a base di ammine

*G.Cali, M.Caboni, F.Ferrara, F.Tedde, C.Frau, E.Loria*



Report RdS/2012/188

SPERIMENTAZIONE DELLA RIGENERAZIONE DEI SOLVENTI A BASE DI AMMINE

G.Cali, M.Caboni, F.Ferrara, F.Tedde, C.Frau, E.Loria

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: 2.2 – Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili, la cattura ed il sequestro della CO<sub>2</sub>

Responsabile del Progetto: Ing. Stefano Giammartini, ENEA

## Indice

<b>Sommario</b> .....	<b>4</b>
<b>1. Introduzione</b> .....	<b>5</b>
<b>2. La sezione di rigenerazione delle ammine</b> .....	<b>6</b>
2.1 Sistema di rigenerazione dei solventi a base di ammine .....	6
2.2 Sistemi di assorbimento anidride carbonica collegati al sistema di rigenerazione ammine .....	8
Separazione dell’anidride carbonica nella linea a caldo .....	8
Separazione dell’anidride carbonica nella colonna a riempimento.....	10
2.3 Sistema di campionamento e analisi.....	11
2.5 Modifiche impiantistiche apportate al sistema di rigenerazione dei solventi a base di ammine.....	13
<b>3. Obiettivi della sperimentazione</b> .....	<b>15</b>
3.1 Programmazione e obiettivi delle singole prove .....	15
<b>4. Organizzazione della campagna sperimentale</b> .....	<b>16</b>
<b>5. Procedure operative</b> .....	<b>17</b>
<b>6. Analisi del processo di rigenerazione delle ammine</b> .....	<b>18</b>
6.1 Analisi dei risultati della rigenerazione di solventi a base di ammine con l'utilizzo della sola unità di rigenerazione .....	18
6.2 Analisi dei risultati della rigenerazione di solventi a base di ammine in ciclo continuo con l'unità di assorbimento con gas da bombole .....	21
6.3 Analisi dei risultati della rigenerazione di solventi a base di ammine in ciclo continuo con l'unità di assorbimento con syngas.....	23
<b>7. Conclusioni</b> .....	<b>25</b>
Pressione di esercizio della colonna di rigenerazione.....	25
Portata di CO <sub>2</sub> uscente dalla colonna di rigenerazione .....	25
Portata di ammina rigenerata.....	25
Energia consumata/kg di CO <sub>2</sub> desorbita dall'ammina rigenerata.....	25

## Sommario

Lo scopo del presente documento è analizzare e descrivere i test sperimentali svolti sull'unità di rigenerazione dei solventi a base di ammine dell'impianto Pilota. Tale sezione di impianto è stata installata e collaudata nell'agosto del 2011, gli obiettivi della campagna sperimentale dell'ultimo anno sono stati i seguenti:

- mettere a punto tramite una procedura ed ottimizzare il funzionamento della singola unità di rigenerazione
- valutare il funzionamento dell'unità di rigenerazione in ciclo continuo con l'unità di separazione della CO<sub>2</sub> che utilizzi sia gas da bombole con composizione simile a fumi di combustione sia syngas prodotto dal gassificatore
- valutare ed ottimizzare i principali parametri di processo.

Al fine di eseguire i test sperimentali per raggiungere gli obiettivi sopra descritti è stato modificato il sistema di circolazione delle ammine sull'unità di separazione della CO<sub>2</sub> ed è stato messo in collegamento con l'unità di rigenerazione. Tale modifica ha permesso di effettuare dei test sperimentali sul ciclo assorbimento/rigenerazione con un funzionamento simile agli impianti di scala industriale.

La campagna sperimentale ha permesso di raggiungere gli obiettivi sopra citati ed in particolare è stato possibile ottimizzare e studiare i seguenti parametri di processo: la pressione di funzionamento dell'unità di rigenerazione, la portata di CO<sub>2</sub> desorbita dall'ammina rigenerata, la portata di ammina rigenerata. In particolare la portata di ammina rigenerata è stata incrementata rispetto alla potenzialità iniziale dell'impianto attraverso l'introduzione di un sistema di preriscaldamento sull'ammina da rigenerare in ingresso all'unità di rigenerazione. Tale portata potrà essere incrementata ulteriormente, se necessario, con la modifica delle pompe di carico e scarico dell'ammina nell'unità di rigenerazione.

I test sperimentali svolti non hanno permesso di studiare ed ottimizzare altri due parametri molto importanti per il processo di rigenerazione delle ammine: l'energia consumata/kg di CO<sub>2</sub> desorbita dall'ammina rigenerata, il decadimento delle prestazioni dell'ammina nel tempo. Per il primo parametro sarà necessario dotare i sistemi di riscaldamento dell'ammina di contatori per registrare l'energia consumata e sarà necessario minimizzare tutte le possibili dispersioni termiche.

Per il secondo parametro è necessario aumentare i cicli di assorbimento e rigenerazione svolti dalla stessa ammina svolgendo un elevato numero di ore di sperimentazione.

## 1. Introduzione

Le campagne sperimentali svolte sull'impianto pilota della piattaforma Sotacarbo nel corso delle precedenti annualità, hanno consentito di mettere a punto le apparecchiature, le procedure sperimentali e di approfondire la conoscenza dei diversi processi. Rimane la necessità di proseguire l'ottimizzazione con sperimentazioni volte a integrare gli aspetti operativi delle varie sezioni, garantire l'accuratezza delle misure effettuate e approfondire le conoscenze relative alle sezioni di recente acquisizione.

Una di queste sezioni è l'unità di rigenerazione termica di solventi a base amminica, che è stata installata presso la piattaforma pilota Sotacarbo nell'agosto 2011 e testata nel corso della campagna sperimentale oggetto del presente progetto di ricerca. Tale sezione, costituita principalmente da una colonna di desorbimento, consente la rigenerazione delle soluzioni a base di ammine, normalmente utilizzate per eseguire il processo di assorbimento chimico della CO<sub>2</sub>. In particolare, la monoetanolamina (MEA) è al momento il solvente più efficace per la separazione di CO<sub>2</sub> perché presenta efficienza di rimozione elevata e basso costo. Il processo si basa sul principio della separazione per assorbimento chimico selettivo, in cui la MEA presente in soluzione acquosa reagisce con la CO<sub>2</sub> per formare un composto stabile, il carbammato, secondo la seguente reazione esotermica reversibile:



dove la MEA è indicata con RNH<sub>2</sub>, il carbammato è indicato con RNHCOO<sup>-</sup>, ed il radicale R corrisponde al gruppo -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH. La reversibilità della reazione, consente l'impiego ripetuto in ciclo chiuso della soluzione nelle fasi di separazione della CO<sub>2</sub> e di rigenerazione della soluzione stessa. La reazione diretta è favorita dalle basse temperature (20-50°C), mentre la reazione inversa è favorita da temperature superiori (120-150°C) e richiede un elevato apporto energetico. La nuova sezione consente quindi di approfondire lo studio dell'aspetto più critico di questa tecnologia: la rigenerazione termica del solvente caratterizzata da elevati consumi energetici che compromettono seriamente l'efficienza complessiva dell'impianto.

Le sperimentazioni sul sistema di rigenerazione sono state condotte in tre differenti modalità:

- sulla singola sezione di rigenerazione
- in continuo con la sezione di separazione CO<sub>2</sub> che ha trattato un gas da bombole che simulava il gas di un combustore,
- in continuo con con la sezione di separazione della CO<sub>2</sub> che ha trattato il syngas prodotto dal gassificatore.

In tutte le tipologie di prove è stata trattata MEA 5M. Una descrizione dettagliata delle varie sezioni in cui è eseguita la separazione della CO<sub>2</sub> è riportata nel documento "Sperimentazione dei processi di cattura della CO<sub>2</sub> con ammine (Ferrara et al., 2012)", elaborato nell'ambito dello stesso progetto di ricerca.

## 2. La sezione di rigenerazione delle ammine

L'unità di rigenerazione termica di solventi a base amminica, è stata installata presso la piattaforma pilota Sotacarbo al fine di effettuare la rigenerazione delle soluzioni esauste utilizzate durante i test sperimentali effettuati sull'impianto pilota.

La sua installazione ha permesso di conseguire un duplice scopo, quello di consentire lo studio del processo di rigenerazione delle ammine e quello di abbattere i costi delle prove di separazione della CO<sub>2</sub>, determinati dall'acquisto di soluzioni assorbenti e dallo smaltimento delle stesse. L'unità di rigenerazione delle ammine è in grado di rigenerare in continuo e in batch le soluzioni amminiche provenienti dalle varie sezioni di abbattimento della CO<sub>2</sub>.

### 2.1 Sistema di rigenerazione dei solventi a base di ammine

L'unità è stata concepita per effettuare la rigenerazione in modalità continua (ma consente anche il funzionamento in batch) di una soluzione di ammine carica di CO<sub>2</sub> tramite una colonna di stripping che utilizza, come desorbente, la soluzione da rigenerare. In figura 2.1 si riporta lo schema semplificato del sistema di rigenerazione.

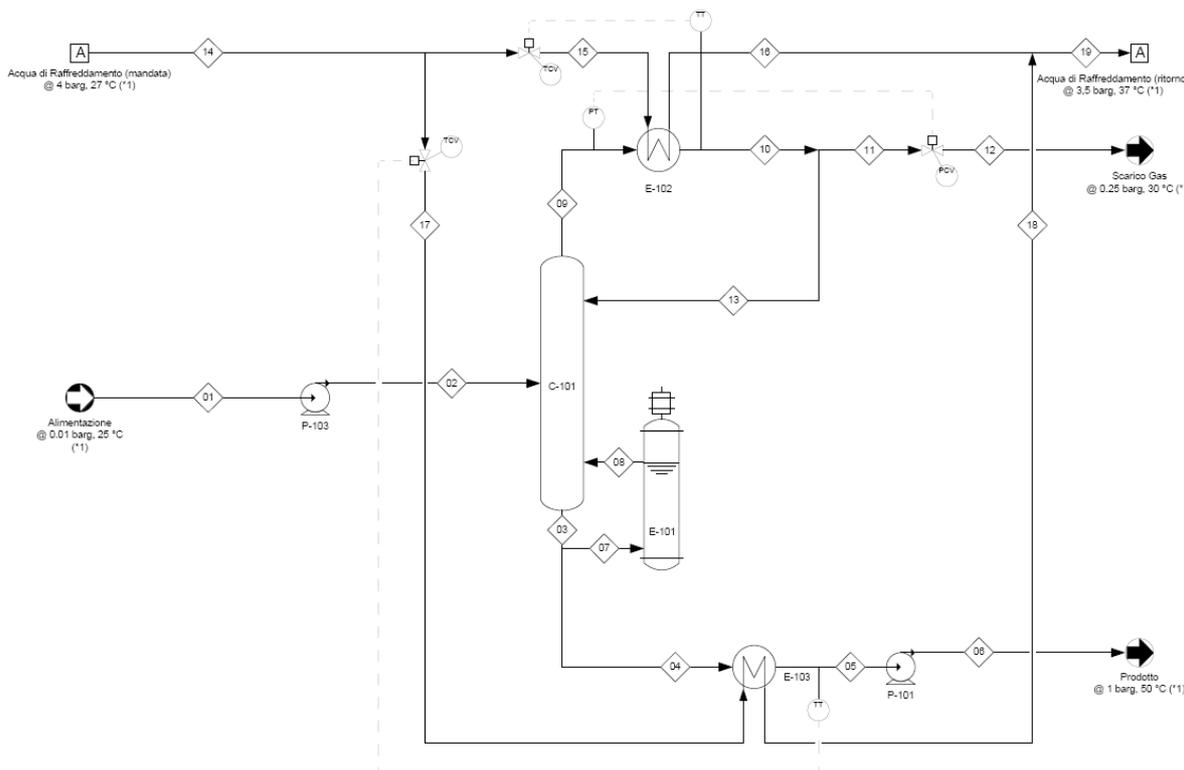


Figura 2.1. Sistema di rigenerazione

La soluzione di ammina carica di CO<sub>2</sub>, dopo esser stata parzialmente vaporizzata da un ribollitore, viene re-immessa nella colonna stessa mentre la soluzione da trattare proveniente da un serbatoio di accumulo, viene inviata alla colonna tramite una pompa (P-103) di tipo alternativo a pistone (pressione massima pari a 0,6 barg).

La colonna di stripping, realizzata in AISI 316, ha un'altezza pari a 4000 mm ed un diametro esterno di 168 mm. È dotata, al suo interno, di un riempimento, la cui altezza totale è pari a 1200 mm, composto da anelli realizzati in AISI 316. Tale riempimento ha lo scopo di massimizzare la superficie di contatto tra le due fasi (liquido e gas) favorendo la separazione della CO<sub>2</sub> disciolta e riducendo al minimo le perdite di carico per la corrente gassosa che sale.

Sul fondo della colonna è posizionato, in modo opportuno, il ribollitore elettrico (E-101) costituito da un riscaldatore a resistenza di tipo corazzato la cui potenza è pari 14,5 kW e che fornisce alla colonna il calore necessario per il suo funzionamento. La pompa P-101, analoga alla pompa di alimentazione (P-103), invia, la soluzione rigenerata ad un secondo serbatoio di accumulo.

In testa alla colonna è collocato il condensatore a piastre (E-102), realizzato in AISI 316, che ha la funzione di condensare i vapori della soluzione presenti nel gas in uscita dalla parte alta della colonna (stream 7). Tali vapori, una volta condensati, vengono raccolti in una guardia idraulica ed 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 CO<sub>2</sub> e vapor d'acqua, viene scaricato attraverso la valvola di controllo della pressione posta in testa alla colonna.

Il condensatore utilizza acqua tecnica per il raffreddamento 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.

Il quadro di controllo dell'unità è stato progettato per condurre in modalità manuale i transitori di start-up e shut-down della colonna; richiede quindi l'intervento dell'operatore per le sequenze di azionamento ed accetta il set-point della pressione di scarico del gas desorbito, il set-point della temperatura del ribollitore e, quando le condizioni di operazione lo consentono, il set-point della portata di riflusso in testa alla colonna. Le variabili di controllo e le temperature principali sono visualizzabili a pannello ed in sala controllo, tramite il SRC della Piattaforma Pilota Sotacarbo. Tutti i loop di controllo possono essere comandati, impostati e monitorati sul quadro attraverso i diversi moduli di controllo, interruttori, pulsanti e spie luminose poste su di esso. Gli allarmi di malfunzionamento sono visualizzati tramite apposite spie applicate sul quadro.

L'impianto è dotato di opportuni strumenti e componenti di sicurezza che permettono di identificare condizioni anomale di funzionamento.

Si riporta di seguito uno schema riassuntivo degli allarmi e del tipo di intervento previsto per ciascun allarme:

Tabella 2.1. Allarmi e blocchi del sistema di controllo

Descrizione	Intervento	Richiesta reset
Basso livello in colonna	Solo allarme	NO
Alto livello in colonna	Solo allarme	NO
Bassissimo livello in colonna	Blocco P-101 e E-101	SI
Altissimo livello in colonna	Blocco P-103	NO ma necessario riavvio manuale
Alta temperatura ribollitore	Solo allarme	NO
Altissima temperatura ribollitore	Blocco P-101 e E-101	SI
Alta temperatura ingresso P-103	Solo allarme	NO
Altissima temperatura ingresso P-103	Blocco P-101 e E-101	SI
Guardia idraulica scarica	Blocco P-101, E-101 e P-103	SI
Alta temperatura in colonna	Solo allarme	NO

## 2.2 Sistemi di assorbimento anidride carbonica collegati al sistema di rigenerazione ammine

L'impianto pilota Sotacarbo, con cui è stato integrato il sistema di rigenerazione precedentemente descritto, comprende una sezione di gassificazione e due differenti linee di trattamento del syngas, una dedicata alla produzione di energia elettrica e l'altra al trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno.

La sezione di gassificazione è costituita principalmente da un reattore di gassificazione a letto fisso up-draft, equipaggiato con una serie di apparecchiature ausiliarie per lo svolgimento delle varie funzioni a supporto della gassificazione, quali la produzione e l'immissione degli agenti gassificanti (aria e vapore), il caricamento del combustibile e il controllo dei parametri di processo.

Il syngas grezzo prodotto dal gassificatore viene depurato preliminarmente in un sistema composto da tre differenti colonne disposte in serie, uno scrubber, un primo stadio di desolforazione a freddo ed un precipitatore elettrostatico ad umido.

Nella torre di lavaggio (scrubber) avviene il raffreddamento del syngas e la prima, rimozione di polveri e del tar in esso presenti. Il primo stadio di desolforazione a freddo, impiegante generalmente una soluzione acquosa di soda, opera una grossolana separazione di H<sub>2</sub>S e COS consentendo l'impiego di combustibili con un elevato contenuto di zolfo; in base al pH della soluzione impiegata, può essere rimossa una certa quantità di anidride carbonica. Infine il precipitatore elettrostatico opera la rimozione delle polveri e del tar residui. A valle del precipitatore elettrostatico, il syngas può essere inviato completamente al secondo stadio di desolforazione a freddo, utilizzando tipicamente 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.

In alternativa, a seconda degli specifici obiettivi di ciascun test sperimentale, una porzione del syngas prodotto, pari a circa 20-25 Nm<sup>3</sup>/h, può essere inviata a una linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno. In questa linea il gas è compresso (per vincere le perdite di carico delle apparecchiature a valle), riscaldato (fino a circa 350-400 °C) e inviato a un sistema di desolforazione a caldo, costituita da due reattori in configurazione lead-leg, riempiti con un sorbente a base di ossido e successivamente a un sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO<sub>2</sub>. Infine il gas viene inviato all'unità di purificazione dell'idrogeno costituita da un sistema PSA.

### Separazione dell'anidride carbonica nella linea a caldo

Il syngas proveniente dalla sezione di desolforazione a caldo (circa 20-25 Nm<sup>3</sup>/h, con un contenuto di composti solforati generalmente inferiore a 1 ppm) è inviato al sistema integrato di CO-shift e assorbimento dell'anidride carbonica. Come si evince dalla figura 2.1, a valle del primo stadio di CO-shift, una parte del syngas (circa il 50%, nelle condizioni di progetto) viene refrigerato e inviato allo stadio intermedio di assorbimento della CO<sub>2</sub>, al fine di ridurre la concentrazione di anidride carbonica in ingresso al secondo stadio di CO-shift, spostando così l'equilibrio verso i prodotti della reazione. Il syngas proveniente dal secondo stadio di CO-shift viene invece inviato per intero al secondo stadio di assorbimento della CO<sub>2</sub> (Amorino et al., 2007).

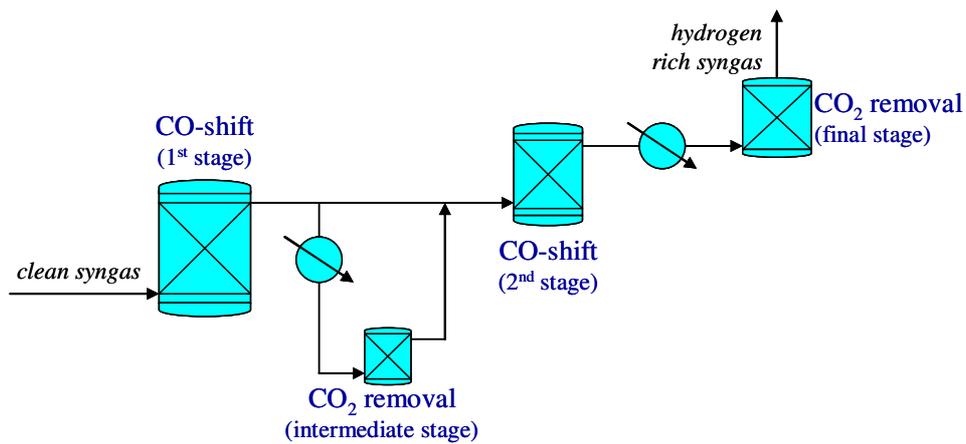


Figura 2.2. Schema di flusso del sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO<sub>2</sub>.

La separazione della CO<sub>2</sub> dal syngas avviene all'interno dei due reattori, mediante assorbimento chimico, con soluzioni acquose di ammine. I reattori (figura 2.3) sono realizzati in acciaio inossidabile (AISI 316L) e hanno forma cilindrica con diametro di 1 m e capacità di 444 dm<sup>3</sup>.



Figura 2.3. Reattori di assorbimento dell'anidride carbonica.

La corrente gassosa, alla temperatura di circa 30 °C, si disperde uniformemente nella fase liquida attraverso 40 diffusori ceramici di forma cilindrica; il solvente viene invece alimentato dal fondo del reattore. Il gas, gorgoglia nel liquido e la CO<sub>2</sub> in fase gassosa viene assorbita dalla fase liquida. Infine il gas povero di CO<sub>2</sub> esce dalla testa del reattore per poi essere inviato alla sezione successiva.

### Separazione dell'anidride carbonica nella colonna a riempimento

La separazione della CO<sub>2</sub> può essere inoltre condotta nella colonna a riempimento, realizzata in polipropilene, e inizialmente progettata come secondo stadio di desolforazione a freddo (figura 2.4). Tale colonna è caratterizzata da un diametro pari a 0,6 m e da una altezza del letto pari a 1,1 m; essa è stata dimensionata per trattare l'intera portata di gas prodotto nel sistema di gassificazione. Nel corso dei test convenzionali di desolforazione, in tale colonna il syngas entra in contatto, in controcorrente, con un liquido solvente, normalmente costituito da una miscela di soda (NaOH, al 40% in volume) e ipoclorito di sodio (NaOCl, al 13% in volume) in soluzione acquosa. La soluzione di lavaggio è costantemente ricircolata dal fondo della colonna e irrorata il riempimento realizzato con anellini in polipropilene Eco-Form da un pollice con disposizione "random". In tale sezione si ottiene la rimozione dell'H<sub>2</sub>S fino a concentrazioni dell'ordine di poche decine di ppm.



Figura 2.4. Colonna a riempimento di desolforazione a freddo del syngas.

Nel corso delle prove oggetto del presente documento la colonna a riempimento è stata utilizzata per studiare il processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> sia dal syngas che dai fumi di combustione. La configurazione ha subito alcune modifiche atte a consentire l'utilizzo della colonna con il circuito del rilancio della soluzione solvente a ciclo aperto senza effettuare alcun ricircolo del solvente. Tale configurazione è stata scelta perché più simile agli impianti su scala industriale.

Lo schema impiantistico del ciclo di assorbimento/rigenerazione è stato riportato in figura 2.5. La soluzione amminica fresca viene caricata nel serbatoio T3 da cui è immessa nella parte alta della colonna di assorbimento, mediante la pompa CX005. Incontrando il gas in controcorrente, la soluzione opera la rimozione della CO<sub>2</sub> dallo stesso e viene inviata per caduta dal fondo della colonna ad uno dei due serbatoi T1 o T2, da qui, la soluzione carica di CO<sub>2</sub> viene alimentata alla colonna di rigenerazione mediante la pompa P-103, la soluzione rigenerata viene inviata dalla colonna di stripping al serbatoio T3'. Dal serbatoio T3', la soluzione rigenerata viene inviata ad un serbatoio di stoccaggio serbatoio T3 mediante la pompa CF004 ed iniziare un nuovo ciclo di assorbimento-rigenerazione.



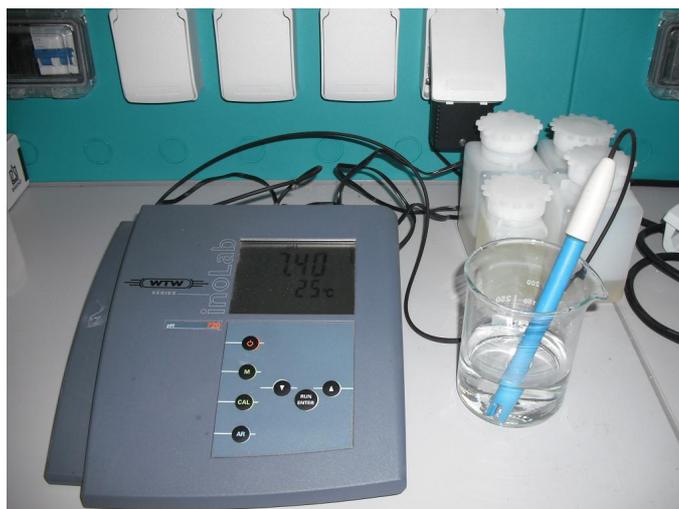


Figura 2.6. pH-metro (WTW- InoLab pH720)

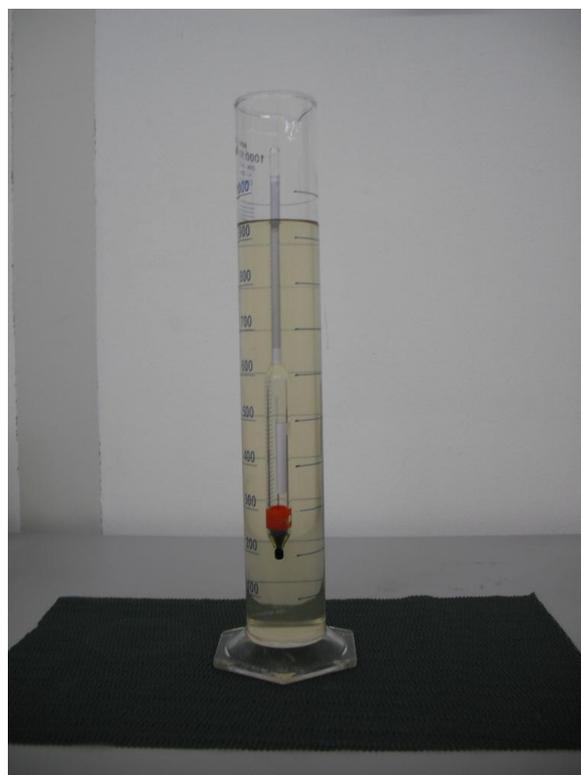


Figura 2.7. Densimetro

Per determinare il caricamento delle soluzioni è stata utilizzata la metodica proposta da *SINTEF* (Trondheim, Norvegia), che si basa sul trattamento del campione con cloruro di bario che porta alla precipitazione del carbonato di bario e alla sua titolazione con acido cloridrico e idrossido di sodio. Per approfondimenti su tale metodologia si rimanda al documento “Impianto da banco per la separazione della  $CO_2$  e la rigenerazione di solventi a base di ammine: messa a punto delle apparecchiature e analisi sperimentale del processo” (Ferrara et al., 2012), sviluppato nell’ambito del presente progetto di ricerca.



Figura 2.8. Fase di titolazione della metodica SINTEF

## 2.5 Modifiche impiantistiche apportate al sistema di rigenerazione dei solventi a base di ammine

In data 23/07/2012, al fine di migliorare le potenzialità dell'unità di rigenerazione in termini di portata di solvente rigenerato, è stato inserito uno scambiatore di calore a resistenze elettriche sulla linea di ingresso ammina alla colonna di rigenerazione, tale scambiatore ha la funzione di riscaldare l'ammina da rigenerare fino ad una temperatura di 70°C-90°C, tale preriscaldamento permette di utilizzare l'energia del ribollitore di fondo colonna unicamente per separare e far evaporare la CO<sub>2</sub> dall'ammina saturata della stessa.

Riportiamo di seguito le caratteristiche principali dello scambiatore a resistenze elettriche:

- elementi scaldanti: n. 3 serie Tubular heaters piegati ad U
- potenza complessiva 6 kW
- densità di potenza 2,32 W/cm<sup>2</sup>
- lunghezza totale 1400 mm
- lunghezza utile riscaldante 1120 mm
- custodia in vessel di acciaio
- termocoppia tipo K inserita nella guaina interna al fascio di resistenze
- quadro di regolazione e controllo

Lo scambiatore a resistenze elettriche come si può notare dalla descrizione possiede una potenza complessiva di 6 kW, esso è gestito da un quadro di controllo che tramite inverter gestisce la potenza da fornire al liquido per raggiungere la temperatura impostata come set point rispetto alla temperatura misurata all'interno dello scambiatore.

Riportiamo di seguito l'immagine relativa allo scambiatore a resistenze elettriche:



Figura 2.5.1: scambiatore elettrico preriscaldamento ammine

Nella sezione di rigenerazione ammine è stato inserito, nel mese di giugno 2012, un rotametro per la misura della portata di CO<sub>2</sub> desorbita uscente dalla colonna di rigenerazione, le caratteristiche principali di tale misuratore sono le seguenti:

- temperatura di calibrazione 30 °C
- pressione di calibrazione 1,8 bar
- trasferimento segnale 4-20mA
- campo scala 0-10 m<sup>3</sup>/h

### 3. Obiettivi della sperimentazione

Con riferimento al solo processo di rigenerazione ammine, il principale obiettivo è stato quello di perfezionare le modalità di funzionamento dell'apparecchiatura andando a determinare le condizioni operative che consentano di mantenere stabile il processo e di ottimizzarlo. Inoltre è stato analizzato nel complesso il funzionamento dell'impianto nel ciclo assorbimento-rigenerazione.

Riportiamo di seguito i principali parametri di processo valutati ed ottimizzati durante i test sperimentali:

- pressione di esercizio della colonna di rigenerazione;
- portata di CO<sub>2</sub> uscente dalla colonna di rigenerazione;
- portata di ammina rigenerata;
- energia consumata/kg di CO<sub>2</sub> desorbita dall'ammina rigenerata;
- decadimento delle prestazioni dell'ammina;

#### *3.1 Programmazione e obiettivi delle singole prove*

Relativamente al processo di rigenerazione, al fine di raggiungere gli obiettivi suddetti, sono stati effettuati alcuni di test preliminari della sola rigenerazione ammine al fine di stabilire le procedure operative ed i parametri operativi necessari al funzionamento dell'unità di rigenerazione. In seguito sono stati programmati i test sperimentali mirati al ciclo di assorbimento/rigenerazione per due differenti tipologie gas utilizzati nel processo di assorbimento della CO<sub>2</sub>: gas da bombole con composizione simile ai fumi di combustione, syngas generato dal processo di gassificazione

## 4. Organizzazione della campagna sperimentale

I test sperimentali, riguardanti il processo di rigenerazione delle ammine, sono stati svolti sia avviando il solo sistema di rigenerazione che a ciclo continuo con il sistema di separazione della CO<sub>2</sub>. Nell'ambito del presente progetto di ricerca sono state eseguite 30 prove sperimentali sull'impianto pilota (per un totale di circa 401 ore di sperimentazione), di cui 9 prove hanno coinvolto la sezione di rigenerazione delle ammine che è stata utilizzata per circa 58 ore.

La tabella 4.1 riporta una sintesi schematica di queste sette prove sperimentali e delle sezioni impiantistiche volta per volta interessate: gassificazione (GSF, comprendente anche lo scrubber), precipitatore elettrostatico (ESP, *electrostatic precipitator*), desolforazione a freddo (CGD, *cold gas desulphurization*), motore a combustione interna (ICE, *internal combustion engine*), trattamento a caldo del syngas (HGT, *hot gas treatment*, comprendente i processi di desolforazione a caldo, CO-shift e separazione dell'anidride carbonica), purificazione dell'idrogeno (HSP, *hydrogen separation*) e sezione di rigenerazione delle ammine (RIG).

Tabella 4.1 campagne sperimentali sulla rigenerazione delle ammine

Data	Obiettivo principale	Sezioni d'impianto interessate						
		GSF	ESP	CGD	ICE	HGT	HSP	RIG
24/11/11	Rigenerazione ammine	-	-	-	-	-	-	X
07/12/11	Separazione CO <sub>2</sub> da fumi simulati e rigenerazione ammine	-	-	X	-	-	-	X
11/01/12	Rigenerazione ammine	-	-	-	-	-	-	X
13/12/12	Rigenerazione ammine	-	-	-	-	-	-	X
15/02/12	Separazione CO <sub>2</sub> da fumi simulati e rigenerazione ammine	-	-	X	-	-	-	X
01/03/12	Separazione CO <sub>2</sub> da fumi simulati e rigenerazione ammine	-	-	X	-	-	-	X
22/03/12	Separazione CO <sub>2</sub> da fumi simulati e rigenerazione ammine	-	-	X	-	-	-	X
26/07/12	Separazione CO <sub>2</sub> da syngas e rigenerazione ammine	X	-	X	-	-	-	X
02/08/12	Separazione CO <sub>2</sub> da syngas e rigenerazione ammine	X	-	X	X	-	-	X

Nello specifico, delle 9 prove di rigenerazione delle ammine, 3 sono state realizzate utilizzando la sola sezione di rigenerazione, 4 utilizzando le sole sezioni di rigenerazione e assorbimento in continuo simulando fumi di combustione con gas da bombole e 2 prove utilizzando il gassificatore dell'impianto Pilota ed inviando al sistema di assorbimento della CO<sub>2</sub> syngas.

## 5. Procedure operative

Nel seguito si riporta una sintesi delle procedure operative per la gestione dei test sperimentali sulla sezione di rigenerazione. Tali procedure non cambiano sia durante il funzionamento della sola sezione di rigenerazione ammine sia durante il funzionamento in continuo con l'unità di assorbimento della CO<sub>2</sub>

Riportiamo di seguito le principali azioni:

- verifica del corretto posizionamento delle valvole manuali;
- accensione del quadro di controllo ed invio aria strumenti;
- riempimento della colonna con la soluzione amminica da rigenerare, fino ad un livello iniziale di circa 155 mm;
- verifica e regolazione dei set-point dei principali parametri di processo (tabella 1);
- invio acqua di raffreddamento
- accensione del ribollitore con una regolazione della potenza al 10% della massima (pari a 14.5 kW);
- aumento graduale della potenza del ribollitore fino al 100% (in fase di avviamento poi sarà portato al valore più corretto per la gestione per la sezione di impianto);
- aumento graduale della pressione in colonna fino al valore di set-point
- verifica dell'aumento della temperatura del ribollitore al di sopra dei 120 °C
- avviamento delle pompe di aspirazione e mandata dell'ammina all'impianto di rigenerazione

I parametri di set-point da impostare saranno i seguenti:

Tabella 5.1 campagne sperimentali sulla rigenerazione delle ammine

Set point Livello liquido in Colonna	155 (mm)
Potenza elettrica del Ribollitore	80%-100% (del totale)
Set point Temperatura di sicurezza Ribollitore	150 °C
Set point Temperatura controllo Prodotto	30 °C
Set point Temperatura di sicurezza P-101	90 °C
Set point Temperatura controllo Scarico Gas	30 °C
Set point Portata controllo Alimentazione	50-85 dm <sup>3</sup> /h
Set point pressione in colonna	800 mbar

Lo spegnimento dell'unità di rigenerazione sarà effettuato rispettando i seguenti passi:

- spegnimento delle pompe di caricamento ammina e di rilancio ammina rigenerata;
- diminuzione graduale della potenza elettrica fornita al ribollitore fino al suo spegnimento (nell'arco di 10 minuti massimo);
- diminuzione graduale della pressione di set point (50 mbar ogni 5 minuti);
- interruzione dell'invio dell'acqua di raffreddamento;
- spegnere il sistema quando la pressione avrà raggiunto quella atmosferica e la temperatura prima del condensatore sarà sotto gli 80 °C.

## 6. Analisi del processo di rigenerazione delle ammine

Il presente capitolo riporta, in sintesi, i principali risultati dei test di rigenerazione dei solventi a base di ammine: sia durante il funzionamento dell'unità di rigenerazione singolarmente sia a ciclo continuo con la sezione di assorbimento CO<sub>2</sub> dell'impianto pilota. Nell'ultimo caso citato le prove si differenziano in due tipologie: prove in cui il gas utilizzato nel processo di assorbimento è stato un gas da bombole che simula i fumi di combustione e prove in cui il gas inviato all'unità di assorbimento è il syngas prodotto dal gassificatore. In tutti i test eseguiti, la soluzione trattata è monoetanolamina (MEA) 5M

### *6.1 Analisi dei risultati della rigenerazione di solventi a base di ammine con l'utilizzo della sola unità di rigenerazione*

Le prove iniziali del CERSE IV hanno avuto il compito di ottimizzare alcuni parametri di processo fondamentali per il funzionamento dell'unità di rigenerazione. L'unità di rigenerazione è stata inizialmente progettata per trattare una portata pari a 50 dm<sup>3</sup>/h, ipotizzando di operare con pressione in colonna pari a 0,4 barg e temperatura di processo pari a 112 °C. Durante le prove sperimentali preliminari, condotte nella precedente campagna sperimentale, è stato verificato che la pressione, e conseguentemente la temperatura, risultavano insufficienti per effettuare una buona rigenerazione delle ammine trattate. Inoltre in tali prove preliminari si era evidenziato un funzionamento instabile dell'unità di rigenerazione a pressioni sotto i 0,6 barg, più precisamente si è verificato più volte un rapido aumento di volume del liquido seguito da una parziale evaporazione del liquido. Tali eventi sono chiamati nel gergo ingegneristico "flash". Questi eventi di aumento repentino del volume della massa liquida con vaporizzazione di parte della soluzione sono molto dannosi in quanto creano le seguenti problematiche all'unità di rigenerazione:

- la variazione elevata del livello del liquido in colonna provoca un blocco automatico della pompa di mandata del liquido da rigenerare (tale blocco è di sicurezza e per evitare di "allagare" la colonna di rigenerazione di liquido)
- l'evaporazione di parte consistente di liquido genera una repentina diminuzione di temperatura (10-20 °C) e come conseguenza di pressione (la temperatura si porta al di sotto di quella equilibrio liquido-gas e l'energia fornita al sistema viene utilizzata per risollevare la temperatura e non per far evaporare la CO<sub>2</sub>)
- l'evaporazione di parte consistente di liquido inoltre trascina anche parte dell'ammina nella tubazione di scarico della CO<sub>2</sub> creando problematiche di funzionalità e di sicurezza per gli operatori.

Pertanto nei test sperimentali, oggetto del presente documento, sono stati condotti tre test per valutare le prestazioni del sistema di rigenerazione, all'aumentare della pressione di esercizio, e di conseguenza della temperatura del processo. Vista inoltre la necessità di integrare la sezione di rigenerazione con il sistema assorbimento della CO<sub>2</sub> presente nella piattaforma pilota, è stata eseguita una terza prova per valutare le prestazioni del sistema al variare della portata di soluzione trattata.

La prima prova sperimentale di rigenerazione della soluzione ricca in CO<sub>2</sub> è stata condotta nelle seguenti condizioni operative:

Tabella 6.1.1 principali parametri di processo dell'unità di rigenerazione ammine

Set point Livello liquido in Colonna	155 (mm)
Potenza elettrica del Ribollitore	100% totale
Set point Temperatura di sicurezza Ribollitore	150 °C
Set point Temperatura controllo Prodotto	30 °C
Set point Temperatura di sicurezza P-101	90 °C
Set point Temperatura controllo Scarico Gas	30 °C
Set point Portata controllo Alimentazione	50 dm <sup>3</sup> /h
Set point pressione in colonna	0,7 barg

In queste condizioni operative, la temperatura del processo risultava pari a 120-130 °C. Dopo aver raggiunto condizioni stabili nel sistema, sono stati prelevati campioni di soluzione trattata, ad intervalli di circa 60 minuti, e successivamente analizzati nei Laboratori Sotacarbo. Si riporta di seguito la caratterizzazione di tali campioni. In particolare la tabella 6.1.2 riporta i risultati delle misure di pH e di densità mentre la tabella 6.1.3 riporta i valori di caricamento della soluzione dei campioni prelevati durante la prova.

Tabella 6.1.2 – Densità e pH delle soluzioni amminiche

Descrizione campione	data analisi	densità (kg/m <sup>3</sup> )	pH
Campione ricco in CO <sub>2</sub>	24/11/2011	1102	9,43
Campione rigenerato (dopo 120 min di prova)	24/11/2011	1030	10,58
Campione rigenerato (dopo 195 min di prova)	24/11/2011	1032	10,62
Campione rigenerato (dopo 270 min di prova)	24/11/2011	1032	10,64
Campione rigenerato (dopo 330 min di prova)	25/11/2011	1032	10,66
Campione rigenerato (dopo 375 min di prova)	25/11/2011	1034	10,6

Tabella 6.1.3 – Caricamento delle soluzioni amminiche

Descrizione campione	data analisi	moli <sub>CO<sub>2</sub></sub> /dm <sup>3</sup>	moli <sub>CO<sub>2</sub></sub> /moli <sub>MEA</sub>
Campione ricco in CO <sub>2</sub>	25/11/2011	2,10	0,420
Campione rigenerato (dopo 195 min di prova)	25/11/2011	0,62	0,124
Campione rigenerato (dopo 270 min di prova)	25/11/2011	0,61	0,122
Campione rigenerato (dopo 375 min di prova)	25/11/2011	0,56	0,111

Come si evince dalla tabella 6.1.3, il sistema di rigenerazione, partendo da un caricamento iniziale di circa 0,42 moli<sub>CO<sub>2</sub></sub>/moli<sub>MEA</sub>, è stato in grado di rigenerare l'ammina fino ad un caricamento residuo pari a 0,111 moli<sub>CO<sub>2</sub></sub>/moli<sub>MEA</sub>.

La seconda prova è stata condotta in condizioni analoghe a quelle della prima prova, ma aumentando il set point della pressione in colonna a 0,8 barg. Anche in questa prova, dopo aver raggiunto condizioni stabili nel sistema, sono stati prelevati campioni di soluzione trattata, ad intervalli di circa 60 minuti, e successivamente analizzati nei Laboratori Sotacarbo. La tabella 6.1.4 riporta i risultati delle misure di pH e di densità mentre la tabella 6.1.5 riporta invece i valori di caricamento della soluzione dei campioni prelevati durante la prova.

Tabella 6.1.4– Densità e pH delle soluzioni amminiche

Descrizione campione	data analisi	densità (kg/m <sup>3</sup> )	pH
Campione ricco in CO <sub>2</sub>	12/01/2012	1070	10,00
Campione rigenerato (dopo 120 min di prova)	12/01/2012	1050	10,61
Campione rigenerato (dopo 180 min di prova)	12/01/2012	1046	10,58
Campione rigenerato (dopo 270 min di prova)	12/01/2012	1032	10,77
Campione rigenerato (dopo 330 min di prova)	12/01/2012	1032	10,79
Campione rigenerato (dopo 390 min di prova)	12/01/2012	1032	10,82
Campione rigenerato (dopo 450 min di prova)	12/01/2012	1032	10,81

Tabella 6.1.5 – Caricamento delle soluzioni amminiche

Descrizione campione	data analisi	moli <sub>CO2</sub> /dm <sup>3</sup>	moli <sub>CO2</sub> /moli <sub>MEA</sub>
Campione ricco in CO <sub>2</sub>	12/01/2012	1,54	0,307
Campione rigenerato (dopo 180 min di prova)	12/01/2012	1,02	0,204
Campione rigenerato (dopo 390 min di prova)	12/01/2012	0,66	0,131

In queste condizioni operative il sistema di rigenerazione, partendo da un caricamento iniziale di circa 0,3 moli<sub>CO2</sub>/moli<sub>MEA</sub>, è stato in grado di rigenerare l'ammina fino ad un caricamento residuo pari a 0,131 moli<sub>CO2</sub>/moli<sub>MEA</sub>.

La terza prova sperimentale di rigenerazione della soluzione ricca in CO<sub>2</sub> è stata condotta nelle seguenti condizioni operative:

Tabella 6.1.6. principali parametri di processo dell'unità di rigenerazione ammine

Set point Livello liquido in Colonna	155 (mm)
Potenza elettrica del Ribollitore	80-100% (del totale)
Set point Temperatura di sicurezza Ribollitore	150 °C
Set point Temperatura controllo Prodotto	30 °C
Set point Temperatura di sicurezza P-101	90 °C
Set point Temperatura controllo Scarico Gas	30 °C
Set point Portata controllo Alimentazione	50-80 dm <sup>3</sup> /h
Set point pressione in colonna	0,8 barg

Il sistema di rigenerazione, che presenta portata di progetto pari a 50 dm<sup>3</sup>/h, è stato testato anche con portata pari a 60 dm<sup>3</sup>/h e 80 dm<sup>3</sup>/h. All'aumentare della portata trattata, è stata aumentata la potenza del ribollitore per cercare di mantenere la temperatura in testa alla colonna, costante e maggiore di 100 °C. Anche in questa prova, dopo aver raggiunto condizioni stabili nel sistema, sono stati prelevati campioni di soluzione trattata ad intervalli di circa 60 minuti, e successivamente analizzati nei Laboratori Sotacarbo. Si riporta di seguito la caratterizzazione dei campioni analizzati. In particolare la tabella 6.1.7 riporta i risultati delle misure di pH e di densità mentre la tabella 6.1.8 riporta invece i valori di caricamento della soluzione dei campioni prelevati durante la prova.

Tabella 6.1.7– Densità e pH delle soluzioni amminiche

Descrizione campione	data analisi	densità (kg/m <sup>3</sup> )	pH
Campione ricco in CO <sub>2</sub>	12/01/2012	1070	10,00
Campione rigenerato (portata 60 dm <sup>3</sup> /h)	14/02/2012	1026	10,74
Campione rigenerato (portata 80 dm <sup>3</sup> /h)	14/02/2012	1034	10,63

Tabella 6.1.8 – Caricamento delle soluzioni amminiche

Descrizione campione	data analisi	moli <sub>CO2</sub> /dm <sup>3</sup>	moli <sub>CO2</sub> /moli <sub>MEA</sub>
Campione ricco in CO <sub>2</sub>	12/01/2012	1,54	0,307
Campione rigenerato (portata 60 dm <sup>3</sup> /h)	14/02/2012	0,58	0,116
Campione rigenerato (portata 80 dm <sup>3</sup> /h)	14/02/2012	0,78	0,156

In base alle analisi su riportate, partendo da un caricamento iniziale di circa 0,3 moli<sub>CO2</sub>/moli<sub>MEA</sub>, il sistema è stato in grado di rigenerare l'ammina fino ad un caricamento residuo pari a 0,116 moli<sub>CO2</sub>/moli<sub>MEA</sub>, nel caso in cui venga trattata una portata di 60 dm<sup>3</sup>/h. Nel caso in cui la portata trattata sia pari a 80 dm<sup>3</sup>/h, il caricamento residuo risulta pari a 0,156 moli<sub>CO2</sub>/moli<sub>MEA</sub>.

Dalla valutazione dei dati ottenuti si può concludere che la pressione dell'unità di rigenerazione è un parametro fondamentale per il buon funzionamento dell'unità stessa: al di sotto di 0,6 barg il processo di rigenerazione è instabile e si ha una temperatura nel ribollitore al di sotto di 120 °C, tra i valori di 0,7 barg e di 0,8 barg si registra nel ribollitore una temperatura di equilibrio tra i 120-130 °C ottimale per il processo di rigenerazione, al di sopra di 0,8 barg la temperatura di equilibrio nel ribollitore risulta essere superiore ai 130 °C (temperatura a cui l'ammina incomincia a degradarsi). Per quanto detto, la pressione scelta per il

funzionamento dell'unità di rigenerazione nei successivi test sperimentali è quella di 0,8 barg perché assicura la maggiore stabilità possibile al processo e permette al ribollitore di portarsi alla temperatura ottimale per il processo.

La portata di liquido massima che il sistema può elaborare è quella di 60 dm<sup>3</sup> al di sopra di tale valore l'unità di rigenerazione perde di efficienza e non riesce a rigenerare l'ammina.

## 6.2 Analisi dei risultati della rigenerazione di solventi a base di ammine in ciclo continuo con l'unità di assorbimento con gas da bombole

Durante la campagna sperimentale sono stati effettuati 4 test sperimentali nei quali l'unità di rigenerazione ha funzionato accoppiata in ciclo continuo con l'unità di assorbimento che ha utilizzato con gas utilizzato un gas da bombole che simulasse i fumi di combustione. Il gas da bombole è composto in concentrazione volumetrica da: 15% da CO<sub>2</sub> e 85% N<sub>2</sub>.

La prova presa in considerazione per l'analisi dei dati è stata quella svolta il 22/03/2012, le altre prove precedenti sono servite ad ottimizzare le modifiche realizzate per consentire all'impianto Pilota di funzionare in tale configurazione. Riportiamo di seguito due tabelle riassuntive dei principali parametri di processo utilizzati nell'unità di assorbimento ed in quella di rigenerazione:

Tabella 6.2.1. principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO<sub>2</sub>

Portata volumetri gas bombole	15 m <sup>3</sup> /h
Portata ammina	66 dm <sup>3</sup> /h
Concentrazione CO2	15% vol.
Concentrazione N2	85% vol.
Raporto L/G	3 kg/kg

Tabella 6.2.2. principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO<sub>2</sub>

Set point Livello liquido in Colonna	155 (mm)
Potenza elettrica del Ribollitore	100% (del totale)
Set point Temperatura di sicurezza Ribollitore	150 °C
Set point Temperatura controllo Prodotto	30 °C
Set point Temperatura di sicurezza P-101	90 °C
Set point Temperatura controllo Scarico Gas	30 °C
Set point Portata controllo Alimentazione	60 dm <sup>3</sup> /h
Set point pressione in colonna	0,8 barg

Il solvente utilizzato durante questa prova è stato ammina 5M e come si nota dai dati riportati in tabella la portata di ammina rigenerata è leggermente inferiore a quella utilizzata nel processo di assorbimento CO<sub>2</sub>, esattamente per ogni ora di funzionamento l'unità di rigenerazione ha rigenerato 6 dm<sup>3</sup> in meno di ammina rispetto a quella utilizzata nella sezione di assorbimento. Essendo tale portata piccola rispetto ai volumi totali di ammina utilizzati (120 dm<sup>3</sup>) ed al tempo di funzionamento è stato necessario un solo reintegro di ammina. La portata media di CO<sub>2</sub> desorbita uscente dall'unità di rigenerazione è stata di circa 3 m<sup>3</sup>/h.

Durante il test sperimentale sono stati svolti 6 cicli di assorbimento/rigenerazione, i cicli di assorbimento/rigenerazione sono stati separati temporalmente l'uno dall'altro per prelevare campioni di ammina in uscita dalla sezione di assorbimento e campioni in uscita dal sistema di rigenerazioni che fossero più rappresentativi possibile del ciclo. Riportiamo di seguito il grafico della concentrazione della CO<sub>2</sub> in ingresso ed in uscita dalla sezione di assorbimento dell'impianto Pilota.

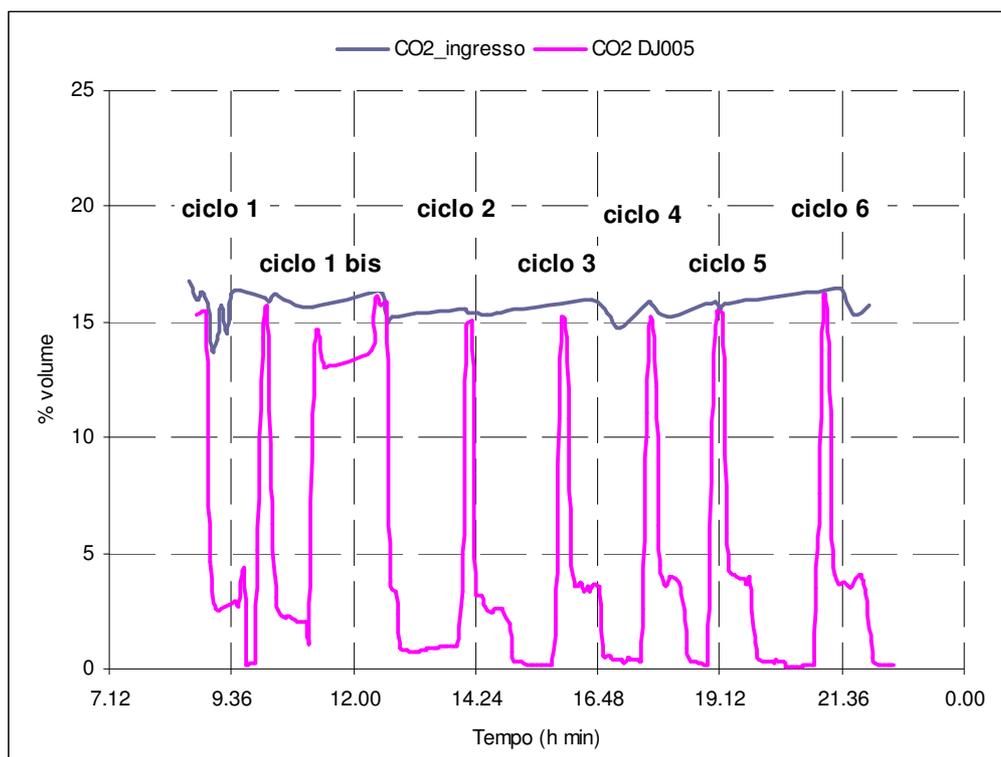


Figura 6.2.1 - Andamento della concentrazione di CO<sub>2</sub> “ingresso” e “uscita” unità di assorbimento

Il grafico mostra la costanza della concentrazione della CO<sub>2</sub> in uscita dalla sezione di assorbimento CO<sub>2</sub> durante i periodi di funzionamento dell'unità di assorbimento CO<sub>2</sub>, tale fenomeno dimostra che non vi è stato alcun decadimento delle prestazioni dell'ammina durante i cicli effettuati.

Dopo aver raggiunto condizioni stabili nel sistema, ad ogni ciclo, sono stati prelevati campioni di MEA 5M caricata di CO<sub>2</sub> proveniente dal processo di assorbimento e MEA 5M rigenerata proveniente dalla colonna di rigenerazione, e successivamente analizzati nei Laboratori Sotacarbo. Le misure di pH sono state effettuate mediante un pH-metro (WTW- InoLab pH720), mentre le analisi di densità sono state condotte con un densimetro dotato di termometro, che presenta campo scala 1,0 – 1,2 g/cm<sup>3</sup> (divisione 0,002 g/cm<sup>3</sup>), e con zavorra in piombo.

Per determinare il caricamento delle soluzioni è stata utilizzata la metodica proposta da SINTEF (Trondheim, Norvegia), che si basa sul trattamento del campione con cloruro di bario che porta alla precipitazione del carbonato di bario e alla sua titolazione con acido cloridrico e idrossido di sodio.

Nella tabella 6 si riporta la caratterizzazione dei campioni di ammina analizzati.

Tabella 6.2.3- Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati

Descrizione campione	densità (kg/m <sup>3</sup> )	pH	moli <sub>co2</sub> /dm <sup>3</sup>	moli <sub>co2</sub> /moli <sub>MEA</sub>
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 1)	1056	10,54	1,20	0,239
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 1)	1033	10,74	0,70	0,139
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 1 bis)	1076	10,25	1,98	0,396
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 1 bis)	1033	10,68	0,68	0,135
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 2)	1073	10,22	1,56	0,311
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 2)	1036	10,65	0,84	0,167
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 3)	1074	10,13	1,58	0,315
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 3)	1034	10,66	0,78	0,155
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 4)	1074	10,07	1,83	0,365
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 4)	1032	10,67	0,76	0,151
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 5)	1072	9,98	1,52	0,303
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 5)	1030	10,71	0,71	0,142
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 6)	1071	9,98	1,73	0,346
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 6)	1030	10,66	0,58	0,115

Le analisi di laboratorio mostrano la costanza della CO<sub>2</sub> presente nei campioni di ammina rigenerata e da rigenerare ciò dimostra che l'ammina non presenta fenomeni di decadimento delle sue prestazioni all'aumentare dei cicli di assorbimento rigenerazione.

### 6.3 Analisi dei risultati della rigenerazione di solventi a base di ammine in ciclo continuo con l'unità di assorbimento con syngas

Durante la campagna sperimentale sono stati effettuati 2 test sperimentali, il 26/07/2012 ed il 02/08/2012, nei quali l'unità di rigenerazione ha funzionato in ciclo continuo con l'unità di assorbimento che ha utilizzato il syngas prodotto dal gassificatore. Inoltre in tali test sperimentali è stato collaudato e fatto funzionare uno scambiatore di calore a resistenze elettriche che ha il compito di preriscaldare il solvente a base di ammine in ingresso all'unità di rigenerazione. Per l'analisi dei dati utilizziamo la prova del 02/08/2012

Riportiamo di seguito tabelle riassuntive dei principali parametri di processo nell'unità di assorbimento ed in quella di rigenerazione per la prova del 02/08/2012:

Tabella 6.3.1. principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO<sub>2</sub>

Portata syngas	45 m <sup>3</sup> /h
Portata ammina	75-96 dm <sup>3</sup> /h
Concentrazione CO <sub>2</sub> nel syngas	10% vol.
Rapporto L/G	1,5-2 kg/kg

Tabella 6.3.2. principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO<sub>2</sub>

Set point Livello liquido in Colonna	155 (mm)
Potenza elettrica del Ribollitore	100% (del totale)
Set point Temperatura di sicurezza Ribollitore	150 °C
Set point Temperatura controllo Prodotto	30 °C
Set point Temperatura di sicurezza P-101	90 °C
Set point Temperatura controllo Scarico Gas	30 °C
Set point Portata controllo Alimentazione	85 dm <sup>3</sup> /h
Set point pressione in colonna	0,8 barg
Temperatura preriscaldamento ammina	70 °C

Come si nota dai dati riportati nelle tabelle la portata volumetrica del syngas inviato alla sezione di assorbimento e dell'ammina di lavaggio utilizzata dalla stessa sezione sono aumentate rispetto alle prove con gas da bombole utilizzata nel precedente paragrafo; sono diminuite invece la concentrazione della CO<sub>2</sub> nel syngas ed il rapporto L/G. I parametri della sezione di rigenerazione sono del tutto simili alle prove in cui si utilizzava un gas da bombole, l'unica variazione è data dall'aumento della portata di solvente a base di ammina rigenerata che è passata da 60 dm<sup>3</sup>/h a 85 m<sup>3</sup>/h, questo aumento è dovuto al preriscaldamento dell'ammina in ingresso all'unità di rigenerazione. Inoltre dai dati riportati nelle 2 tabelle si nota che la portata di ammina rigenerata è leggermente inferiore a quella utilizzata nel processo di assorbimento CO<sub>2</sub>, esattamente per ogni ora di funzionamento l'unità di rigenerazione ha rigenerato circa 10 dm<sup>3</sup> in meno di ammina rispetto a quella utilizzata nella sezione di assorbimento. Essendo tale portata piccola rispetto ai volumi totali di ammina utilizzati ed al tempo di funzionamento non è stato necessario reintegro di ammina.

Il solvente utilizzato durante questa prova è stato ammina 5M, tale ammina è la stessa utilizzata nella precedente prova del 26/07/2012, essa ha effettuato in totale 6 cicli di assorbimento/rigenerazione 3 nella prova del 26/07/2012 e 3 nella prova del 02/08/2012. Riportiamo due tabelle relative all'analisi dei campioni dell'ammina in uscita dall'unità di assorbimento e dall'unità di rigenerazione della prova del 26/07/2012 e della prova del 02/08/2012:

Tabella 6.3.3- Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati per la prova del 26/07/2012

Descrizione campione	densità (kg/m <sup>3</sup> )	pH	moli <sub>CO2</sub> /dm <sup>3</sup>	moli <sub>CO2</sub> /moli <sub>MEA</sub>
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 1)	1050	10,46	1,1	0,221
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 1)	1037	10,71	0,79	0,157
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 2)	1049	10,44	1,08	0,217
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 2)	1037	10,65	0,77	0,155
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 3)	1049	10,46	1,11	0,222
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 3)	1038	10,71	0,78	0,148

Tabella 6.3.4- Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati per la prova del 02/08/2012

Descrizione campione	densità (kg/m <sup>3</sup> )	pH	moli <sub>CO2</sub> /dm <sup>3</sup>	moli <sub>CO2</sub> /moli <sub>MEA</sub>
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 1)	1046	10,51	0,98	0,195
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 1)	1037	10,62	0,77	0,153
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 2)	1049	10,50	0,99	0,198
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 2)	1036	10,86	0,74	0,148
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 3)	1060	10,25	1,40	0,279
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 3)	1039	10,52	0,93	0,186

Le analisi di laboratorio mostrano la costanza della CO<sub>2</sub> presente nei campioni di ammina rigenerata e da rigenerare ciò dimostra che l'ammina non presenta fenomeni di decadimento delle sue prestazioni all'aumentare dei cicli di assorbimento rigenerazione.

La portata di CO<sub>2</sub> desorbita dall'unità di rigenerazione si è attestata sul valore di 1,5 m<sup>3</sup>/h ed è come mostrato dal grafico di seguito riportato:

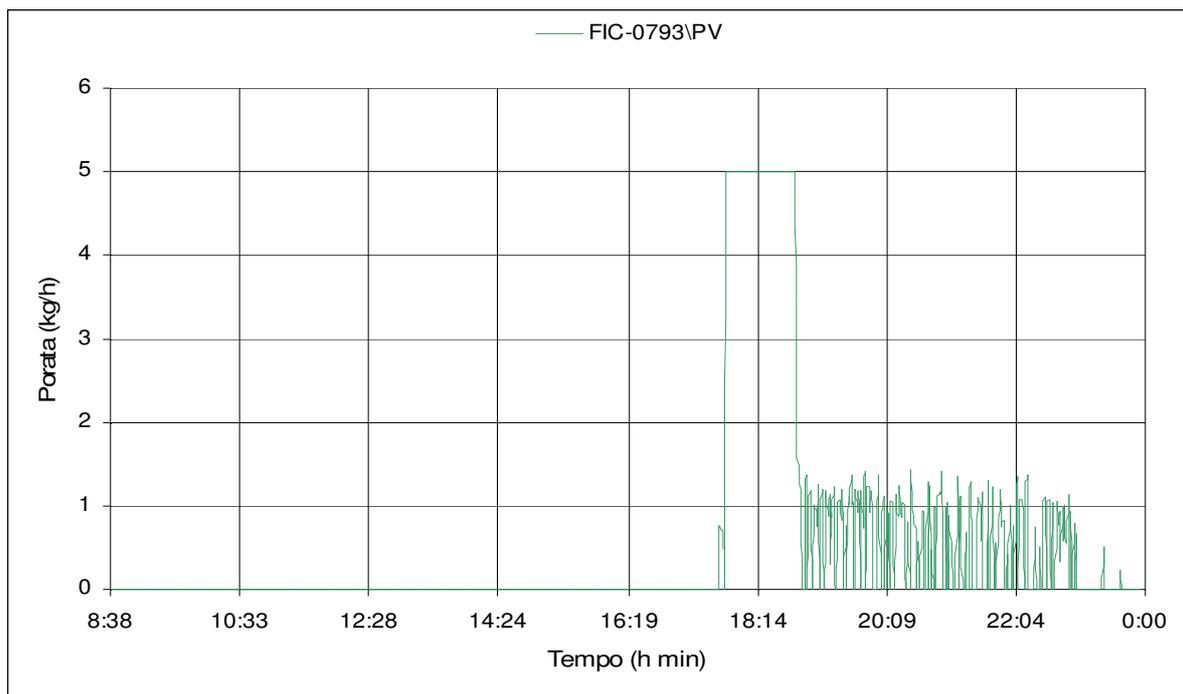


Figura 6.3.1 – andamento della portata della CO<sub>2</sub> in uscita dalla colonna di rigenerazione

## 7. Conclusioni

La campagna sperimentale oggetto di questa relazione aveva i seguenti obiettivi:

- mettere a punto tramite una procedura ed ottimizzare il funzionamento della singola unità di rigenerazione
- valutare il funzionamento dell'unità di rigenerazione in ciclo continuo con l'unità di separazione della CO<sub>2</sub> che utilizzi sia gas da bombole con composizione simile a fumi di combustione sia syngas prodotto dal gassificatore
- valutare ed ottimizzare i principali parametri di processo.

I primi due obiettivi sono stati pienamente raggiunti, per il terzo sono stati studiati e valutati i seguenti parametri di processo:

### *Pressione di esercizio della colonna di rigenerazione*

La pressione di esercizio dell'unità di rigenerazione è stata ottimizzata nei test sull'unità di rigenerazione singola, la pressione ottimale scelta è stata quella di 0,8 barg per due principali motivazioni: stabilità del processo di rigenerazione, infatti a pressioni più basse si presentavano fenomeni di flash, temperature di equilibrio nel ribollitore tra i 120 °C-130 °C ottimali per il processo di rigenerazione ammine.

### *Portata di CO<sub>2</sub> uscente dalla colonna di rigenerazione*

La misura della portata di CO<sub>2</sub> è stata resa più accurata grazie all'inserimento di misuratore specifico per le condizioni di pressione e temperatura. Il valore medio ottenuto per tale parametro è stato pari a 1,5 m<sup>3</sup>/h ottenuto nelle prove in ciclo continuo con l'unità di assorbimento alimentata con syngas generato dal gassificatore.

### *Portata di ammina rigenerata*

La portata di ammina rigenerata di progetto era di 50 dm<sup>3</sup>/h grazie ad una migliore gestione dell'unità è stata aumentata a 60 dm<sup>3</sup>/h, successivamente grazie all'inserimento di un sistema di preriscaldamento dell'ammina tale valore è aumentato a 85 dm<sup>3</sup>/h. Tale valore appare leggermente insufficiente per le necessità del sistema di assorbimento CO<sub>2</sub>, modificando il sistema di mandata ammina è possibile aumentare le potenzialità dell'impianto di rigenerazione.

### *Energia consumata/kg di CO<sub>2</sub> desorbita dall'ammina rigenerata*

Non è stato possibile effettuare uno studio accurato sull'energia consumata: sia a causa delle diverse modifiche apportate durante il progetto, sia per la mancanza di sistemi appositi per la stima e la registrazione dell'energia fornita al sistema. Per futuri test sarà necessario dotare le apparecchiature che forniscono energia all'ammina trattata dall'unità di rigenerazione di appositi contatori per l'energia fornita ed inoltre sarà necessario minimizzare tutte le possibili dispersioni termiche dell'unità di rigenerazione.

## Sotacarbo SpA

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

Le attività della Sotacarbo riguardano soprattutto:

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