



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Valutazione e misura dei principali parametri di interesse in un impianto  
prova da laboratorio per la cattura della CO<sub>2</sub> e la rigenerazione termica  
dei solventi liquidi a base di ammine

*F.Ferrara, M.Caboni, M.Fadda, C.Frau, E.Loria, D.Multineddu, A.Orsini, A.Pettinau*



Report RdS/2012/224

VALUTAZIONE E MISURA DEI PRINCIPALI PARAMETRI DI INTERESSE IN UN IMPIANTO PROVA DA LABORATORIO PER LA CATTURA DELLA CO<sub>2</sub> E LA RIGENERAZIONE TERMICA DEI SOLVENTI LIQUIDI A BASE DI AMMINE

F.Ferrara, M.Caboni, M.Fadda, C.Frau, E.Loria, D.Multineddu, A.Orsini, A.Pettinau,

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: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

## Indice

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Sommario</b> .....   | <b>4</b>  |
| <b>1. Introduzione</b> .....  | <b>5</b>  |
| <b>2. Descrizione generale dell'impianto GAIA</b> .....                         | <b>9</b>  |
| <b>3. Organizzazione della campagna sperimentale</b> .....                      | <b>11</b> |
| 3.1 <i>Prove di assorbimento a ciclo chiuso</i> .....                           | 11        |
| 3.2 <i>Test preliminari di saturazione con miscele di solventi</i> .....        | 11        |
| 3.3 <i>Prove di assorbimento a ciclo aperto</i> .....                           | 13        |
| 3.4 <i>Test preliminari di messa a punto del sistema di rigenerazione</i> ..... | 13        |
| <b>4. Procedure operative</b> .....   | <b>14</b> |
| 4.1 <i>Procedure operative per test di assorbimento a ciclo chiuso</i> .....    | 14        |
| Fase di avviamento .....  | 14        |
| Fase di spegnimento .....   | 15        |
| 4.2 <i>Procedure operative per test di assorbimento a ciclo aperto</i> .....    | 15        |
| Fase di avviamento .....  | 16        |
| Fase di funzionamento.....  | 17        |
| Fase di spegnimento .....   | 18        |
| 4.3 <i>Procedure operative per test preliminari di rigenerazione</i> .....      | 18        |
| Fase di avviamento .....  | 19        |
| Fase di riscaldamento .....   | 19        |
| Fase di spegnimento .....   | 20        |
| <b>5. Metodi di analisi utilizzati</b> .....                                    | <b>21</b> |
| 5.1 <i>Analisi del gas</i> .....  | 21        |
| 5.2 <i>Analisi del solvente</i> .....   | 21        |
| Descrizione della metodica .....  | 23        |
| <b>6. Analisi dei risultati dei test sperimentali di assorbimento</b> .....     | <b>25</b> |
| 6.1 <i>Risultati delle prove di saturazione a ciclo chiuso</i> .....            | 25        |
| 6.2 <i>Prove a ciclo aperto</i> .....   | 27        |
| <b>7. Analisi dei risultati dei test preliminari di rigenerazione</b> .....     | <b>30</b> |
| 7.1 <i>Analisi dei risultati</i> .....  | 30        |
| 7.2 <i>Limiti del processo e possibili sviluppi futuri</i> .....                | 30        |
| <b>Conclusioni</b> .....  | <b>32</b> |
| <b>Riferimenti</b> .....  | <b>33</b> |

## Sommario

Al fine di studiare sperimentalmente il processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> con solventi a base di ammine e il processo di rigenerazione termica degli stessi solventi, Sotacarbo ha acquisito, nel mese di ottobre 2010, un impianto da banco denominato GAIA (Greenhouse gas Absorption In Amine-based solvents pilot plant) e installato presso i propri laboratori del Centro Ricerche di Carbonia.

Nel corso del primo anno di attività sperimentale, l'impianto è stato integrato con una serie di sezioni che hanno consentito la realizzazione di alcuni test sperimentali di caratterizzazione dei solventi in fase di assorbimento. I limiti tecnici emersi nell'ambito di tale sperimentazione hanno portato, nel corso dell'ultimo anno, a un ulteriore sviluppo dell'impianto che è stato inoltre equipaggiato con una serie di apparecchiature che hanno consentito recentemente la realizzazione di alcuni test preliminari di rigenerazione.

I principali obiettivi principali della campagna sperimentale condotta nel corso dell'ultimo anno (ottobre 2011 – agosto 2012) sull'impianto da banco per la separazione della CO<sub>2</sub> oggetto del presente documento sono stati l'analisi delle prestazioni del processo in fase di assorbimento della CO<sub>2</sub> con soluzioni acquose di ammine e la messa a punto dell'impianto per l'effettuazione di test di rigenerazione degli stessi solventi.

Per quanto riguarda l'analisi delle prestazioni del processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> con solventi a base di ammine, nel corso della presente campagna sperimentale di è focalizzata l'attenzione sulle singole ammine, primarie (MEA, in due differenti concentrazioni), secondarie (DEA) e terziarie (MDEA), in soluzione acquosa. Limitando il discorso al solo processo di assorbimento, la MEA risulta essere l'ammina di gran lunga più efficace per la rimozione della CO<sub>2</sub> da gas di sintesi o fumi di combustione (simulati, nel corso delle sperimentazioni, come miscele bicomponente di azoto e anidride carbonica). D'altra parte la DEA e la MDEA si sono rivelate entrambe poco adatte in termini di capacità di assorbimento.

Oltre a tali test sono state effettuate, come anticipato, prove, anche se solo preliminari, con alcune miscele di ammine, con risultati incoraggianti che suggeriscono un adeguato approfondimento con un'apposita campagna sperimentale.

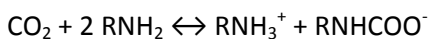
Al fine di mettere a punto l'impianto per poter effettuare test sistematici di rigenerazione dei solventi impiegati per l'assorbimento della CO<sub>2</sub>, l'apparato sperimentale è stato adeguatamente integrato con l'introduzione di nuove apparecchiature, quali principalmente un termostato per il riscaldamento delle soluzioni da rigenerare e la modifica delle linee di movimentazione dei solventi. Successivamente a tali adattamenti, sono stati effettuati test preliminari di rigenerazione che hanno consentito di verificare la funzionalità delle nuove apparecchiature e di raccogliere le prime indicazioni necessarie per una ulteriore messa a punto del processo e per la programmazione delle prossime campagne sperimentali.

## 1. Introduzione

I combustibili fossili, e in particolare il carbone, rappresentano una risorsa dalla quale non è possibile prescindere nel breve e medio termine. Tuttavia questi combustibili sono considerati i maggiori responsabili delle emissioni di anidride carbonica e, viste le crescenti preoccupazioni in merito ai possibili cambiamenti climatici correlabili principalmente all'incremento della concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera, appare necessario ridurre drasticamente le emissioni. A tal proposito, la strategia migliore nel breve termine appare quella dell'incremento dell'efficienza degli impianti di produzione di energia, mentre nel medio termine si punta sullo sviluppo di sistemi a emissioni nulle con tecniche CCS (Carbon Capture and Storage) di rimozione della CO<sub>2</sub> mediante una serie di interventi per la separazione dell'anidride carbonica, il suo trasporto e il confinamento geologico permanente della stessa. Dei tre interventi (separazione, trasporto e confinamento), alla separazione vanno tipicamente attribuiti circa il 50–80% dei costi totali legati alle CCS; pertanto essa rappresenta il punto critico sul quale concentrare maggiormente gli sforzi per migliorare la tecnologia e contenere i costi [1].

Per la diffusione su scala commerciale delle tecniche di separazione della CO<sub>2</sub>, devono ancora essere risolti una serie di problemi legati essenzialmente alla poca maturità tecnologica e ai costi relativi. Come spesso accade nel caso di tecnologie non consolidate, sono ad oggi aperte molte varianti basate su processi sia chimici che fisici quali l'assorbimento, l'adsorbimento, l'impiego di membrane e la criogenia. I processi che appaiono più promettenti nel lungo termine sono quelli di separazione con membrane, attualmente in fase di sviluppo, ma, nel breve termine, la soluzione più efficace ed economicamente accettabile per un'applicazione su larga scala è l'assorbimento mediante solventi liquidi di varia natura [2]. Tali processi di assorbimento, pur essendo tecnologicamente maturi, richiedono 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 tali 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<sub>2</sub>: per basse pressioni parziali della CO<sub>2</sub> si ricorre generalmente all'assorbimento chimico; nel caso invece di gas a elevata pressione parziale di CO<sub>2</sub> risulta tipicamente più conveniente l'assorbimento fisico.

Per quanto riguarda l'assorbimento chimico, la monoetanolamina (MEA) è al momento il solvente più efficace per la separazione di CO<sub>2</sub> perché presenta una efficienza di rimozione elevata e un costo relativamente limitato. Il suo basso peso molecolare permette di rimuovere più gas acido per unità di volume rispetto alle altre ammine e ciò riduce la quantità di ricircolo necessaria all'assorbimento. Il processo si basa sul principio della separazione per assorbimento chimico selettivo, in cui l'assorbimento della CO<sub>2</sub> da parte di una soluzione acquosa di MEA è accompagnato da una reazione chimica che ha l'effetto di incrementare la velocità di trasferimento di massa tra la fase gas e quella liquida. 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:



in cui la MEA è indicata con RNH<sub>2</sub>, il carbammato è indicato con RNHCOO<sup>-</sup>, e 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 di rigenerazione della soluzione avviene mediante apporto energetico e, a causa della stabilità del carbammato, la quantità di energia termica è, nel caso della MEA, pari a circa 1885 kJ/kg. La concentrazione di MEA normalmente utilizzata è pari al 30% in peso; aumenti della concentrazione possono favorire la capacità di assorbimento del solvente e ridurre il ricircolo necessario (e quindi i costi di esercizio dell'impianto), ma possono creare problemi operativi quali ad esempio la formazione di composti corrosivi.

Come precedentemente accennato, il principale aspetto critico relativo al processo di assorbimento con MEA è l'elevato consumo energetico necessario per la rigenerazione del solvente e le attività di ricerca puntano quindi al miglioramento di questo aspetto e in generale alla ricerca di solventi alternativi alla MEA.

A livello generale, il solvente ideale per la separazione della CO<sub>2</sub> dovrebbe presentare le seguenti caratteristiche [3]:

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

Oltre alla MEA (ammina primaria), altri solventi amminici spesso impiegati (singolarmente o in miscela) per la separazione dei gas acidi (quali la CO<sub>2</sub>) sono la dietanolammina (DEA, ammina secondaria) e la metildietanolammina (MDEA, ammina terziaria). Nei confronti dell'anidride carbonica, la DEA ha un'efficienza di rimozione minore della MEA, ma è meno corrosiva e, a causa della sua bassa tensione di vapore, ha basse perdite per vaporizzazione. Essa è caratterizzata da un calore di reazione minore di quello della MEA e ciò ne facilita la rigenerazione. La MDEA è un'ammina terziaria ed è utilizzata principalmente per la rimozione selettiva dei gas acidi (e in particolare dell'H<sub>2</sub>S in presenza di CO<sub>2</sub>). Essa, rispetto alla MEA, può essere rigenerata più facilmente, presenta una capacità di caricamento della soluzione più elevata ( $1 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MDEA}}$  contro  $0,5 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ ) ed è meno corrosiva. Tuttavia la MDEA, essendo un'ammina terziaria, non è in grado di reagire direttamente con la CO<sub>2</sub> poiché manca del legame N-H necessario per la formazione degli ioni carbammati. Oltre ai solventi menzionati, ammine stericamente impedito e numerose miscele di ammine, eventualmente additivate da altri composti, sono state testate al fine di diminuire la richiesta energetica del processo di rigenerazione, di ridurre il consumo di solvente e di migliorare le condizioni di corrosività e degradazione del solvente stesso [2].

Molti studi sono stati rivolti alla caratterizzazione delle prestazioni dei diversi solventi chimici, ma la maggior parte riportano risultati ottenuti su classici reattori di laboratorio (stirred cell e laminar jet absorber) in cui è nota e fissa l'area interfacciale per il trasferimento di massa. Tali reattori non tengono conto delle caratteristiche idrodinamiche dei dispositivi di contatto, che possono variare a seconda del tipo di solvente durante il funzionamento dell'impianto. L'utilizzo di una colonna a riempimento può consentire di ottenere utili informazioni in tal senso. Inoltre, poiché il principale parametro che condiziona il processo di assorbimento dell'anidride carbonica è la pressione parziale di CO<sub>2</sub> nella miscela di gas da trattare, appare di fondamentale importanza realizzare un impianto sperimentale quanto più possibile flessibile che consenta di analizzare il comportamento sia del syngas prodotto da differenti tecnologie di gassificazione che dei fumi di combustione.

In tale contesto si inserisce la scelta, da parte di Sotacarbo, di installare, mettere a punto e condurre delle attività sperimentali su un impianto bench-scale, denominato GAIA (Greenhouse gas Absorption In Amine-based solvents pilot plant) e installato presso i laboratori del Centro Ricerche Sotacarbo nel mese di ottobre 2010 (figura 1.1).



*Figura 1.1. L'impianto GAIA presso i laboratori Sotacarbo.*

L'impianto sperimentale è composto da una colonna di assorbimento e stripping, realizzata in vetro, suddivisa in una sezione superiore, provvista di riempimento (anelli Rashig anch'essi in vetro) e in una sezione inferiore, provvista di tre serpentine coassiali che costituiscono uno scambiatore di calore. L'impianto, inoltre, è stato equipaggiato con sistemi di miscelazione e distribuzione dei gas (azoto e anidride carbonica, forniti in bombole) che consentono di simulare il gas di sintesi o i fumi di combustione da trattare, oltre che con tutte le apparecchiature ausiliarie per lo stoccaggio e la distribuzione dei solventi, l'analisi dei dati e la sicurezza del personale operante.

I risultati ottenuti nel corso della prima campagna sperimentale condotta sull'impianto GAIA (progetto di ricerca CERSE 3° annualità), il cui scopo è stato principalmente quello di mettere a punto le apparecchiature e le procedure sperimentali, oltre che di fornire le prime indicazioni sul comportamento dei solventi in fase di assorbimento, hanno consentito una pianificazione più precisa della successiva campagna sperimentale.

Nel presente progetto di ricerca si è cercato di studiare il processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> testando vari solventi, quali MEA 5M e 7M, DEA 2M e MDEA 3M. Nello specifico sono state effettuate delle prove sperimentali per valutare l'efficienza di separazione della CO<sub>2</sub> dei diversi solventi, variando alcuni parametri chiave del processo quali la composizione della miscela gassosa alimentata all'impianto e il rapporto liquido/gas (L/G).

Inoltre l'impianto è stato equipaggiato con una stazione termostatica e di altri sistemi accessori che consentono l'impiego della colonna come stripper per il solvente. In tal modo è stato testato preliminarmente quello che risulta essere l'aspetto più critico di questa tecnologia: la rigenerazione termica del solvente caratterizzata da elevati consumi energetici che compromettono seriamente l'efficienza complessiva dell'impianto.

La prima parte del presente rapporto tecnico riporta una descrizione estremamente sintetica e generale dell'impianto e degli interventi di messa a punto che sono stati eseguiti su di esso. Per maggiori dettagli al riguardo si rimanda al rapporto "Impianto da banco per la separazione della CO<sub>2</sub> e la rigenerazione di solventi a base di ammine. Parte A: messa a punto delle apparecchiature" (Caboni et al., 2012), redatto nell'ambito dello stesso progetto di ricerca. Nella seconda parte si riportano invece i risultati dei test sperimentali di assorbimento che sono stati condotti nell'ambito del presente progetto di ricerca.

Successivamente sono riportati i principali risultati dei test preliminari di rigenerazione dei solventi (nella presente campagna sperimentale utilizzando solo MEA 5M), effettuati al fine di mettere a punto le apparecchiature e di definire le procedure operative.



## 2. Descrizione generale dell'impianto GAIA

Come riportato in introduzione, l'impianto GAIA è stato acquisito da Sotacarbo nell'ottobre 2010 e installato all'interno di un laboratorio dedicato presso il Centro Ricerche di Carbonia. L'impianto è stato reso operativo mediante l'introduzione di varie apparecchiature ausiliarie necessarie al suo corretto funzionamento. Uno schema semplificato dell'installazione nella sua globalità è riportato in figura 2.1.

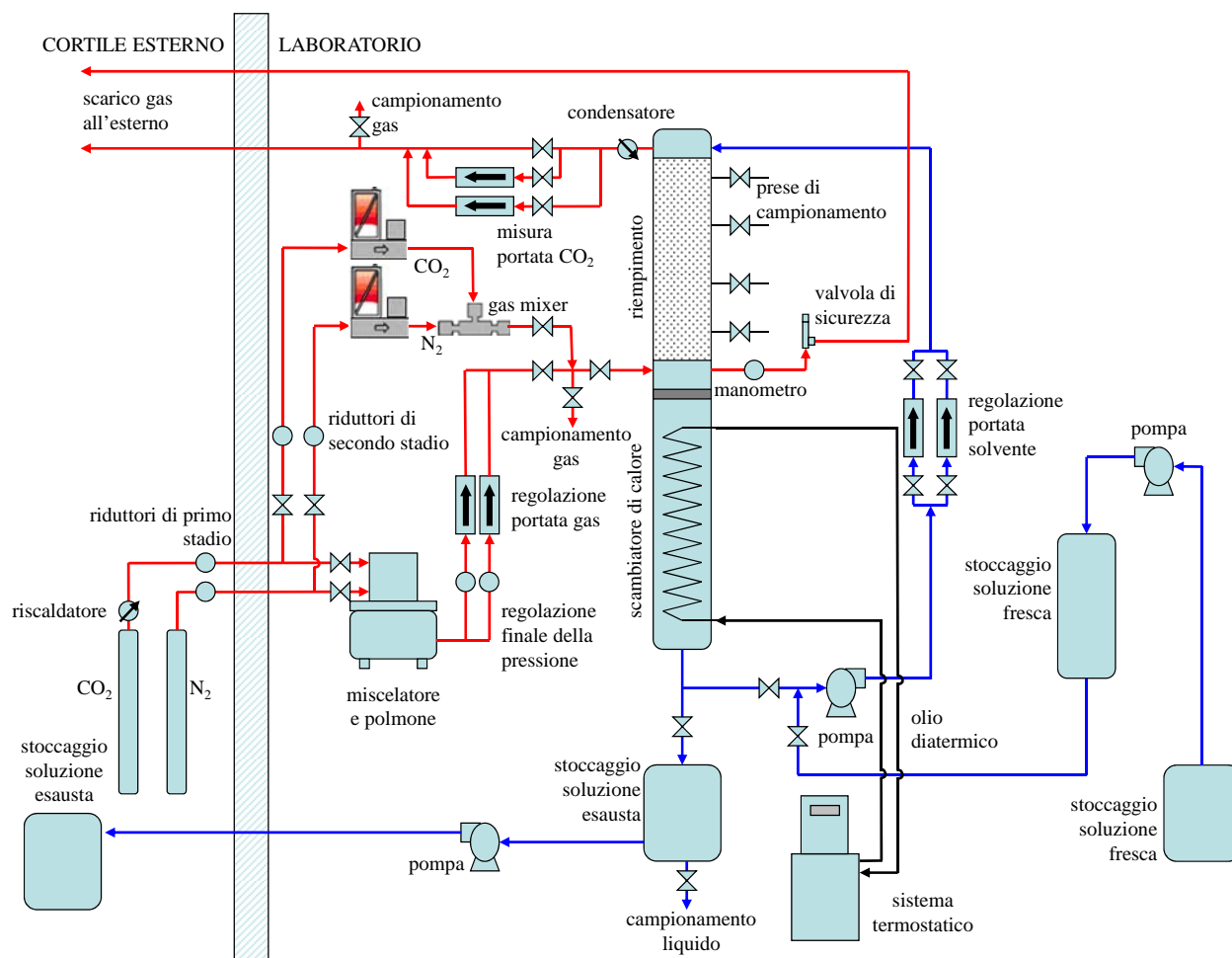


Figura 2.1. L'impianto GAIA: schema di processo.

L'impianto è costituito principalmente da una colonna di assorbimento e stripping che consente di realizzare il processo di assorbimento chimico della CO<sub>2</sub>, mediante solventi a base di ammine, e la successiva rigenerazione del solvente. La colonna è suddivisa in due sezioni:

- una sezione superiore provvista di riempimento composto da anelli Rashig in vetro;
- una sezione inferiore provvista di tre serpentine coassiali che costituiscono uno scambiatore di calore.

In fase di assorbimento, la corrente gassosa da trattare è costituita, nel particolare caso in esame, dai gas CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> stoccati in bombole distinte, alloggiato all'esterno del laboratorio. Preliminarmente si è scelta tale miscela sintetica binaria per valutare le prestazioni dell'impianto indipendentemente da eventuali fenomeni di degradazione del solvente che possono essere causati dalla presenza di ossigeno e altri componenti secondari.

Le due correnti, attraversato un primo stadio di riduzione della pressione, giungono a un sistema di miscelazione, a valle del quale la miscela gassosa ottenuta, con pressione e portata regolate indipendentemente, viene immessa in colonna attraverso un bocchello posizionato al di sotto del riempimento. La miscela risale verso l'alto in controcorrente con la soluzione di lavaggio adoperata nel

processo, immessa in corrispondenza della testa della colonna. Il gas trattato, costituito essenzialmente da  $N_2$ , viene da qui scaricato in atmosfera, all'esterno, tramite un condotto apposito. Sulla corrente gassosa in ingresso e su quella in uscita è prelevata, a intervalli temporali prestabiliti, una quantità campione che viene sottoposta ad analisi cromatografica in linea. In particolare la concentrazione residua di  $CO_2$  rappresenta un dato chiave per valutare l'efficienza di separazione del processo.

La soluzione acquosa del solvente adoperato di volta in volta per l'assorbimento è stoccata in due distinti serbatoi di accumulo e da questi inviata in testa alla colonna mediante una pompa. Dopo aver eseguito il lavaggio della corrente gassosa, la soluzione si deposita sul fondo e, da qui, è scaricata tramite una valvola di spurgo a un contenitore di raccolta e, con l'ausilio di una pompa, al serbatoio esausti, posizionato all'esterno del laboratorio. A intervalli temporali prestabiliti, dal fondo della colonna possono essere raccolti campioni di solvente per l'esecuzione di analisi chimiche per la determinazione di pH, densità e caricamento di  $CO_2$ .

Un sistema di valvole consente di operare il processo di assorbimento in differenti modalità:

- funzionamento a ciclo aperto once-through;
- funzionamento a ciclo chiuso con ricircolo del solvente.

Il processo di rigenerazione del solvente è realizzato off-line (ovvero non contemporaneo all'assorbimento) e la temperatura richiesta dal processo (120-130 °C) è raggiunta utilizzando il calore fornito al sistema mediante un sistema termostatico a olio diatermico, che scorre in circuito chiuso all'interno delle serpentine presenti nella parte inferiore della colonna. Anche in fase di rigenerazione, sul solvente in ingresso e in uscita dal sistema, possono essere effettuati campionamenti per le analisi di caratterizzazione del solvente stesso al fine di valutare il grado di efficienza del processo.

Per una descrizione dettagliata delle principali apparecchiature e della strumentazione che costituiscono il sistema si rimanda al rapporto "Impianto da banco per la separazione della  $CO_2$  e la rigenerazione di solventi a base di ammine. Parte A: messa a punto delle apparecchiature" (Caboni et al., 2012), redatto nell'ambito dello stesso progetto di ricerca.

### 3. Organizzazione della campagna sperimentale

I risultati ottenuti nel corso della prima campagna sperimentale condotta sull'impianto GAIA (progetto di ricerca CERSE 3° annualità), il cui scopo è stato principalmente quello di mettere a punto le apparecchiature e le procedure sperimentali, oltre che fornire le prime indicazioni sul comportamento dei solventi in fase di assorbimento, hanno consentito una pianificazione più precisa della successiva campagna sperimentale. Nel presente progetto di ricerca si è cercato di studiare il processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> testando vari solventi, quali MEA 5M e 7M, DEA 2M e MDEA 3M. Inoltre l'impianto è stato equipaggiato con una stazione termostatica che consente l'impiego della colonna come stripper per il solvente e sono stati effettuati i test preliminari di messa a punto del sistema in fase di rigenerazione.

#### 3.1 Prove di assorbimento a ciclo chiuso

Nella prima parte della campagna sperimentale, oggetto del presente progetto di ricerca, sono stati effettuati una serie di test a ciclo chiuso nell'intento di realizzare uno screening preliminare dei diversi solventi. Poiché l'assorbimento chimico con ammine è la scelta tecnologica tipica dei sistemi di separazione della CO<sub>2</sub> sui fumi di combustione, si è scelto di operare con una concentrazione di CO<sub>2</sub> pari a circa il 15% in volume. Per quanto riguarda invece il solvente, come base di riferimento, è stata scelta la MEA con concentrazione pari al 30% in peso (5M). Sono state inoltre condotte delle prove di saturazione su MEA in diversa concentrazione (7M), su DEA 2M e su MDEA 3M. La tabella 4.1 riporta una sintesi schematica delle prove di saturazione eseguite.

*Tabella 4.1. Test di saturazione effettuati.*

| Prova | Tipologia di prova                 | Solvente |
|-------|------------------------------------|----------|
| 1     | Saturazione (15% CO <sub>2</sub> ) | MEA 5M   |
| 2     | Saturazione (15% CO <sub>2</sub> ) | MDEA 3M  |
| 3     | Saturazione (15% CO <sub>2</sub> ) | DEA 2M   |
| 4     | Saturazione (15% CO <sub>2</sub> ) | MEA 7M   |

Per una maggiore ripetibilità dei risultati, inoltre, i test di saturazione a ciclo chiuso per ciascun solvente sono stati effettuati in doppio.

#### 3.2 Test preliminari di saturazione con miscele di solventi

A livello preliminare, nella prima fase della sperimentazione sono stati effettuati alcuni test di saturazione con miscele di solventi che appaiono piuttosto interessanti. In particolare, sono state testate le seguenti miscele (le percentuali indicate sono in peso) di MEA, MDEA e piperazina (PZ):

- MDEA (28%) + PZ (2%) in soluzione acquosa;
- MEA (15%) + MDEA (14%) + PZ (1%) in soluzione acquosa;
- MEA (7.5%) + MDEA (7%) + PZ (0.5%) in soluzione acquosa.

La miscela MDEA-PZ (30% in peso totale) è stata proposta come alternativa alla MEA 5M (30% in peso) che normalmente viene considerata come il solvente più efficace per la separazione della CO<sub>2</sub> (per via della elevata efficienza di rimozione e del basso costo). La MDEA, rispetto alla MEA, può essere rigenerata più facilmente, presenta una capacità di caricamento della soluzione più alta ed è meno corrosiva; tuttavia, essendo un'ammina terziaria, non è in grado di reagire direttamente con la CO<sub>2</sub>. È stata quindi inserita nella miscela anche la piperazina, che migliora l'efficienza del processo agendo come promotore, formando rapidamente carbammati con la CO<sub>2</sub>.

Le altre miscele, con due differenti diluizioni (complessivamente 30 e 15% in peso) sono state testate preliminarmente a ciclo chiuso per valutare le prestazioni a saturazione del processo e per confrontarle con quelle ottenute, nelle stesse condizioni operative (riportate nella tabella 4.2), per la MEA 5M (30% in peso).

Tabella 4.2. Condizioni sperimentali dei test di saturazione con miscele di ammine.

| Parametri operativi  |                         |
|--|-------------------------|
| Portata miscela gassosa (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ) | 2,1 Nm <sup>3</sup> /h  |
| Composizione miscela gassosa                               | 15 % CO <sub>2</sub>    |
| Portata solvente a ricircolo                               | 25,0 dm <sup>3</sup> /h |
| Temperatura inizio prova                                   | 25 °C                   |

La figura 4.1 riporta l'andamento della concentrazione (in termini di percentuale volumetrica) della CO<sub>2</sub> in uscita dalla colonna di assorbimento durante le prove di saturazione. La concentrazione di CO<sub>2</sub> in ingresso si è mantenuta stabile durante il corso della prova e i risultati dei test sperimentali condotti sull'impianto mostrano una buona ripetibilità.

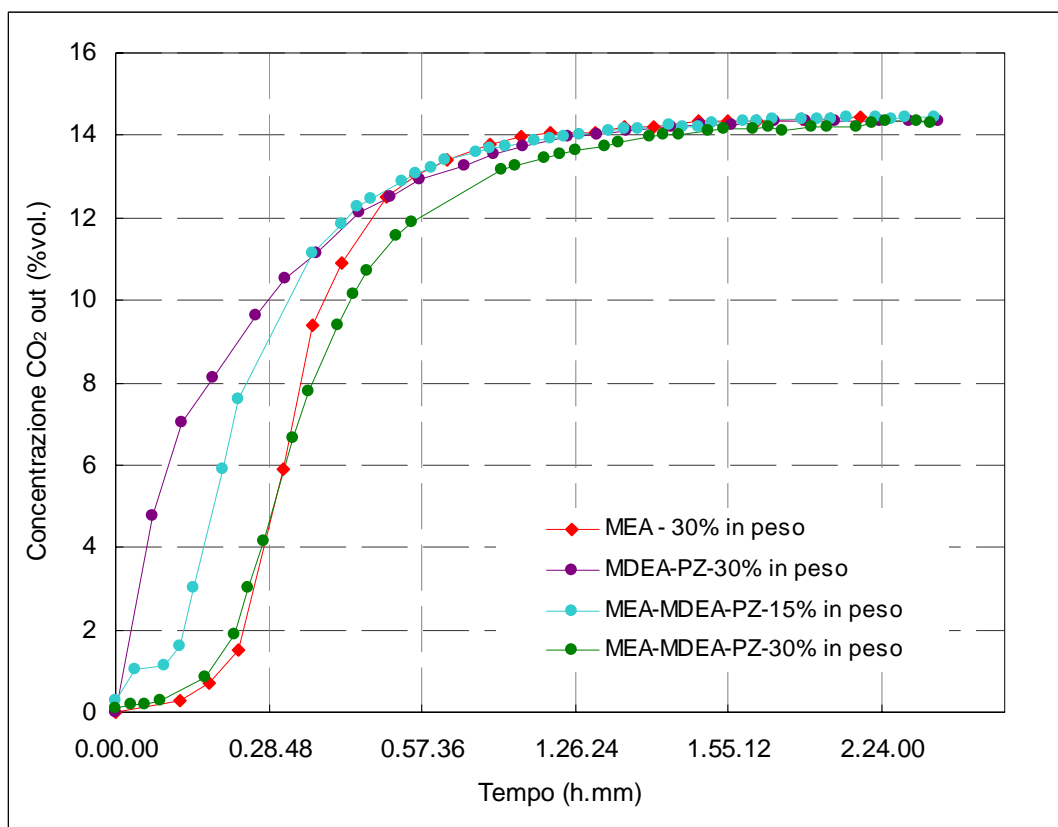


Figura 4.1. Test di saturazione su diversi solventi.

In ogni caso si fa presente che tali test sono da considerarsi esclusivamente di carattere preliminare, in quanto effettuati prima delle modifiche apportate all'impianto (e, in particolare, al sistema di alimentazione dei gas) e in condizioni operative leggermente differenti rispetto a quelle successivamente adottate. I risultati non sono pertanto direttamente confrontabili con quelli ottenuti nelle successive prove descritte al paragrafo 7.1 del presente documento. Essi però confermano l'interesse per tali miscele di solventi, che saranno oggetto di sperimentazione e approfondimento nel corso delle prossime campagne sperimentali.

### 3.3 Prove di assorbimento a ciclo aperto

Dopo aver analizzato il comportamento a saturazione dei diversi solventi, sono state condotte delle prove di assorbimento a ciclo aperto per valutare l'efficienza di cattura della CO<sub>2</sub>, variando alcuni parametri chiave del processo quali la composizione della miscela gassosa alimentata all'impianto e il rapporto liquido/gas (L/G). Nello specifico è stato analizzato il processo di assorbimento chimico della CO<sub>2</sub> su correnti gassose che presentano concentrazioni di CO<sub>2</sub> pari al 5, 15 e 30% in volume; tali concentrazioni corrispondono rispettivamente, in linea di massima, ai valori tipici dei fumi di impianti turbogas e di impianti supercritici a polverino di carbone, oltre che del syngas della piattaforma pilota Sotacarbo (a valle del processo di CO-shift).

Per quanto riguarda la scelta del solvente, il comportamento della MEA 5M, che attualmente è il solvente più utilizzato per la cattura della CO<sub>2</sub>, è stato confrontato con quelli di MEA 7M, DEA 2M e MDEA 3M. Per ogni solvente, e per ogni concentrazione di CO<sub>2</sub>, sono state effettuate quindi delle prove analizzando tre diversi rapporti L/G (espressi come kg<sub>solvente</sub>/kg<sub>gas</sub>). La tabella 4.3 riporta una sintesi schematica delle prove a ciclo aperto eseguite.

*Tabella 4.3. Test a ciclo aperto effettuati.*

| Prova | Tipologia di prova  | Solvente |
|-------|---|----------|
| 5     | Assorbimento (al variare di L/G e della % CO <sub>2</sub> ) | MEA 5M   |
| 6     | Assorbimento (al variare di L/G e della % CO <sub>2</sub> ) | MEA 7M   |
| 7     | Assorbimento (al variare di L/G e della % CO <sub>2</sub> ) | MDEA 3M  |
| 8     | Assorbimento (al variare di L/G e della % CO <sub>2</sub> ) | DEA 2M   |

### 3.4 Test preliminari di messa a punto del sistema di rigenerazione

Una volta completata l'installazione delle apparecchiature specificamente acquistate per la realizzazione dei test di rigenerazione, è stata effettuata una serie di prove preliminari di verifica delle stesse apparecchiature e dell'intero sistema.

In particolare sono stati effettuati test specifici di tenuta ei nuovi condotti in acciaio e dei condotti dell'olio diatermico del termostato; a seguito dei vari problemi tecnici riscontrati, è stato quindi possibile mettere a punto il sistema per i test veri e propri.

Tali test sono stati effettuati tutti a ciclo chiuso, portando il solvente (MEA 5M precedentemente impiegata per le prove di assorbimento della CO<sub>2</sub> nei reattori a gorgogliamento della "linea a caldo" della piattaforma pilota Sotacarbo) alla temperatura di ebollizione (pari a circa 101 °C, mantenuta grazie a una temperatura di set point del termostato pari a 120 °C). Le prove sono state condotte in condizioni operative analoghe, variando solamente il tempo di ebollizione.

Nel corso di ciascuna prova sono stati trattati circa 3 dm<sup>3</sup> di solvente, del quale è stato determinato il caricamento (secondo la metodica illustrata al paragrafo 6.2 del presente documento) sia prima che dopo il processo di rigenerazione.

## 4. Procedure operative

Nel seguito si ripropone la sintesi, analoga a quella riportata nel rapporto “Impianto da banco per la separazione della CO<sub>2</sub> e la rigenerazione di solventi a base di ammine. Parte A: messa a punto delle apparecchiature” (Caboni et al., 2012), delle procedure operative per la gestione dei test sperimentali, sia per il processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> (funzionamento dell’impianto a ciclo chiuso e a ciclo aperto) che per il processo di rigenerazione del solvente.

### 4.1 Procedure operative per test di assorbimento a ciclo chiuso

La sperimentazione è stata condotta a ciclo chiuso con ricircolo del solvente, immettendo nella colonna una quantità nota di solvente e saturando lo stesso con CO<sub>2</sub> mediante una corrente gassosa a flusso costante. La figura 5.1 riporta lo schema di processo dell’impianto evidenziando la posizione delle valvole in tale modalità di funzionamento.

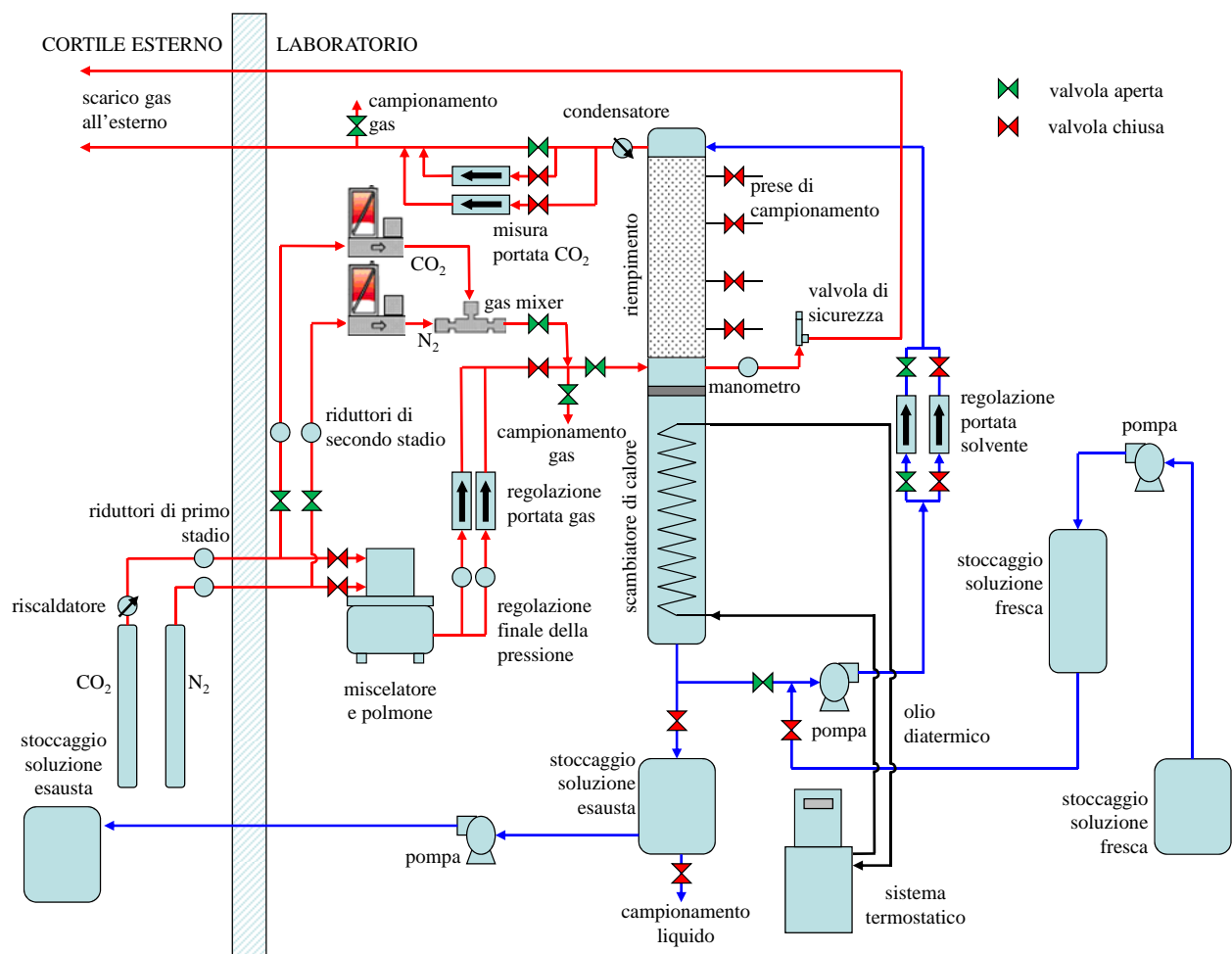


Figura 5.1. Schema generale di processo per prove di assorbimento a ciclo chiuso.

I test sperimentali di funzionamento con il solvente a ciclo chiuso sono strutturati secondo le procedure di seguito sintetizzate.

#### Fase di avviamento

- collegamento e avviamento del gascromatografo;
- collegamento elettrico delle termocoppie e del registratore videografico;
- collegamento elettrico dei misuratori e regolatori massici della portata;

- apertura delle bombole di azoto e anidride carbonica e regolazione della pressione sul primo stadio di riduzione (tipicamente 10 bar relativi);
- regolazione della pressione sul secondo stadio di riduzione (tipicamente 5 bar relativi);
- riempimento parziale del serbatoio della colonna da 25 dm<sup>3</sup> di solvente fresco mediante apposita pompa (i volumi saturati sono pari a circa 2 dm<sup>3</sup>);
- chiusura delle valvole di spurgo dal fondo della colonna e dalla linea di rilancio del solvente;
- chiusura della valvola di ricircolo e apertura della valvola di alimentazione del solvente alla pompa tramite il fondo del serbatoio;
- accensione della pompa e invio del solvente per ottenere sul fondo della colonna un battente di liquido;
- chiusura della valvola di alimentazione del solvente alla pompa tramite il fondo del serbatoio e apertura della valvola di ricircolo;
- regolazione della portata di ricircolo di solvente al valore di 25,0 dm<sup>3</sup>/h;
- apertura delle valvole di alimentazione dell'azoto e dell'anidride carbonica a monte dei misuratori e regolatori massici della portata;
- apertura della linea di invio gas in colonna e delle linee di alimentazione della miscela gassosa al gascromatografo;
- regolazione della portata e della composizione della miscela sul software di gestione dei misuratori e regolatori massici della portata al valore di 3,0 Nm<sup>3</sup>/h;
- inizio del test sperimentale.

#### Fase di spegnimento

- interruzione dell'alimentazione della miscela gassosa all'analizzatore e alla colonna;
- spegnimento della pompa ricircolo solvente;
- interruzione dell'alimentazione elettrica dei misuratori e regolatori massici della portata;
- interruzione dell'alimentazione elettrica delle termocoppie e del registratore videografico;
- spegnimento del gascromatografo;
- raccolta campione di soluzione esausta;
- riempimento con acqua del serbatoio di caricamento e successivo lavaggio dell'impianto.

#### 4.2 Procedure operative per test di assorbimento a ciclo aperto

La sperimentazione relativa al processo di assorbimento con il solvente a ciclo aperto prevede l'ottimizzazione del rapporto L/G ( $\text{kg}_{\text{solvente}}/\text{kg}_{\text{gas}}$ ) per ogni solvente e per ogni concentrazione di CO<sub>2</sub> analizzata. La figura 5.2 riporta lo schema di processo dell'impianto evidenziando la posizione delle valvole in tale modalità di funzionamento.

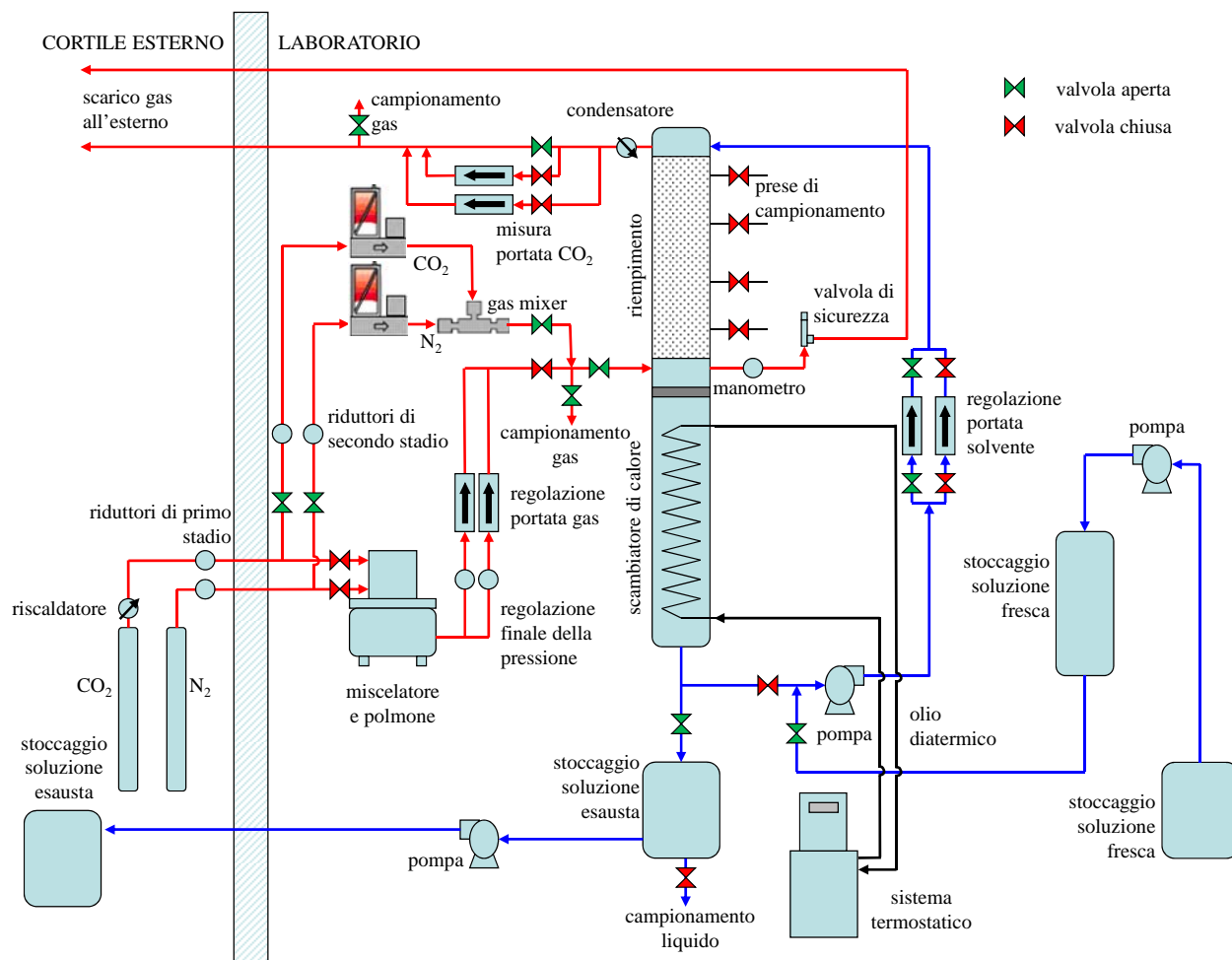


Figura 5.2. Schema generale di processo per prove di assorbimento a ciclo aperto.

I test sperimentali di funzionamento con il solvente a ciclo aperto sono strutturati secondo le procedure di seguito sintetizzate.

#### Fase di avviamento

- collegamento e avviamento del gascromatografo;
- collegamento elettrico delle termocoppie e del registratore videografico;
- collegamento elettrico dei misuratori e regolatori massici della portata;
- apertura delle bombole di azoto e anidride carbonica e regolazione della pressione sul primo stadio di riduzione (tipicamente 10 bar relativi);
- regolazione della pressione sul secondo stadio di riduzione (tipicamente 5 bar relativi);
- riempimento del serbatoio della colonna da 25 dm<sup>3</sup> di solvente fresco mediante apposita pompa;
- chiusura delle valvole di spurgo dal fondo della colonna e dalla linea di rilancio del solvente;
- chiusura della valvola di ricircolo e apertura della valvola di alimentazione del solvente alla pompa tramite il fondo del serbatoio;
- accensione della pompa e invio del solvente per ottenere sul fondo della colonna un battente di liquido;
- apertura delle valvole di alimentazione dell'azoto e dell'anidride carbonica a monte dei misuratori e regolatori massici della portata;
- apertura della linea di invio gas in colonna e delle linee di alimentazione della miscela gassosa al gascromatografo;
- inertizzazione delle linee mediante un flusso di azoto;



- regolazione della portata di solvente con uno dei due rotametri disponibili, a seconda del valore della portata stessa;
- regolazione dello spurgo necessario ad assicurare l'altezza costante del battente durante il funzionamento a ciclo aperto;
- regolazione della portata e della composizione della miscela sul software di gestione dei misuratori e regolatori massici della portata;
- inizio del test sperimentale.

### Fase di funzionamento

Durante ciascuna prova sono stati analizzati tre diversi rapporti L/G e tre diversi valori di concentrazione di CO<sub>2</sub>; la tabella 5.1 riassume i valori di portata di gas e di solvente testati.

*Tabella 5.1. Condizioni sperimentali del test a ciclo aperto.*

| Parametri operativi          |                           |
|------------------------------|---------------------------|
| Composizione miscela gassosa | 5-15-30 % CO <sub>2</sub> |
| <i>Fase1</i>                 |                           |
| Portata Gas                  | 2,0 Nm <sup>3</sup> /h    |
| Portata Liquido              | 20 dm <sup>3</sup> /h     |
| <i>Fase2</i>                 |                           |
| Portata Gas                  | 2,5 Nm <sup>3</sup> /h    |
| Portata Liquido              | 20 dm <sup>3</sup> /h     |
| <i>Fase 3</i>                |                           |
| Portata Gas                  | 3,0 Nm <sup>3</sup> /h    |
| Portata Liquido              | 20 dm <sup>3</sup> /h     |

Nello specifico le prove sono state eseguite mantenendo costante la portata di liquido (20 dm<sup>3</sup>/h) e operando variazioni della portata di gas, come può essere osservato nella figura 5.3 in cui sono riportate la portata di CO<sub>2</sub> e la portata totale della miscela gassosa. Per ogni punto sperimentale analizzato si attendono le condizioni di stabilità lato gas e lato liquido.

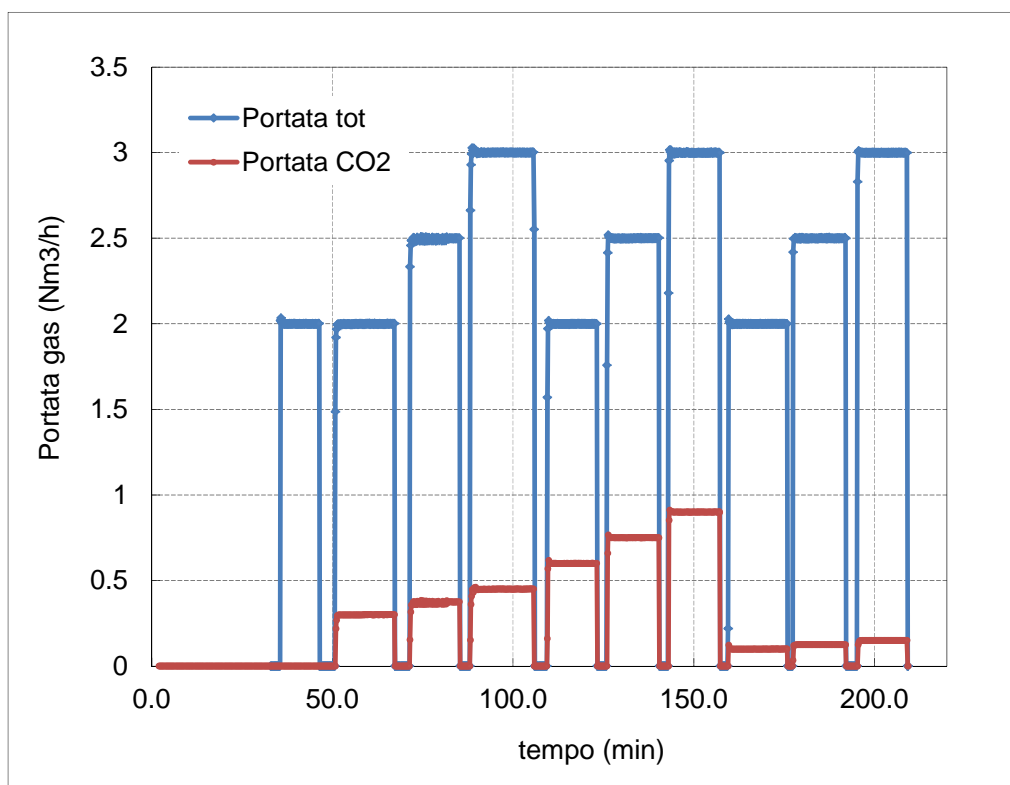


Figura 5.3. Andamento della portata totale di gas e di CO<sub>2</sub> durante la prova.

Le altre operazioni tipicamente eseguite nella fase di funzionamento sono:

- prelievo di un campione di liquido rappresentativo di ogni punto sperimentale analizzato, per effettuare le successive analisi di laboratorio (pH, densità e caricamento di CO<sub>2</sub>);
- verifica periodica del livello di solvente fresco nel serbatoio secondario ed eventuale reintegro mediante apposita pompa;
- verifica periodica del livello di solvente esausto nel serbatoio di raccolta ed eventuale spurgo mediante apposita pompa.

#### Fase di spegnimento

- interruzione dell'alimentazione della miscela gassosa all'analizzatore e alla colonna;
- spegnimento della pompa di ricircolo del solvente;
- interruzione dell'alimentazione elettrica dei regolatori massici della portata;
- interruzione dell'alimentazione elettrica delle termocoppie e del registratore videografico;
- spegnimento del gas cromatografo;
- scarico del solvente residuo presente in colonna;
- riempimento con acqua del serbatoio di caricamento e successivo lavaggio dell'impianto.

#### 4.3 Procedure operative per test preliminari di rigenerazione

Dopo la messa a punto del sistema di rigenerazione, sono stati eseguiti opportuni test preliminari di rigenerazione, a ciclo chiuso, secondo le procedure di seguito descritte. Lo schema generale di processo

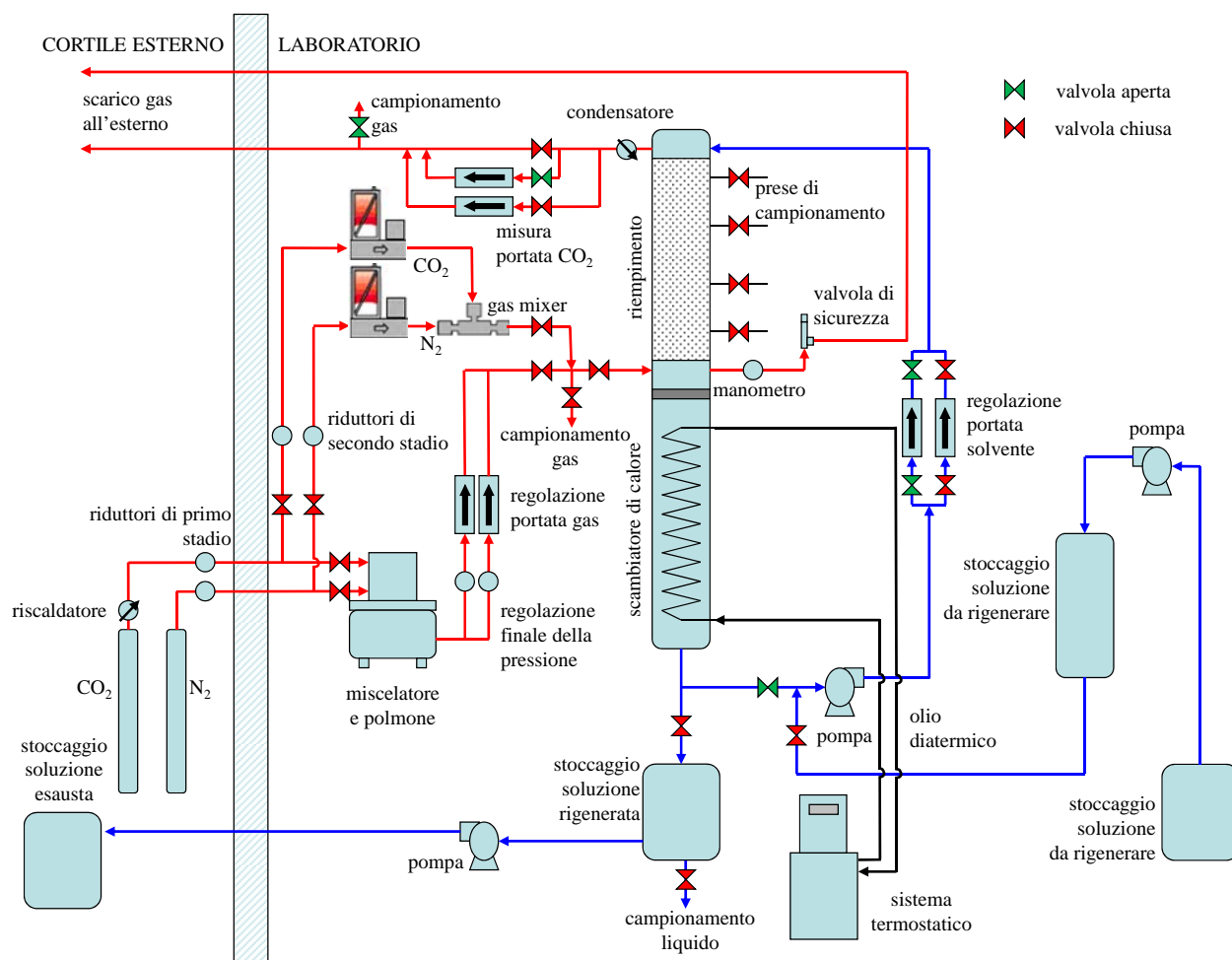


Figura 5.4. Schema generale di processo per prove preliminari di rigenerazione.

### Fase di avviamento

- avviamento del gas cromatografo;
- accensione del sistema di acquisizione;
- riempimento del serbatoio secondario (serbatoio in vetro da 25 dm<sup>3</sup>) dell'ammina da rigenerare;
- apertura della valvola al di sotto del serbatoio di carico e di quella di ricircolo (tra lo stesso serbatoio e la colonna), al fine di creare un battente iniziale;
- chiusura della valvola di ricircolo e accensione della pompa di rilancio al fine di creare il battente necessario per la prova (completo affogamento della serpentina, per un totale di circa 3 dm<sup>3</sup> di solvente da rigenerare);
- al raggiungimento del battente desiderato, chiusura del serbatoio secondario di accumulo e contestuale apertura della valvola di ricircolo;
- regolazione della portata di ricircolo (25-30 dm<sup>3</sup>/h) per mezzo del rotametro;
- apertura dell'acqua del sistema di raffreddamento dei gas e regolazione della portata (orientativamente 10-15 dm<sup>3</sup>/h, regolata a occhio in quanto il sistema è comunque sovradimensionato).

### Fase di riscaldamento

- commutazione del circuito dell'olio del termostato da interno a esterno;
- accensione del termostato e regolazione iniziale della temperatura di set point (60 °C);
- graduale incremento della temperatura di set point del termostato (inizialmente 20 °C ogni 20-30 minuti circa, poi, una volta che si arriva a 100 °C, ulteriore incremento di 10 °C ogni 20 minuti circa);

- inizio della fase di ebollizione della miscela, da protrarsi per il tempo stabilito per la specifica prova.

#### Fase di spegnimento

- spegnimento del termostato e commutazione del circuito dell'olio da esterno a interno;
- spegnimento della pompa di ricircolo del solvente;
- attesa del raffreddamento naturale della colonna (fino a una temperatura sul fondo colonna pari a circa 60°C);
- chiusura dell'acqua del circuito di raffreddamento;
- spegnimento del gas cromatografo;
- attesa di un ulteriore raffreddamento della colonna fino a circa 40-50 °C;
- spegnimento del sistema di acquisizione;
- campionamento del solvente trattato;
- scarico del solvente residuo in colonna;
- scarico e campionamento della condensa;
- lavaggio della colonna;
- svuotamento del serbatoio di scarico.

## 5. Metodi di analisi utilizzati

Il presente capitolo ripropone una descrizione sintetica delle metodologie di analisi del gas e della soluzione solvente impiegate nel corso dei test sperimentali oggetto del presente studio.

### 5.1 Analisi del gas

Come illustrato nel paragrafo 2.7, in ingresso e in uscita dalla colonna di assorbimento e stripping sono presenti due stacchi per il campionamento della miscela gassosa rispettivamente da trattare e trattata. Il gas campionato viene inviato, mediante tubi in rilsan, al micro gas cromatografo. Come anticipato, lo strumento è in grado di analizzare la concentrazione nel gas dei composti oggetto della ricerca ( $N_2$  e  $CO_2$ ) oltre che di altri componenti come  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2S$ ,  $COS$ ,  $C_2H_6$  e  $C_3H_8$ .

Il sistema è collegato a un PC dedicato e il funzionamento del micro gas cromatografo è gestito mediante il software *Soprane* per il controllo e l'acquisizione dei dati. Tutti i parametri di lavoro del micro gas cromatografo quali attivazione di valvole, impostazione temperatura delle colonne, ingresso del campione e linee di trasferimento, gestione dei segnali dei rilevatori, pneumatica elettronica e sistemi di campionamento, sono controllati e supervisionati. Il micro gas cromatografo utilizza un metodo che è in grado di fornire un'analisi ogni 3 minuti.

### 5.2 Analisi del solvente

Sia nel processo di assorbimento della  $CO_2$  mediante soluzioni a base di ammine, che nel processo di rigenerazione del solvente stesso, oltre alle analisi che vengono effettuate on-line per monitorare la composizione del gas in ingresso e in uscita dal sistema, risulta di fondamentale importanza la caratterizzazione del solvente. A tal proposito sono stati raccolti campioni di soluzione trattata al termine delle prove di saturazione e dopo aver raggiunto condizioni stabili nel sistema durante le prove di assorbimento a ciclo aperto. Inoltre, riguardo al processo di rigenerazione, sul solvente trattato, sono stati effettuati campionamenti prima e dopo il trattamento, al fine di valutare il grado di efficienza del processo. I campioni raccolti durante la sperimentazione sono stati in seguito caratterizzati, nei laboratori Sotacarbo, in termini di pH e densità. Nel caso delle soluzioni di monoetanolammina e dietanolammina, in diverse concentrazioni, è stato inoltre valutato il caricamento di  $CO_2$ , espresso come rapporto tra le moli di  $CO_2$  e le moli di ammina.

Le misure di pH sono state eseguite mediante un pH-metro (WTW- InoLab pH720, figura 6.1), mentre le analisi di densità sono state condotte con un densimetro (figura 6.2) dotato di termometro, che presenta campo scala  $1,000 - 1,200 \text{ g/cm}^3$  (divisione  $0,002 \text{ g/cm}^3$ ), e con zavorra in piombo.



Figura 6.1. pH-metro (WTW- InoLab pH720).



Figura 6.2. 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. La metodica (figura 6.3), riportata di seguito nel dettaglio, è stata ampiamente utilizzata per la caratterizzazione della MEA in diverse concentrazioni.

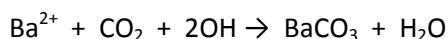


*Figura 6.3. Fase di titolazione della metodica SINTEF*

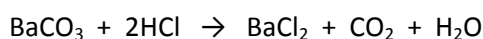
#### Descrizione della metodica

La concentrazione della CO<sub>2</sub> presente in una soluzione di monoetanolammina (MEA), e in particolare il caricamento della soluzione, può essere valutato mediante metodi di titolazione. Di tale metodo è descritta nel seguito la procedura analitica:

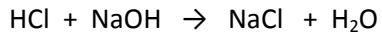
1. si prende 1 ml di campione di MEA esausta con CO<sub>2</sub> disciolta di cui si voglia conoscere la concentrazione di CO<sub>2</sub>;
2. si aggiungono al campione 41,7 ml di soluzione 0,3 M di cloruro di bario (BaCl<sub>2</sub>) e 50 ml di soluzione 0,1 M di soda (NaOH);
3. la miscela viene riscaldata e posta in ebollizione per circa 5 minuti al fine di far precipitare il carbonato di bario (secondo la reazione sotto riportata) e successivamente la miscela stessa viene raffreddata:



4. la miscela viene poi filtrata utilizzando un sistema di filtrazione con pompa da vuoto e filtri Millipore con dimensione dei pori di 0,45 µm;
5. il carbonato di bario depositato sul filtro viene recuperato con 50 ml di acqua distillata: la soluzione che si ottiene deve essere titolata con HCl e successivamente con NaOH;
6. la prima titolazione avviene con una soluzione 0,1 M di HCl: occorre aggiungere l'acido cloridrico fino all'ottenimento di una soluzione chiara (pH prossimo a 2) per effetto della reazione seguente:



7. la seconda titolazione avviene invece con una soluzione 0,1 M di NaOH: si aggiunge soda fino a raggiungere un valore di pH di 5,27; la reazione con la soda è la seguente:



8. sulla base delle quantità di acido cloridrico e di soda aggiunte per la titolazione si risale al numero di moli di CO<sub>2</sub> nel volume di MEA considerato secondo la formula seguente:

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} - C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{2}$$

Il fattore 2 è legato al fatto che due moli di HCl consentono di ottenere una mole di CO<sub>2</sub>.

Una procedura leggermente differente da quella appena descritta potrebbe consentire di valutare il caricamento delle soluzioni di MDEA. Tale procedura, però, necessita di una ulteriore verifica e messa a punto, per cui non è stata considerata nel presente studio.



## 6. Analisi dei risultati dei test sperimentali di assorbimento

Come discusso in precedenza, nel corso della sperimentazione oggetto del presente rapporto sono stati eseguiti test sperimentali a ciclo chiuso per analizzare le condizioni di saturazione dei diversi solventi e test a ciclo aperto per lo studio delle prestazioni del processo di assorbimento in diverse condizioni operative.

### 6.1 Risultati delle prove di saturazione a ciclo chiuso

Come specificato nel capitolo riguardante l'organizzazione della campagna sperimentale, i test realizzati nella prima parte della campagna stessa hanno analizzato il comportamento a saturazione della MEA 5M e 7M, della DEA 2M e della MDEA 3M. Per quanto riguarda la composizione della miscela, come anticipato, si è scelto di operare con una concentrazione di CO<sub>2</sub> pari a circa il 15% in volume poiché l'assorbimento chimico con ammine è la scelta tecnologica tipica dei sistemi di separazione della CO<sub>2</sub> sui fumi di combustione. Le prove discusse nella presente sezione sono state condotte a ciclo chiuso con ricircolo del solvente, immettendo nella colonna una quantità nota di solvente fresco (pari a circa 2 dm<sup>3</sup>) e saturando lo stesso con CO<sub>2</sub> mediante una corrente gassosa a flusso costante. Dopo aver messo a punto il nuovo sistema di distribuzione dei gas, si è stabilito di effettuare le prove di saturazione con una portata di miscela gassosa pari a 3 Nm<sup>3</sup>/h e con una portata di liquido pari a 25 dm<sup>3</sup>/h. Nello specifico, tutte le prove sono state condotte nelle stesse condizioni operative, riepilogate in tabella 7.1.

*Tabella 7.1. Condizioni sperimentali dei test di saturazione.*

| Parametri operativi  |                         |
|--|-------------------------|
| Portata miscela gassosa (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ) | 3,0 Nm <sup>3</sup> /h  |
| Composizione miscela gassosa                               | 15% CO <sub>2</sub>     |
| Portata solvente a ricircolo                               | 25,0 dm <sup>3</sup> /h |
| Pressione in colonna                                       | 1,08 bar assoluti       |
| Temperatura operativa                                      | 25-50°C                 |

Durante le prove, la concentrazione di CO<sub>2</sub> in ingresso è stata mantenuta stabile e i risultati dei test sperimentali condotti sull'impianto hanno mostrato una buona ripetibilità. Va sottolineato che durante le prove si è verificata una variazione della temperatura in colonna a testimonianza del fatto che il processo non avviene in condizioni isoterme. Nello specifico, la temperatura nella colonna di assorbimento, che inizialmente è pari a circa 25 °C, raggiunge tipicamente i 50 °C al termine delle prove di saturazione. L'aumento della temperatura dovrebbe da un lato aumentare le costanti cinetiche e quindi la velocità di assorbimento; tuttavia, all'aumentare della temperatura stessa, si ha una riduzione della solubilità del gas [4].

La quantità di CO<sub>2</sub> assorbita nell'unità di tempo ( $Q_{CO_2}$ ) è stata calcolata come:

$$Q_{CO_2} \left[ \frac{mol_{CO_2}}{s} \right] = \left( n_{CO_2}^{in} \left[ \frac{mol_{CO_2}}{s} \right] - \frac{x_{CO_2}^{out} [fraz. \cdot molare] \cdot n_{N_2} [mol_{N_2} / s]}{(1 - x_{CO_2}^{out}) [fraz. \cdot molare]} \right)$$

dove  $n_{CO_2}$  rappresenta le moli di CO<sub>2</sub> in ingresso alla colonna nell'unità di tempo,  $x_{CO_2}$  è la frazione molare di CO<sub>2</sub> in uscita dalla colonna di assorbimento e  $n_{N_2}$  sono le moli di azoto in entrata (e in uscita) alla colonna nell'unità di tempo.

La figura 7.1 mostra l'andamento temporale della CO<sub>2</sub> assorbita dai diversi solventi analizzati nel corso della campagna sperimentale.

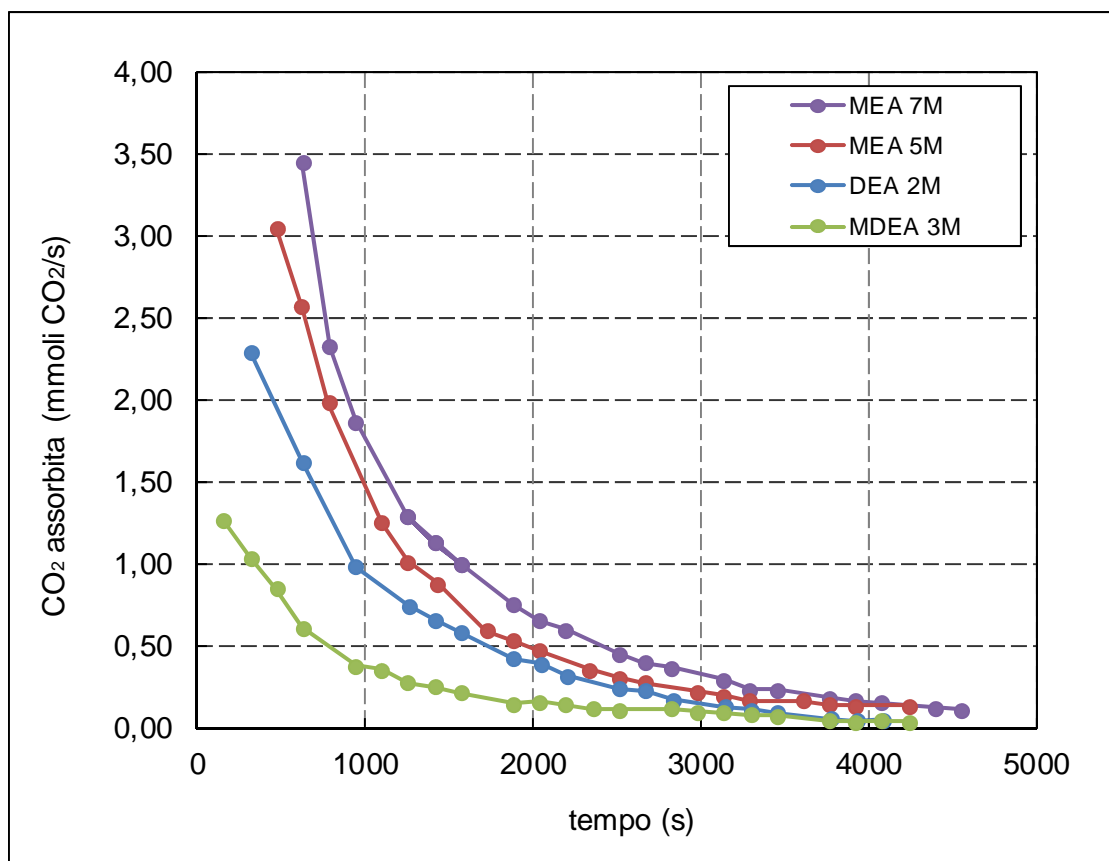
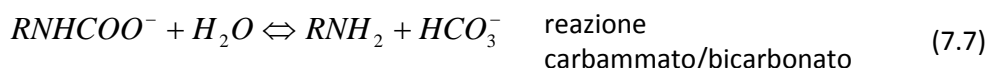
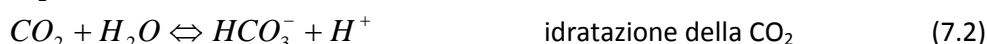


Figura 7.1. Confronto della CO<sub>2</sub> assorbita nel tempo dai diversi solventi.

Dagli andamenti della quantità di CO<sub>2</sub> assorbita nell'unità di tempo riportati in figura, si evince chiaramente che la MEA è cineticamente favorita, soprattutto nella prima frazione di prova, rispetto agli altri solventi analizzati. La MEA infatti, essendo un'ammina primaria, reagisce molto velocemente con la CO<sub>2</sub>. Per tale processo di assorbimento il meccanismo di reazione può essere schematizzato nel modo seguente [5-8]:

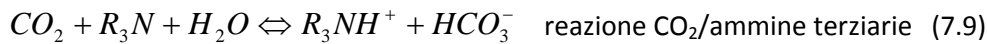


in cui R (nelle reazioni 7.5, 7.6 e 7.7) rappresenta il gruppo CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH. La reazione della CO<sub>2</sub> con l'acqua (7.2) è molto lenta, la reazione tra la CO<sub>2</sub> e gli ioni idrossili (7.4) è veloce, la reazione della CO<sub>2</sub> con la MEA (7.6) è ionica ed è praticamente istantanea, mentre la reazione 7.5 è del secondo ordine ed è lo stadio controllante.

Per quanto riguarda il confronto tra le soluzioni di MEA in differente concentrazione, da un punto di vista cinetico l'aumento della concentrazione porta a un aumento della velocità di reazione perché aumenta la MEA attiva disponibile in soluzione; tuttavia, va considerato che all'aumentare della concentrazione, si possono presentare problemi operativi quali ad esempio la formazione di composti corrosivi.

Relativamente alle altre soluzioni, con l'aumentare del grado di sostituzione del gruppo amminico (passaggio da ammina primaria a secondaria e terziaria), la formazione del carbammato è meno favorita e quindi peggiorano le prestazioni del solvente.

Si riporta di seguito la principale reazione che avviene tra la CO<sub>2</sub> e le ammine secondarie (R<sub>2</sub>NH) e quella tra la CO<sub>2</sub> e le ammine terziarie (R<sub>3</sub>N):



in cui R rappresenta ancora il gruppo CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH.

In particolare la MDEA, essendo un'ammina terziaria, non è in grado di reagire direttamente con la CO<sub>2</sub> poiché manca del legame N-H necessario per la formazione degli ioni carbammati. Il vantaggio dell'impiego di ammine terziarie, rispetto alla MEA, è che una mole di CO<sub>2</sub> reagisce con 1 mole di ammina, rispetto alle 2 moli richieste nel caso delle ammine primarie e secondarie. Tali caratteristiche comportano un risparmio in termini di richiesta energetica nella fase di rigenerazione e un ulteriore vantaggio deriva dalla resistenza alla degradazione termica e dalla limitata azione corrosiva nei confronti delle strutture metalliche.

Ogni solvente è stato inoltre caratterizzato in termini di pH e densità al termine di ogni prova. Infine i campioni saturi di solvente (fatta eccezione per la MDEA) sono stati analizzati mediante le metodiche riportate nel capitolo precedente per valutare il caricamento di CO<sub>2</sub>, espresso come rapporto tra le moli di CO<sub>2</sub> e le moli di ammina. La tabella 7.2 riporta in sintesi i risultati di tali analisi.

Tabella 7.2. Caratterizzazione dei solventi impiegati per i test di saturazione.

| n. | data prova | solvente | densità<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | pH   | caricamento<br>(mol <sub>CO2</sub> /mol <sub>solv</sub> ) |
|----|------------|----------|---------------------------------|------|---|
| 1  | 11/05/2012 | MEA 5M   | 1052                            | 9,20 | 0,277   |
| 2  | 11/05/2012 | MEA 5M   | 1088                            | 8,47 | 0,444   |
| 3  | 15/05/2012 | MDEA 3M  | 1038                            | 8,89 | n.d.  |
| 4  | 15/05/2012 | MDEA 3M  | 1045                            | 8,81 | n.d.  |
| 5  | 25/05/2012 | DEA 2M   | 1028                            | 8,29 | 0,464   |
| 6  | 25/05/2012 | DEA 2M   | 1046                            | 8,22 | n.d.  |
| 7  | 25/05/2012 | MEA 7M   | 1083                            | 9,08 | 0,255   |

## 6.2 Prove a ciclo aperto

Successivamente ai test a ciclo chiuso, sono state condotte prove a ciclo aperto per valutare l'efficienza di assorbimento della CO<sub>2</sub>. Come riportato in precedenza, è stato analizzato il processo di assorbimento chimico della CO<sub>2</sub> su correnti gassose che presentano concentrazioni di CO<sub>2</sub> (diluata in azoto) pari al 5, 15 e 30% in volume. Per quanto riguarda il solvente, il comportamento della MEA 5M è stato confrontato con MEA 7M, DEA 2M e MDEA 3M.

Per ogni solvente, e per ogni concentrazione di CO<sub>2</sub>, sono state eseguite quindi le prove analizzando tre diversi rapporti L/G (kg<sub>solvente</sub>/kg<sub>gas</sub>), mantenendo costante la portata di liquido (20 dm<sup>3</sup>/h) e operando variazioni della portata di gas.

I dati raccolti durante il test sperimentale sono stati elaborati per ottenere informazioni sulle prestazioni dell'impianto esercito nelle diverse condizioni operative. In particolare è stato possibile valutare l'efficienza di separazione della CO<sub>2</sub> in funzione della concentrazione della stessa CO<sub>2</sub>, del rapporto L/G e della composizione del solvente. Le tabelle 7.3, 7.4, 7.5 e 7.6 riportano in sintesi, per ciascun solvente impiegato, i risultati di tale elaborazione e la caratterizzazione dei campioni del solvente stesso prelevati nelle varie fasi della prova.

Tabella 7.2. Risultati dei test a ciclo aperto con MEA 5M.

|   | Portata gas<br>(Nm <sup>3</sup> /h) | CO <sub>2</sub> in<br>ingresso<br>(%) | Portata<br>liquido<br>(dm <sup>3</sup> /h) | L/G<br>(kg <sub>solv</sub> /kg <sub>gas</sub> ) | Eff. rimoz.<br>CO <sub>2</sub><br>(%) | Densità<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | pH    | caricamento<br>(mol <sub>CO2</sub> /<br>mol <sub>solv</sub> ) |
|---|-------------------------------------|---------------------------------------|--|---|---------------------------------------|---------------------------------|-------|---|
| 1 | 2,0                                 | 5                                     | 20   | 7,8   | 97,91                                 | 1025                            | 10,68 | 0,103   |
| 2 | 2,5                                 | 5                                     | 20   | 6,3   | 96,85                                 | 1026                            | 10,72 | n.d.  |
| 3 | 3,0                                 | 5                                     | 20   | 5,2   | 94,23                                 | 1031                            | 10,64 | n.d.  |
| 4 | 2,0                                 | 15                                    | 20   | 7,4   | 95,58                                 | 1049                            | 10,17 | 0,290   |
| 5 | 2,5                                 | 15                                    | 20   | 5,9   | 89,50                                 | 1063                            | 10,04 | 0,290   |
| 6 | 3,0                                 | 15                                    | 20   | 4,9   | 85,20                                 | 1064                            | 10,06 | 0,290   |
| 7 | 2,0                                 | 30                                    | 20   | 6,8   | 89,28                                 | 1080                            | 9,75  | 0,380   |
| 8 | 2,5                                 | 30                                    | 20   | 5,5   | 64,83                                 | 1096                            | 9,39  | 0,446   |
| 9 | 3,0                                 | 30                                    | 20   | 4,6   | 48,08                                 | 1102                            | 9,34  | 0,468   |

Tabella 7.3. Risultati dei test a ciclo aperto con MEA 7M.

|   | Portata gas<br>(Nm <sup>3</sup> /h) | CO <sub>2</sub> in<br>ingresso<br>(%) | Portata<br>liquido<br>(dm <sup>3</sup> /h) | L/G<br>(kg <sub>solv</sub> /kg <sub>gas</sub> ) | Eff. rimoz.<br>CO <sub>2</sub><br>(%) | Densità<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | pH    | caricamento<br>(mol <sub>CO2</sub> /<br>mol <sub>solv</sub> ) |
|---|-------------------------------------|---------------------------------------|--|---|---------------------------------------|---------------------------------|-------|---|
| 1 | 2,0                                 | 5                                     | 20   | 7,8   | 98,66                                 | 1027                            | 10,83 | 0,070   |
| 2 | 2,5                                 | 5                                     | 20   | 6,3   | 97,59                                 | 1029                            | 10,81 | n.d.  |
| 3 | 3,0                                 | 5                                     | 20   | 5,2   | 95,14                                 | 1030                            | 10,80 | n.d.  |
| 4 | 2,0                                 | 15                                    | 20   | 7,4   | 95,83                                 | 1050                            | 10,35 | 0,204   |
| 5 | 2,5                                 | 15                                    | 20   | 5,9   | 89,69                                 | 1062                            | 10,24 | 0,199   |
| 6 | 3,0                                 | 15                                    | 20   | 4,9   | 86,18                                 | 1069                            | 10,21 | 0,231   |
| 7 | 2,0                                 | 30                                    | 20   | 6,8   | 95,10                                 | 1090                            | 10,11 | 0,294   |
| 8 | 2,5                                 | 30                                    | 20   | 5,5   | 83,58                                 | 1087                            | 10,17 | 0,275   |
| 9 | 3,0                                 | 30                                    | 20   | 4,6   | 70,92                                 | 1102                            | 10,02 | 0,337   |

Tabella 7.4. Risultati dei test a ciclo aperto con DEA 2M.

|   | Portata gas<br>(Nm <sup>3</sup> /h) | CO <sub>2</sub> in<br>ingresso<br>(%) | Portata<br>liquido<br>(dm <sup>3</sup> /h) | L/G<br>(kg <sub>solv</sub> /kg <sub>gas</sub> ) | Eff. rimoz.<br>CO <sub>2</sub><br>(%) | Densità<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | pH   | caricamento<br>(mol <sub>CO2</sub> /<br>mol <sub>solv</sub> ) |
|---|-------------------------------------|---------------------------------------|--|---|---------------------------------------|---------------------------------|------|---|
| 1 | 2,0                                 | 5                                     | 20   | 7,9   | 60,48                                 | 1027                            | 9,68 | 0,196   |
| 2 | 2,5                                 | 5                                     | 20   | 6,3   | 55,22                                 | 1028                            | 9,65 | n.d.  |
| 3 | 3,0                                 | 5                                     | 20   | 5,3   | 50,20                                 | 1028                            | 9,64 | n.d.  |
| 4 | 2,0                                 | 15                                    | 20   | 7,5   | 34,58                                 | 1027                            | 9,21 | 0,245   |
| 5 | 2,5                                 | 15                                    | 20   | 6,0   | 32,68                                 | 1033                            | 9,16 | 0,305   |
| 6 | 3,0                                 | 15                                    | 20   | 5,0   | 26,84                                 | 1044                            | 8,94 | 0,353   |
| 7 | 2,0                                 | 30                                    | 20   | 6,9   | 22,40                                 | 1046                            | 8,84 | 0,414   |
| 8 | 2,5                                 | 30                                    | 20   | 5,5   | 19,62                                 | 1046                            | 8,87 | n.d.  |
| 9 | 3,0                                 | 30                                    | 20   | 4,6   | 17,51                                 | 1048                            | 8,85 | 0,418   |

Tabella 7.5. Risultati dei test a ciclo aperto con MDEA 3M.

|   | Portata gas<br>(Nm <sup>3</sup> /h) | CO <sub>2</sub> in<br>ingresso<br>(%) | Portata<br>liquido<br>(dm <sup>3</sup> /h) | L/G<br>(kg <sub>solv</sub> /kg <sub>gas</sub> ) | Eff. rimoz.<br>CO <sub>2</sub><br>(%) | Densità<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | pH    | caricamento<br>(mol <sub>CO2</sub> /<br>mol <sub>solv</sub> ) |
|---|-------------------------------------|---------------------------------------|--|---|---------------------------------------|---------------------------------|-------|---|
| 1 | 2,0                                 | 5                                     | 20   | 7,9   | 8,57                                  | 1030                            | 10,05 | n.d.  |
| 2 | 2,5                                 | 5                                     | 20   | 6,3   | 9,66                                  | 1030                            | 10,03 | n.d.  |
| 3 | 3,0                                 | 5                                     | 20   | 5,3   | 8,37                                  | 1030                            | 10,00 | n.d.  |
| 4 | 2,0                                 | 15                                    | 20   | 7,5   | 9,32                                  | 1030                            | 9,70  | n.d.  |
| 5 | 2,5                                 | 15                                    | 20   | 6,0   | 6,98                                  | 1029                            | 9,75  | n.d.  |
| 6 | 3,0                                 | 15                                    | 20   | 5,0   | 6,58                                  | 1031                            | 9,66  | n.d.  |
| 7 | 2,0                                 | 30                                    | 20   | 6,9   | 7,81                                  | 1037                            | 9,50  | n.d.  |
| 8 | 2,5                                 | 30                                    | 20   | 5,5   | 6,65                                  | 1037                            | 9,50  | n.d.  |
| 9 | 3,0                                 | 30                                    | 20   | 4,6   | 4,70                                  | 1038                            | 9,50  | n.d.  |

Confrontando, a parità di condizioni operative, le efficienze di rimozione della CO<sub>2</sub> riportate nelle tabelle dalla 7.2 alla 7.5, appare evidente come la MEA sia di gran lunga il solvente più efficace tra quelli esaminati, con valori massimi di efficienza pari al 97,9% nel caso della concentrazione 5M e al 98,7% nel caso della concentrazione 7M. La DEA non consente invece di superare un'efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> pari al 60,5% mentre la MDEA non raggiunge nemmeno il 10%.

## 7. Analisi dei risultati dei test preliminari di rigenerazione

Come anticipato al paragrafo 4.4 del presente documento, i test preliminari di rigenerazione sono stati condotti a ciclo chiuso al fine di individuare le principali problematiche relative al processo e di mettere a punto il sistema per i test specifici successivi (che potranno essere effettuati nel corso delle prossime campagne sperimentali).

### 7.1 Analisi dei risultati

Nel corso di ciascun test sono stati rigenerati, con tempi di ebollizione differenti, campioni di MEA 5M precedentemente impiegati per l'assorbimento della CO<sub>2</sub> nell'impianto pilota della piattaforma Sotacarbo. Come anticipato, nel corso di ciascuna prova è stato prelevato un campione del solvente tal quale (prima della rigenerazione) e un campione del solvente rigenerato. Di ciascuno di tali campioni sono stati misurati il pH e la densità ed è stato determinato il caricamento, al fine di valutare, in via preliminare, il grado di rigenerazione e la variazione dello stesso in funzione dei tempi di ebollizione ( $t_{eb}$ ).

La tabella 8.1 riporta, per le tre prove sperimentali effettuate, i principali risultati dell'analisi.

*Tabella 8.1. Risultati dei test preliminari di rigenerazione della MEA 5M.*

| <i>campione</i>                      | <i>portata<br/>ricircolo<br/>(dm<sup>3</sup>/h)</i> | <i>Densità<br/>(kg/m<sup>3</sup>)</i> | <i>pH</i> | <i>caricamento<br/>(mol<sub>CO2</sub>/<br/>mol<sub>solv</sub>)</i> |
|--------------------------------------|---|---------------------------------------|-----------|--|
| - fresco (mai impiegato)             | -   | 1036                                  | 10,71     | 0,110  |
| - non rigenerato                     | -   | 1071                                  | 9,84      | 0,423  |
| 1 rigenerato ( $t_{eb}$ =75 minuti)  | 25  | 1059                                  | 10,06     | 0,259  |
| 2 rigenerato ( $t_{eb}$ =120 minuti) | 25  | 1043                                  | 10,26     | 0,225  |
| 3 rigenerato ( $t_{eb}$ =210 minuti) | 25  | 1054                                  | 10,12     | 0,248  |

Dalla tabella emerge che la colonna, impiegata come rigeneratore, è stata in grado di compiere uno stripping parziale del solvente, ricucendone il caricamento dal valore iniziale di circa 0,42 mol<sub>CO2</sub>/mol<sub>solv</sub> al valore finale di circa 0,22-0,26 mol<sub>CO2</sub>/mol<sub>solv</sub>, a seconda del tempo di ebollizione.

### 7.2 Limiti del processo e possibili sviluppi futuri

Partendo dal presupposto che comunque, come verrà discusso più approfonditamente nel capitolo 9, uno dei limiti principali dell'impianto GAIA consiste nell'impossibilità di operare in contemporanea test di assorbimento della CO<sub>2</sub> e di rigenerazione dei solventi, i test preliminari di rigenerazione hanno evidenziato una serie di problematiche che devono essere risolte per poter effettuare un'analisi sistematica e attendibile del processo.

La prima e più importante di tali problematiche riguarda l'attuale impossibilità di effettuare test di rigenerazione a ciclo aperto. Infatti, la struttura stessa del reattore consente il riscaldamento della soluzione già presente in colonna, mentre non consente di riscaldare il solvente prima che questo venga immesso dall'alto all'interno del reattore. Una possibile soluzione a tale problematica consiste nel dotare la linea di alimentazione del solvente (a valle della pompa di rilancio) di un sistema riscaldante esterno, che consenta di innalzarne la temperatura fino al valore desiderato e di misurare la quantità di calore scambiata. In tal modo, grazie all'attuale sistema di pompe e serbatoio, sarebbe possibile inviare alla colonna una corrente di solvente preriscaldata e impiegare il termostato e la serpentina situati nella parte inferiore della colonna solo come ribollitore per mantenere il controllo delle temperature.

Inoltre è necessario introdurre un sistema che consenta in automatico la misura della portata di anidride carbonica rilasciata dal solvente in fase di assorbimento. L'introduzione del sistema provvisorio di flussimetri di cui al paragrafo 2.7 (figura 2.19) ha proprio lo scopo di misurare in via preliminare le portate di CO<sub>2</sub> separata al fine di dimensionare il sistema automatico di misura di cui sopra.

In ogni caso, nonostante tali accorgimenti possano contribuire a un miglioramento significativo della qualità della sperimentazione, essi non appaiono sufficienti ad ampliare il campo di sperimentazione a gas

pericolosi quali l' $\text{H}_2\text{S}$ . A tale scopo è necessaria una serie di interventi più mirati, illustrati sinteticamente nel capitolo successivo.

## Conclusioni

Gli obiettivi principali della campagna sperimentale sull'impianto da banco per la separazione della CO<sub>2</sub> oggetto del presente documento sono stati:

- l'analisi delle prestazioni del processo in fase di assorbimento della CO<sub>2</sub> con soluzioni acquose di ammine;
- la messa a punto dell'impianto per l'effettuazione di test di rigenerazione degli stessi solventi;
- la verifica degli adeguamenti all'impianto necessari per poter effettuare, in futuro, test sperimentali con l'impiego di gas tossici quali l'H<sub>2</sub>S e per poter studiare in contemporanea i due processi di assorbimento e rigenerazione.

Per quanto riguarda l'analisi delle prestazioni del processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> con solventi a base di ammine, nel corso della presente campagna sperimentale si è focalizzata l'attenzione sulle singole ammine, primarie (MEA, in due differenti concentrazioni), secondarie (DEA) e terziarie (MDEA), in soluzione acquosa. Limitando il discorso al solo processo di assorbimento, la MEA risulta essere l'ammina di gran lunga più efficace per la rimozione della CO<sub>2</sub> da gas di sintesi o fumi di combustione (simulati, nel corso delle sperimentazioni, come miscele bicomponente di azoto e anidride carbonica). D'altra parte la DEA e la MDEA si sono rivelate entrambe poco adatte in termini di capacità di assorbimento.

Oltre a tali test, sono state effettuate prove, anche se solo preliminari, con alcune miscele di ammine, con risultati incoraggianti che suggeriscono un adeguato approfondimento con un'apposita campagna sperimentale.

Al fine di mettere a punto l'impianto per poter effettuare test sistematici di rigenerazione dei solventi impiegati per l'assorbimento della CO<sub>2</sub>, l'apparato sperimentale è stato adeguatamente integrato con l'introduzione di nuove apparecchiature, quali principalmente un termostato per il riscaldamento delle soluzioni da rigenerare e la modifica delle linee di movimentazione dei solventi. Successivamente a tali adattamenti, sono stati effettuati test preliminari di rigenerazione che hanno consentito di verificare la funzionalità delle nuove apparecchiature e di raccogliere le prime indicazioni necessarie per una ulteriore messa a punto del processo e per la programmazione delle prossime campagne sperimentali.



## Riferimenti

1. R. Steeneveldt, B. Berger, T.A. Torp, "CO<sub>2</sub> capture and storage: closing the knowing–doing gap", *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 84 (2006), pp. 739-763.
2. M. Wang, A. Lawal, P. Stephenson, J. Sidders, C. Ramshaw, "Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review", *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 89 (2011), pp. 1609-1624.
3. A. Kather, S. Rafailidis, C. Hermsdorf, M. Klostermann, A. Maschmann, K. Mieske, J. Oexmann, I. Pfaff, K. Rohloff, J. Wilken, "Research and development needs for clean coal deployment". IEA Clean Coal Centre, Report CCC/130, London, United Kingdom, January 2008.
4. R. Maceiras, E. Alvarez, M.A. Cancela, "Effect of temperature on carbon dioxide absorption in monoethanolamine solutions", *Chemical Engineering Journal*, vol. 138 (2008), pp. 295-300.
5. H. Hikita, S. Asai, H. Ishikawa, M. Honda, "The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method", *Chemical Engineering Journal*, vol. 13 (1977), pp. 7-12.
6. H. Dang, G.T. Rochelle, "CO<sub>2</sub> absorption rate and solubility in monoethanolamine/piperazine/water", *Proceedings of the 1<sup>st</sup> National Conference on Carbon Sequestration*, Washington, USA, May 14-17, 2001.
7. M. Edali, A. Aboudheir, R. Idem, "Kinetics of carbon dioxide absorption into mixed aqueous solutions of MDEA and MEA using laminar jet apparatus and numerically solved absorption-rate/kinetic model", *Proceedings of the COMSOL Conference*, Boston, USA, October 5, 2007.
8. I. Kim, E. T. Hessen, T. Haug-Warberg, H. F. Svendsen, "Enthalpies of absorption of CO<sub>2</sub> in aqueous alkanolamine solutions from e-NRTL Model", *Energy Procedia*, vol. 1 (2009), pp. 829-835.

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