



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,  
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

# Impianto da banco di assorbimento della CO<sub>2</sub> Messa a punto delle apparecchiature e analisi sperimentale del processo

*F. Ferrara, C. Frau, M. Caboni, A. Orsini, A. Pettinau*



IMPIANTO DA BANCO DI ASSORBIMENTO DELLA CO<sub>2</sub>. MESSA A PUNTO DELLE  
APPARECCHIATURE E ANALISI SPERIMENTALE DEL PROCESSO

F. Ferrara, C. Frau, M. Caboni, A. Orsini, A. Pettinau (Sotacarbo)

Settembre 2011

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 Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

**PIATTAFORMA PILOTA  
PER LA PRODUZIONE E IL TRATTAMENTO DEL SYNGAS DA CARBONE**

**PROGETTO DI RICERCA CERSE 3<sup>a</sup> ANNUALITÀ**

**OR 2: ATTIVITÀ DI SPERIMENTAZIONE IN LABORATORIO  
DI PROCESSI DI CATTURA DELLA CO<sub>2</sub>**

**RELAZIONE TECNICA**

**IMPIANTO DA BANCO DI ASSORBIMENTO DELLA CO<sub>2</sub>:  
MESSA A PUNTO DELLE APPARECCHIATURE E  
ANALISI SPERIMENTALE DEL PROCESSO**

 <b>SOTACARBO</b> <small>SOCIETÀ TECNOLOGIE AVANZATE CARBONE S.P.A.</small>		<b>PROGETTO DI RICERCA CERSE 3</b>	
<b>Rev.</b>	<b>Data</b>		
0	2011	Francesca Ferrara Caterina Frau Monica Caboni Alessandro Orsini Alberto Pettinau	

## **Premessa**

Il presente documento è riferito alle attività indicate nell'allegato tecnico all'Accordo di collaborazione tra ENEA e Sotacarbo "Studi e sperimentazione di sistemi e tecnologie applicate ad impianti di produzione energetica da carbone equipaggiati con cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>".

In particolare, nell'ambito dell'obiettivo OR2 "Attività di sperimentazione in laboratorio dei processi di cattura della CO<sub>2</sub>" sono previste l'installazione, la messa a punto e le attività sperimentali in un impianto da banco di assorbimento chimico della CO<sub>2</sub> mediante solventi a base di ammine.

La rendicontazione economica di tali attività è contenuta nel documento economico relativo all'obiettivo OR2.

## Indice

<b>Premessa</b> .....	2
<b>1. Introduzione</b> .....	4
<b>2. Descrizione generale dell'impianto</b> .....	8
2.1 Sistema di miscelazione e distribuzione dei gas .....	9
2.2 Sistema di stoccaggio e distribuzione dei solventi .....	13
2.3 Colonna di assorbimento e stripping .....	15
2.4 Sistema di campionamento e analisi gas .....	17
2.5 Altra strumentazione .....	18
2.6 Dispositivi di sicurezza .....	20
<b>3. Interventi di messa a punto dell'impianto</b> .....	22
<b>4. Organizzazione della campagna sperimentale</b> .....	23
<b>5. Procedure operative</b> .....	25
4.1 Procedure operative nel caso di funzionamento a ciclo chiuso .....	25
4.2 Procedure operative nel caso di funzionamento a ciclo aperto .....	27
<b>6. Metodi di analisi utilizzati</b> .....	29
6.1 Analisi del gas .....	29
6.2 Analisi del caricamento della soluzione .....	29
<b>7. Analisi dei risultati sperimentali</b> .....	31
7.1 Prove a ciclo chiuso .....	31
7.2 Prove a ciclo Aperto .....	36
<b>8. Conclusioni</b> .....	39
<b>9. Riferimenti</b> .....	41

## **Impianto da banco di assorbimento della CO<sub>2</sub>: messa a punto delle apparecchiature e analisi sperimentale del processo**

### **1. Introduzione**

Le tecniche di cattura della CO<sub>2</sub> sono state studiate a partire dai primi anni '90, ma solo in tempi relativamente recenti molti organismi internazionali hanno rivalutato la loro importanza strategica nel contenimento dell'effetto serra. Tuttavia, per la realizzazione su scala commerciale di tali tecnologie, devono 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: 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. Tali tecnologie di assorbimento necessitano di un ulteriore sviluppo al fine di migliorarne l'efficienza e di ridurre il fabbisogno energetico, soprattutto per la fase di rigenerazione del solvente.

Tra le varie tecnologie di assorbimento, riveste particolare importanza l'assorbimento chimico con ammine perché è in grado di raggiungere buoni rendimenti depurativi anche quando si ha di fronte un gas con basse percentuali di anidride carbonica. 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. Questi 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 per poter analizzare il comportamento sia del syngas prodotto da differenti tecnologie di gassificazione che dei fumi di combustione.

In questo contesto si inserisce la scelta di installare, mettere a punto e condurre delle attività sperimentali sull'impianto GAIA (Greenhouse gas Absorption In Amine-based solvents pilot plant), di proprietà del Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali dell'Università degli Studi di Cagliari (fin dal 1976), che è stato acquisito da Sotacarbo e installato presso il Centro Ricerche di Carbonia (figura 1.1) nel mese di ottobre 2010.



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

L'impianto sperimentale è composto da una colonna in vetro suddivisa in due sezioni fondamentali:

- una sezione superiore, provvista di riempimento (anelli Rashig in vetro) in cui è possibile effettuare l'assorbimento tramite solventi liquidi;

- una sezione inferiore, provvista di tre serpentine per il riscaldamento con vapore, dimensionata per il processo di rigenerazione del solvente esausto.

L'impianto, inoltre, è stato equipaggiato con un sistema di miscelazione e distribuzione dei gas (azoto e anidride carbonica, forniti in bombole) che consente di simulare il gas di sintesi o i fumi di combustione da trattare, oltre a tutte le apparecchiature ausiliarie per lo stoccaggio e la distribuzione dei solventi, l'analisi dei dati e la sicurezza del personale operante.

Per quanto riguarda la scelta del solvente, la monoetanolamina (MEA) è al momento il solvente più conveniente per la cattura di CO<sub>2</sub> perché presenta un'efficienza di rimozione più elevata ed un minor costo. 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. La concentrazione di MEA normalmente utilizzata è pari al 30% in peso, aumenti della concentrazione possono favorire la sua capacità di cattura e ridurre la ricircolazione di solvente necessario (e quindi i costi operativi dell'impianto), ma possono creare problemi operativi quali ad esempio la formazione di composti corrosivi.

Inoltre, il principale aspetto critico relativo a questo processo è il consumo energetico necessario per la rigenerazione del solvente che rappresenta una frazione importante dei costi operativi. Le attività di ricerca puntano quindi al miglioramento di questo aspetto, ed in generale alla ricerca di solventi alternativi alla MEA.

La MDEA è un'ammina terziaria ed è utilizzata per la rimozione selettiva dei gas acidi e in particolare rimuove l'H<sub>2</sub>S in presenza di CO<sub>2</sub>. Può essere rigenerata più facilmente rispetto alla MEA, presenta inoltre una capacità di caricamento della soluzione più alta (1 mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>MDEA</sub> contro 0,5 mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>MEA</sub>) ed è meno corrosiva della MEA. Tuttavia la MDEA, essendo un'ammina terziaria, non è in grado di reagire direttamente con la CO<sub>2</sub> (Edali et al., 2007).

L'utilizzo di miscele di diverse ammine può portare ad un significativo miglioramento della capacità e del tasso di assorbimento, e anche un grande risparmio in termini di costi di rigenerazione. Fra le combinazioni testate, sono degne di nota le miscele MEA/MDEA, MEA/piperazina e MDEA/piperazina. In generale, la piperazina (PZ) in miscela agisce come promotore formando rapidamente carbammati con la CO<sub>2</sub> e presenta caratteristiche migliori in termini di degradazione termica e ossidativi (Closmann et al., 2009; Idem et al., 2009).

Nel presente progetto di ricerca è stata quindi testata la MEA con concentrazione pari al 30% in peso (5M). Sono state inoltre condotte delle prove con MEA in diverse concentrazioni (3M e 4M) e su una miscela MDEA/piperazina con concentrazione pari al 30% in peso, contenente il 2% in peso di piperazina.

La prima parte del presente rapporto tecnico riporta una descrizione generale dell'impianto e descrive gli interventi di messa a punto che sono stati effettuati su tale impianto. Nella seconda parte si riportano invece i risultati dei test sperimentali che sono stati condotti nell'ambito del presente progetto di ricerca.

## 2. Descrizione generale dell'impianto

Come precedentemente accennato, l'impianto (il cui schema di processo è riportato nella figura 2.1) è costituito principalmente dalla colonna di assorbimento e stripping.

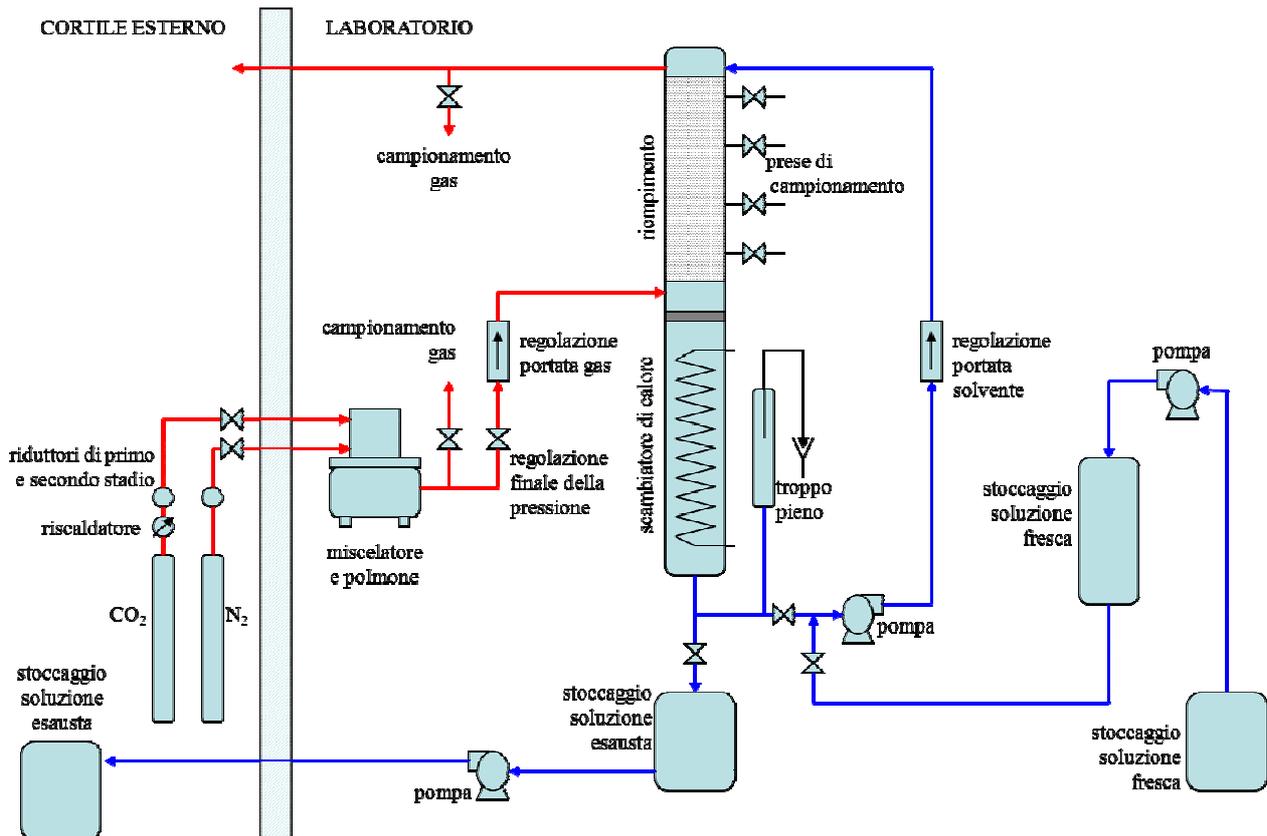


Figura 2.1. L'impianto GAIA: schema generale di processo.

I gas da trattare (azoto e anidride carbonica) sono acquistati in bombole (quella di azoto da 10 Nm<sup>3</sup> stoccati a 20 MPa e quella di CO<sub>2</sub> da 30 kg stoccati allo stato liquido a 5 MPa), posizionate nel cortile esterno al laboratorio ed equipaggiate con un sistema di riduzione della pressione (primo stadio) e, relativamente alla bombola di CO<sub>2</sub>, da un riscaldatore elettrico installato per evitare danni alle apparecchiature a valle dovute alle basse temperature che si hanno in fase di decompressione. I due gas giungono al miscelatore, installato all'interno del laboratorio e descritto più in dettaglio nel seguito. La miscela di gas, con pressione e portata regolate indipendentemente a valle del miscelatore, viene immessa nella colonna al di sotto del riempimento e risale verso l'alto in

controcorrente con la soluzione solvente, immessa in corrispondenza della testa della colonna. Il gas trattato viene poi scaricato in atmosfera, tramite apposito condotto, all'esterno dei laboratori. Sia il gas in ingresso alla colonna che quello in uscita vengono campionati e analizzati per mezzo di un gas cromatografo, descritto più nel dettaglio nel seguito.

La soluzione solvente è stoccata in due differenti serbatoi di accumulo, il primo mobile (in materiale plastico e del volume di 40 dm<sup>3</sup>) e il secondo fissato alla struttura dell'impianto (in vetro, da 25 dm<sup>3</sup>). Essa viene inviata alla colonna mediante una apposita pompa e viene successivamente raccolta sul fondo della colonna stessa.

Un sistema di valvole consente di selezionare due differenti modalità operative:

- funzionamento con il solvente a ciclo aperto;
- funzionamento con ricircolo del solvente.

Il sistema è stato dimensionato per resistere a una pressione massima di 1 MPa (la massima pressione operativa alla quale il gas può essere fornito è comunque inferiore a tale valore).

### *2.1 SISTEMA DI MISCELAZIONE E DISTRIBUZIONE DEI GAS*

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. Al fine di rendere quanto più possibile flessibile l'impianto sperimentale, esso è stato dotato di un sistema di miscelazione e distribuzione dei gas in grado di simulare la miscela gassosa tipica del syngas prodotto da differenti tecnologie di gassificazione (a ossigeno e ad aria) e dei fumi di combustione.

Nel suo complesso, il sistema di adduzione dei gas è composto da due attacchi per bombole di azoto e CO<sub>2</sub> (figura 2.2) dotati, come accennato in precedenza, degli appositi riduttori di pressione (figura 2.3). Il sistema di adduzione della CO<sub>2</sub> è inoltre dotato di un riscaldatore elettrico avente lo scopo di evitare eccessive sollecitazioni delle apparecchiature a valle a causa delle basse temperature che si ottengono dalla depressurizzazione dell'anidride carbonica.



*Figura 2.2. Rastrelliera per le bombole di N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.*



*Figura 2.3. Particolare del riscaldatore elettrico e del sistema di riduzione della pressione.*

I gas vengono inviati a un sistema automatico di miscelazione che consente la realizzazione di miscele dei due gas con concentrazione di CO<sub>2</sub> variabile nel campo 0-100%. In particolare, il miscelatore è di tipo Witt MG 50-2ME (figura 2.4). Esso consente la regolazione della concentrazione della miscela mediante una manopola che comanda una valvola proporzionale di omogeneizzazione ad alta precisione. Il sistema di equilibratura automatica fa sì che eventuali oscillazioni delle pressioni dei gas in ingresso non influiscano sulla stabilità della miscela prodotta.



*Figura 2.4. Sistema di miscelazione dei gas con polmone di accumulo.*

Le principali caratteristiche tecniche del sistema sono quelle di seguito indicate:

- gas miscelati: N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>;
- campo di miscelazione: 0-100%;
- portata di miscela erogata: 0-40 Nm<sup>3</sup>/h;
- pressione dei gas in ingresso: 1,0 MPa;
- pressione della miscela in uscita: 0,9 MPa;
- precisione della miscela: ±1% (in termini assoluti);

- temperatura: da -5 a 45 °C;
- polmone integrato da 100 dm<sup>3</sup>.

A valle del miscelatore è presente un sistema di regolazione finale della pressione e un sistema di regolazione della portata mediante due flussimetri in grado di fornire una portata massima di gas pari a 3 Nm<sup>3</sup>/h, che possono essere incrementati fino a 15 Nm<sup>3</sup>/h mediante la sostituzione dei flussimetri (figura 2.5).



*Figura 2.5. Sistema di regolazione finale della pressione e della portata della miscela gassosa.*

In tal modo è possibile inviare alla colonna un gas con composizione, pressione e portata desiderate. I collegamenti tra il regolatore di portata dei gas e l'impianto, oltre allo scarico in atmosfera della colonna, sono stati realizzati mediante tubi in rilsan, al fine di garantirne la flessibilità e la semplicità di sostituzione. Il sistema descritto, nel suo complesso, è stato installato dalla Air Liquide e opportunamente testato nel mese di marzo 2011.

## 2.2 SISTEMA DI STOCCAGGIO E DISTRIBUZIONE DEI SOLVENTI

L'alimentazione del solvente fresco in colonna viene realizzata mediante due serbatoi di accumulo, il primo mobile (in materiale plastico e del volume di 40 dm<sup>3</sup>) e il secondo fissato alla struttura dell'impianto (in vetro, da 25 dm<sup>3</sup>). Dal primo serbatoio mobile (per facilitare le operazioni di caricamento) la soluzione solvente viene inviata al serbatoio in vetro mediante una piccola elettropompa. Quest'ultimo serbatoio, infatti, non è sufficiente per effettuare le prove con impiego del solvente a ciclo aperto.

Dal serbatoio in vetro (o, nel caso di funzionamento a ciclo chiuso, dal fondo della colonna), il solvente è prelevato mediante una pompa Lowara CEAM 70/3N realizzata in acciaio inossidabile AISI 316 (che ha sostituito la vecchia Lowara CM 70/3, realizzata in acciaio AISI 304, inizialmente presente nell'impianto).

Le principali caratteristiche di tale pompa sono le seguenti:

- portata: 20-80 dm<sup>3</sup>/min;
- prevalenza: fino a 22 m;
- temperatura del liquido: da -10 a 85 °C;
- pressione massima di esercizio: 0,8 MPa;
- potenza massima assorbita: 0,6 kW.

Sulla pompa, per avere un controllo puntuale della pressione di esercizio, è stato inserito un manometro a bagno di glicerina (mod. 233.50.63) realizzato in AISI 316 e con campo di misura pari a 0.0-0.4 MPa.



*Figura 2.6. Sistema di rilancio del solvente in colonna.*

La portata di soluzione solvente può essere regolata in due stadi: una prima regolazione può essere effettuata dalla valvola a spillo presente sulla mandata della pompa, mentre una regolazione più fine e stabile può essere fatta da un rotametro posto nella linea di adduzione del solvente stesso. Il vecchio rotametro presente sulla linea è stato sostituito con un nuovo strumento (modello: RAKD4I-T6SS-52VPE-T80NNN) che presenta campo di misura pari a 16-160 dm<sup>3</sup>/h. Nel nuovo rotametro le parti a contatto col fluido sono realizzate in acciaio AISI 316Ti e la classe di accuratezza è pari a 4. Tale strumento di misura è completo di rubinetto di regolazione in ingresso della portata ed è dotato di trasmettitore elettronico del segnale (4-20 mA).



*Figura 2.7. Sistema di misura e regolazione della portata di solvente.*

Infine, lo scarico del solvente esausto viene realizzato in un primo serbatoio, in materiale plastico e del volume di 40 dm<sup>3</sup>, posto nella parte inferiore della colonna. Da questo serbatoio, mediante una pompa Lowara CEAM 70/3N (analoga a quella di rilancio del solvente fresco), il solvente esausto può essere inviato a due serbatoi del volume di 640 dm<sup>3</sup> ciascuno, posti nel cortile esterno al laboratorio. Tali serbatoi sono realizzati in polietilene ad alta densità (PEHD) con protezione per i raggi UV, resistenti alle basse temperature, all'ossidazione termica e all'invecchiamento. Sono dotati di un foro di riempimento con tappo filettato e di valvola di svuotamento. Infine è presente una gabbia metallica solida e leggera, realizzata in acciaio tubolare zincato, per un'eccellente resistenza agli urti.

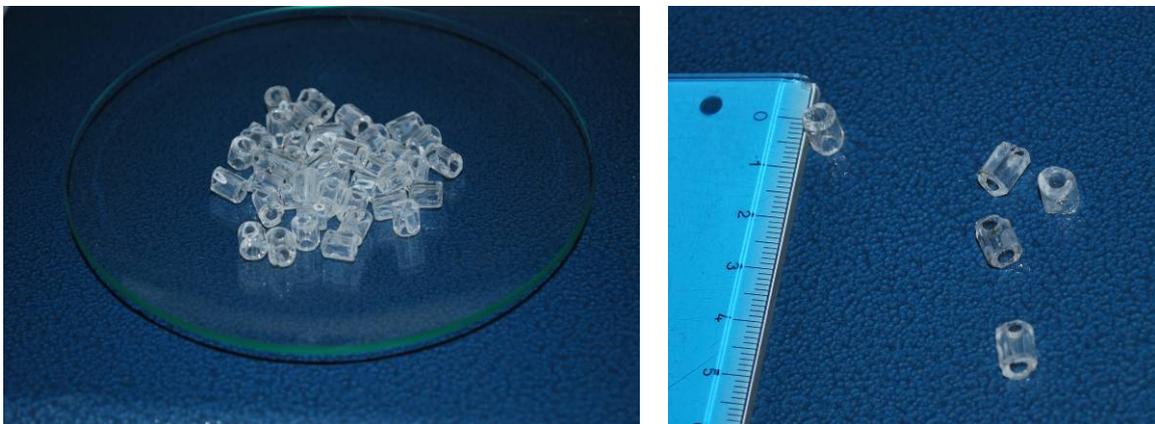
### *2.3 COLONNA DI ASSORBIMENTO E STRIPPING*

La colonna di assorbimento (figura 2.8), caratterizzata da un diametro interno di 80 mm, è dotata di un riempimento dell'altezza di 1 m costituito da anelli Rashig, in vetro, da 8 mm (figura 2.9) sostenuto da una griglia forata. Lungo la colonna sono disposte quattro prese, ciascuna dotata

di un'apposita valvola, per il campionamento del gas, al fine di verificare la variazione della concentrazione di CO<sub>2</sub> al variare dell'altezza del riempimento.



*Figura 2.8. Colonna di assorbimento.*



*Figura 2.9. Particolari del riempimento della colonna.*

La parte inferiore della colonna, sempre del diametro di 80 mm, costituisce uno scambiatore di calore dotato di tre serpentine coassiali per il vapore. Tale sistema è stato pensato per operare la rigenerazione “offline” (ovvero non contemporanea all’assorbimento) del solvente impiegato. I test relativi alla rigenerazione, che richiedono l’introduzione di un generatore di vapore e di altre apparecchiature ausiliarie attualmente non presenti nell’impianto, non saranno comunque oggetto del presente progetto di ricerca.

#### 2.4 SISTEMA DI CAMPIONAMENTO E ANALISI GAS

Subito a monte della colonna (e, in particolare, a valle del sistema per la regolazione finale della pressione) e subito a valle della stessa sono presenti due stacchi per il campionamento della miscela gassosa rispettivamente da trattare e trattata. Il gas campionato viene inviato, mediante tubi in rilsan, a un micro gascromatografo R-3000 Rack 19-inch della SRA Instruments (figura 2.10) acquistato ad hoc.

Il sistema impiega due moduli analitici Micro GC3000 costituiti da due canali per la separazione dei composti: il canale A è costituito da una colonna 10 m Molsieve e 3 m Plot U, il canale B è costituito da una colonna 6 m Plot U. L’analizzatore è in grado di analizzare la concentrazione nel gas dei composti oggetto della ricerca ( $N_2$ ,  $CO_2$ ) oltre che di altri componenti come  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2S$ ,  $COS$ ,  $C_2H_6$  and  $C_3H_8$ .



*Figura 2.10. Micro gascromatografo SRA Instruments R-3000 Rack 19-inch.*

Le principali caratteristiche tecniche dello strumento sono quelle di seguito elencate:

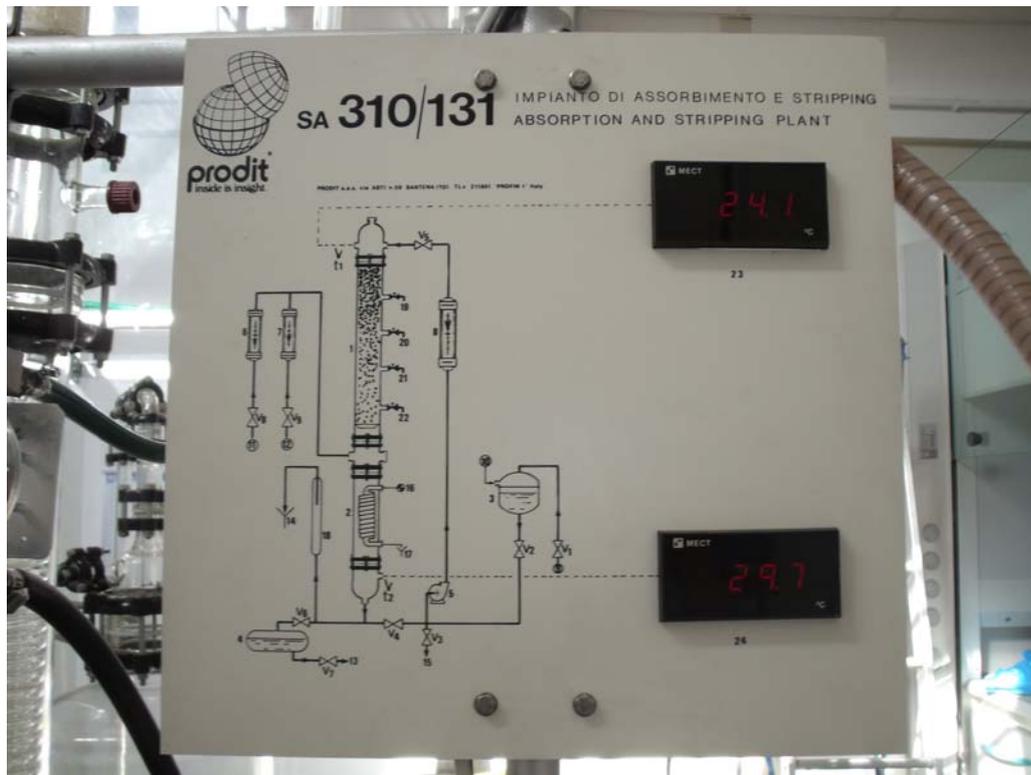
- massa pari a circa 16 kg;
- temperature operative: 0-50 °C;
- carrier gas: elio e argon (di purezza minima pari al 99,995%);
- due canali di campionamento (tramite elettrovalvole installate sul pannello posteriore per la selezione automatica del gas di analisi e di calibrazione).

Il sistema è collegato a un PC e il funzionamento del micro-GC è gestito mediante il software *Soprane* per il controllo e l'acquisizione dei dati. Tutti i parametri di lavoro del micro-GC quali attivazione di valvole, impostazione della 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 in automatico.

Tale strumento è stato selezionato principalmente per le caratteristiche analoghe al gascromatografo Agilent 3000 utilizzato per i test nella piattaforma pilota. In caso di malfunzionamento di uno dei due, l'altro può essere impiegato in sostituzione.

## 2.5 ALTRA STRUMENTAZIONE

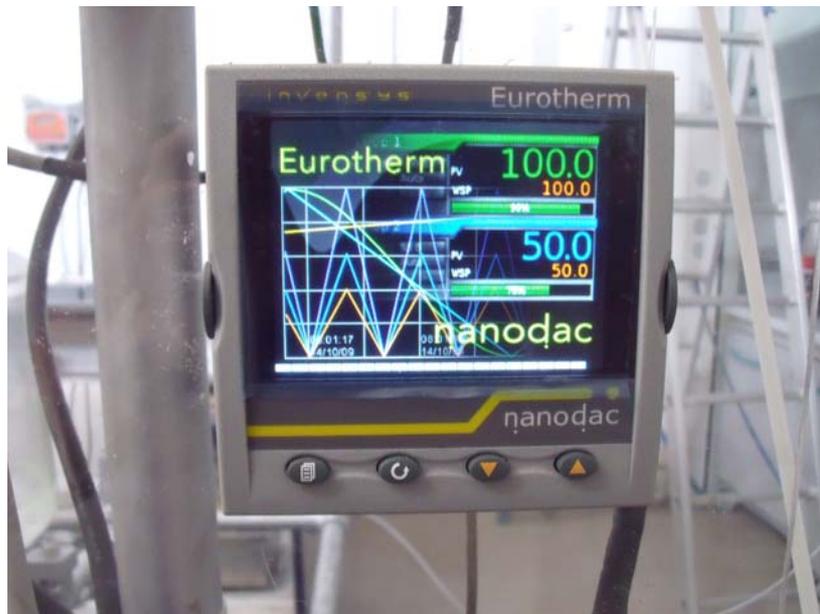
Oltre al sistema di analisi gas, l'impianto è dotato di due sonde di temperatura Pt100 (con scala da 0 a 150 °C) installate nella testa e nel fondo della colonna. I dati rilevati da tali termocoppie sono indicati su un pannello di controllo (figura 2.11).



*Figura 2.11. Pannello di controllo.*

A fine luglio 2011, è stato acquistato ed installato un sistema automatico di acquisizione e registrazione dei dati (figura 2.12). Si tratta di un'unità compatta (96x96x90 mm), con montaggio a pannello, che dispone di 4 ingressi universali ad elevata accuratezza (superiore allo 0,1% della lettura). La velocità di campionamento e di registrazione è pari a 8 Hz. Lo strumento offre diverse modalità di visualizzazione dei dati: grafici a barre, trend, pagine numeriche ed è dotato di una memoria 50 MB per l'archiviazione dei dati.

E' stata inoltre acquisita la licenza del software Review per PC che funge da libreria efficiente e sicura per i dati, e che consente di analizzare, stampare ed esportare le variabili registrate su altre applicazioni per PC.



*Figura 2.12. Registratore video-grafico.*

## 2.6 DISPOSITIVI DI SICUREZZA

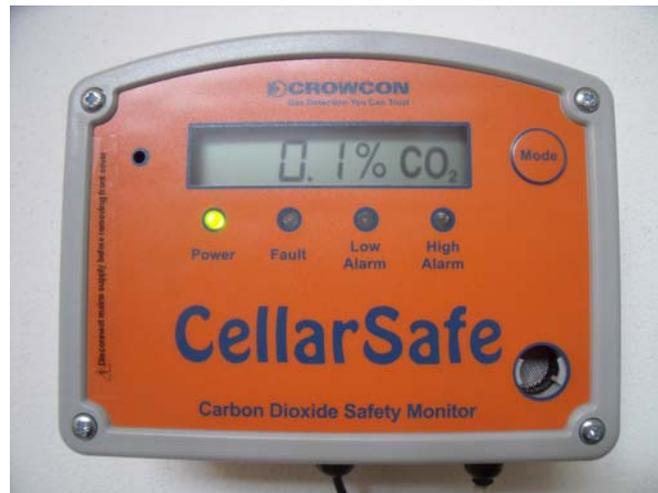
Al fine di garantire la sicurezza del personale operante, l'impianto è stato dotato di una serie di semplici dispositivi di sicurezza.

In particolare, è stata posizionata, al di sotto della struttura metallica di sostegno, una vasca metallica, delle dimensioni 1200x1200x185 mm, per la raccolta di eventuali perdite di solvente.

Sono stati inoltre realizzati e installati, su tre dei quattro lati della struttura metallica, sei pannelli (in plexiglass trasparente) per proteggere gli operatori da eventuali spruzzi di solvente. In particolare, su ciascuno dei tre lati considerati, sono posizionati due pannelli, uno nella parte superiore e l'altro in quella inferiore. Essi sono stati realizzati in modo tale da essere facilmente rimovibili, al fine di non precludere la semplicità delle operazioni di funzionamento e di manutenzione dell'impianto.

Inoltre, al fine di salvaguardare la salubrità dell'aria e conseguentemente la salute e sicurezza degli operatori che vi svolgono le attività sperimentali, è stata monitorata la concentrazione di CO<sub>2</sub> presente nell'aria stessa ed eventuali rilasci di gas nell'ambiente di lavoro dovuti a perdite nel circuito di CO<sub>2</sub>. Nella prima parte della campagna sperimentale è stato effettuato, ad intervalli regolari, un campionamento e un'analisi dell'aria del locale durante lo svolgimento delle attività di sperimentazione mediante gascromatografo. Per la seconda parte della campagna sperimentale è

stato installato all'interno del laboratorio un misuratore di CO<sub>2</sub> che emette segnali di allarme (LED lampeggiante e allarme acustico) quando si superano i valori limite stabiliti per legge. Tale misuratore è dotato di un dispositivo di controllo remoto che consente la visualizzazione degli allarmi fuori dell'ambito di rischio.



*Figura 2.13. Misuratore di CO<sub>2</sub>.*

A tal proposito si evidenzia che:

- una concentrazione di CO<sub>2</sub> maggiore del 1,5% origina dolori di testa e si può produrre iperventilazione;
- una concentrazione di CO<sub>2</sub> maggiore del 3,0% provoca difficoltà di respirazione;
- una concentrazione di CO<sub>2</sub> maggiore del 6,0% provoca tremori e limita la capacità della vista;
- una concentrazione di CO<sub>2</sub> maggiore del 10% causa la morte in un'ora;
- una concentrazione di CO<sub>2</sub> maggiore del 15% causa la morte in pochi minuti.

### **3. Interventi di messa a punto dell'impianto**

I principali interventi effettuati per la messa a punto dell'impianto, alcuni dei quali già precedentemente discussi, sono i seguenti:

- smontaggio dell'impianto (da parte di personale Sotacarbo) dai laboratori del Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali dell'Università di Cagliari, trasporto e rimontaggio presso i laboratori del Centro Ricerche Sotacarbo;
- manutenzione e verifiche funzionali della pompa di rilancio del solvente;
- prove preliminari di tenuta (effettuate con acqua) delle apparecchiature;
- acquisto e installazione della vasca di raccolta per eventuali perdite di solvente;
- installazione e verifica del sistema di distribuzione e miscelazione dei gas;
- installazione dei condotti in rilsan per l'alimentazione della colonna, per lo scarico dei gas e per i collegamenti al gascromatografo.
- acquisto, predisposizione e posizionamento dei pannelli in plexiglass trasparente per la protezione del personale da eventuali spruzzi di solvente;
- acquisto e posizionamento dei serbatoi di stoccaggio del solvente fresco ed esausto.
- acquisto e installazione delle pompe di alimentazione e scarico del solvente.
- acquisto e installazione del sensore di CO<sub>2</sub>.
- acquisto e installazione del gascromatografo.
- acquisto e installazione di un sistema automatico di acquisizione e registrazione dei dati di portata e di temperatura.
- predisposizione di un quadro elettrico generale dedicato all'alimentazione di tutte le apparecchiature dell'impianto.

Inoltre, date le precarie condizioni in cui si trovavano, sono state sostituite le seguenti apparecchiature:

- pompa di rilancio del solvente in colonna;
- rotometro per la regolazione della portata di soluzione solvente.

## 4. Organizzazione della campagna sperimentale

Al fine di approfondire le conoscenze sul processo di assorbimento chimico dell'anidride carbonica nell'impianto GAIA, tra aprile 2011 e luglio 2011 è stata effettuata una campagna sperimentale in cui è stato possibile testare l'impianto in diverse condizioni operative.

Nella prima parte della campagna sperimentale si è scelto di effettuare 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 cattura della CO<sub>2</sub> sui fumi di combustione, si è scelto di operare con una concentrazione di CO<sub>2</sub> pari 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 diverse concentrazioni (3M e 4M) e su una miscela MDEA/PZ con concentrazione pari al 30% in peso. La tabella 4.1 riporta una sintesi schematica delle prove di saturazione effettuate.

Prova	Data	Obiettivo principale	Durata prova (ore)
1	19/04/2011	Saturazione MEA 5M	5
2	04/05/2011	Saturazione MEA 5M	5
3	05/05/2011	Saturazione MEA 5M	5
4	09/05/2011	Saturazione MEA 4M	5
5	10/05/2011	Saturazione MEA 4M	5
6	11/05/2011	Saturazione MEA 4M	5
7	23/05/2011	Saturazione MEA 3M	4
8	23/05/2011	Saturazione MEA 3M	3
9	25/05/2011	Saturazione MDEA/PZ (28%wt – 2% wt)	4
10	25/05/2011	Saturazione MDEA/PZ (28%wt – 2% wt)	4
11	30/05/2011	Saturazione MEA 3M	5
Totale			50

*Tabella 4.1. Test di saturazione effettuati.*

Dopo aver analizzato il comportamento a saturazione dei diversi solventi, nella seconda parte della campagna sperimentale, sono state condotte delle prove a ciclo aperto, sui diversi solventi, a diverse concentrazioni di CO<sub>2</sub>.

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> del 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).

Al termine della prima fase della campagna sperimentale, i sistemi di carico e scarico della soluzione solvente sono stati modificati per poter effettuare le prove a ciclo aperto.

In questa fase della sperimentazione sono stati utilizzati come solventi MEA 3M e 5M e la miscela MDEA/PZ con concentrazione pari al 30% in peso. Compatibilmente con i limiti del sistema, sono stati testati diversi rapporti L/G (kmol solvente/ kmol di gas). La tabella 4.2 riporta una sintesi schematica delle prove a ciclo aperto effettuate.

Prova	Data	Obiettivo principale	Durata prova (ore)
1	25/07/2011	Prova a ciclo aperto (15% CO <sub>2</sub> )	7
2	27/07/2011	Prova a ciclo aperto (5% CO <sub>2</sub> )	7,5
3	29/07/2011	Prova a ciclo aperto (30% CO <sub>2</sub> )	7,5
Totale			22

*Tabella 4.1. Test a ciclo aperto effettuati.*

## **5. Procedure operative**

Nel seguito si riporta una sintesi delle procedure operative per la gestione dei test sperimentali, sia per il funzionamento dell'impianto a ciclo aperto che per quello a ciclo chiuso.

### *4.1 PROCEDURE OPERATIVE NEL CASO DI FUNZIONAMENTO 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

1. riempimento del serbatoio secondario da 25 dm<sup>3</sup> di solvente fresco mediante apposita pompa;
2. collegamento e avviamento del gascromatografo;
3. apertura delle bombole di azoto e anidride carbonica e regolazione della pressione sul secondo stadio di riduzione (tipicamente 1,0 MPa);
4. alimentazione elettrica del preriscaldatore posto sull'uscita della valvola a valle della bombola dell'anidride carbonica;
5. verifica dei valori di pressione dei gas in entrata al miscelatore;
6. apertura della valvola di alimentazione dell'azoto (gas non pilota) a monte del miscelatore;
7. apertura della valvola di alimentazione dell'anidride carbonica (gas pilota) a monte del miscelatore;
8. settaggio della composizione della miscela sulla valvola proporzionale di miscelazione;
9. regolazione della pressione di comando al polmone (pressione di uscita del miscelatore) per mezzo del gas pilota (tipicamente 0,9 MPa);
10. avviamento del miscelatore tramite l'interruttore.
11. attesa del raggiungimento nel polmone della pressione di comando impostata (fino a un massimo di 0,75 MPa);
12. apertura della linea di alimentazione della miscela gassosa all'analizzatore e analisi sul gas tramite il gascromatografo per la verifica di concentrazione della miscela;

13. apertura della valvola di alimentazione del solvente alla pompa tramite il fondo colonna e intercettazione delle valvole di reintegro al serbatoio dal fondo colonna e di alimentazione alla pompa tramite serbatoio;
14. accensione della pompa ed invio del solvente fino ad ottenere sul fondo colonna un battente di liquido sufficiente a garantire condizioni di pressione stabile;
15. regolazione della portata di solvente tramite rotometro;
16. chiusura della valvola di spurgo dal fondo colonna;
17. collegamento elettrico delle termocoppie;
18. apertura della linea di alimentazione della miscela gassosa in colonna;
19. regolazione della portata della miscela gassosa tramite flussimetro;
20. inizio del test sperimentale.

#### Fase di spegnimento

1. spegnimento della pompa e chiusura delle valvole di alimentazione del solvente;
2. spegnimento del miscelatore tramite interruttore;
3. chiusura dell'alimentazione dei gas al miscelatore;
4. interruzione dell'alimentazione della miscela gassosa all'analizzatore e alla colonna;
5. interruzione dell'alimentazione elettrica del preriscaldatore dell'anidride carbonica;
6. scarico del solvente residuo nella colonna;
7. interruzione dell'alimentazione elettrica delle termocoppie;
8. spegnimento del gascromatografo;
9. scarico del serbatoio di soluzione esausta;
10. riempimento con acqua dei serbatoi di caricamento e successivo lavaggio dell'impianto.

#### *4.2 PROCEDURE OPERATIVE NEL CASO DI FUNZIONAMENTO A CICLO APERTO*

I test sperimentali di funzionamento con il solvente a ciclo aperto seguono procedure operative quasi analoghe a quelle precedentemente riportate per i test a ciclo chiuso. In particolare esse si strutturano nelle fasi di seguito riportate.

##### *Fase di avviamento*

1. riempimento del serbatoio primario da 40 dm<sup>3</sup> di solvente fresco;
2. riempimento del serbatoio secondario da 25 dm<sup>3</sup> di solvente fresco a regolari intervalli mediante apposita pompa;
3. collegamento e avviamento del gascromatografo;
4. apertura delle bombole di azoto e anidride carbonica e regolazione della pressione sul secondo stadio di riduzione (tipicamente 1,0 MPa);
5. alimentazione elettrica del preriscaldatore posto sull'uscita della valvola a valle della bombola dell'anidride carbonica;
6. verifica dei valori di pressione dei gas in entrata al miscelatore (compresa tra 0,5 e 1,0 MPa);
7. apertura della valvola di alimentazione dell'azoto (gas non pilota) a monte del miscelatore;
8. apertura della valvola di alimentazione dell'anidride carbonica (gas pilota) a monte del miscelatore;
9. settaggio della composizione della miscela sulla valvola di miscelazione proporzionale;
10. regolazione della pressione di comando al polmone (pressione di uscita del miscelatore) per mezzo del gas pilota (tipicamente 0,9 MPa);
11. avviamento del miscelatore tramite l'interruttore;
12. attesa del raggiungimento nel polmone della pressione di comando impostata (fino a un massimo di 0,75 MPa);
13. apertura della linea di alimentazione della miscela gassosa all'analizzatore e analisi sul gas tramite il gascromatografo per la verifica di concentrazione della miscela;

14. apertura delle valvole di alimentazione del solvente alla pompa tramite serbatoio e intercettazione delle valvole di reintegro al serbatoio dal fondo della colonna e di alimentazione alla pompa dal fondo della colonna;
15. accensione della pompa ed invio del solvente fino ad ottenere sul fondo della colonna un battente di liquido sufficiente a garantire condizioni di pressione stabile;
16. regolazione della portata di solvente tramite rotametro;
17. regolazione dello spurgo necessario ad assicurare l'altezza costante del battente; durante il funzionamento a ciclo aperto;
18. collegamento elettrico delle termocoppie;
19. apertura della linea di alimentazione della miscela gassosa in colonna;
20. regolazione della portata della miscela gassosa tramite flussimetro;
21. inizio del test sperimentale.

#### Fase di funzionamento

1. verifica periodica del livello di solvente fresco nel serbatoio secondario ed eventuale reintegro mediante apposita pompa;
2. verifica periodica del livello di solvente esausto nel serbatoio di raccolta ed eventuale spurgo mediante apposita pompa.

#### Fase di spegnimento

1. spegnimento della pompa e chiusura delle valvole di alimentazione del solvente;
2. spegnimento del miscelatore tramite interruttore;
3. chiusura dell'alimentazione dei gas al miscelatore;
4. interruzione dell'alimentazione della miscela gassosa all'analizzatore e alla colonna;
5. interruzione dell'alimentazione elettrica del preriscaldatore dell'anidride carbonica;
6. scarico del solvente residuo nella colonna;
7. interruzione dell'alimentazione elettrica delle termocoppie;
8. spegnimento del gascromatografo;
9. scarico del serbatoio di soluzione esausta;
10. riempimento con acqua dei serbatoi di caricamento e successivo lavaggio dell'impianto.

## 6. Metodi di analisi utilizzati

### 6.1 ANALISI DEL GAS

In ingresso e in uscita dalla colonna di assorbimento sono presenti due stacchi per il campionamento della miscela gassosa rispettivamente da trattare e trattata. Il gas campionato viene inviato, mediante tubi in rilsan, ad un micro gascromatografo (*Agilent 3000*). 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 e il funzionamento del micro-GC è gestito mediante il software *Soprane* per il controllo e l'acquisizione dei dati. Tutti i parametri di lavoro del micro-GC 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-GC utilizza un metodo che è in grado di fornire un'analisi ogni 3 minuti.

Nel corso della presente campagna sperimentale oltre all'ingresso e all'uscita della colonna è stato monitorato anche l'ambiente di lavoro per accertarsi che la concentrazione di  $CO_2$  fosse al disotto dei limiti stabiliti per legge per garantire la salubrità dell'aria.

### 6.2 ANALISI DEL CARICAMENTO DELLA SOLUZIONE

Al fine di poter determinare sperimentalmente il caricamento della soluzione utilizzata nel processo di assorbimento della  $CO_2$  è stata utilizzata una metodica proposta da *SINTEF* (Trondheim, Norvegia), che si basa sul trattamento del campione con cloruro di bario che porta alla precipitazione del carbonato di bario e alla sua titolazione con acido cloridrico e idrossido di sodio.

#### Descrizione della metodica

La concentrazione della  $CO_2$  presente in una soluzione di monoetanolammina (MEA), ed in particolare il caricamento della soluzione, espresso come rapporto tra le moli di  $CO_2$  e le moli di MEA, possono essere valutati 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; precipita il carbonato di bario (secondo la reazione sotto riportata) e successivamente la miscela viene raffreddata:  

$$\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_2 + 2\text{OH} \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
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:  

$$\text{BaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{BaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
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:  

$$\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$$
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 2 moli di HCl consentono di ottenere 1 mole di CO<sub>2</sub>.

## 7. Analisi dei risultati sperimentali

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

### 7.1 PROVE A CICLO CHIUSO

Come specificato nel capitolo relativo all'organizzazione della campagna sperimentale, i test realizzati nella prima parte della campagna sperimentale, sono delle prove di saturazione dei diversi solventi. Nell'intento di valutare il comportamento a saturazione dei diversi solventi tutte le prove sono state condotte nelle stesse condizioni operative, riepilogate in tabella 7.1.

Parametri operativi	
Portata miscela gassosa (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	2100 Ndm <sup>3</sup> /h
Composizione miscela gassosa	14,5% CO <sub>2</sub>
Portata solvente a ricircolo	80,0 dm <sup>3</sup> /h
Pressione operativa	0,1 MPa
Temperatura inizio prova	25 °C

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

La figura 7.1 riporta l'andamento della concentrazione (% vol.) di CO<sub>2</sub> in ingresso e in uscita dalla colonna di assorbimento durante le prove di saturazione della MEA 5M. La concentrazione di CO<sub>2</sub> in ingresso si mantiene stabile durante il corso della prova ed i risultati dei test sperimentali condotti sull'impianto mostrano una buona ripetibilità, come può essere osservato dal confronto delle concentrazioni di CO<sub>2</sub> in uscita dalla colonna nei tre test sperimentali.

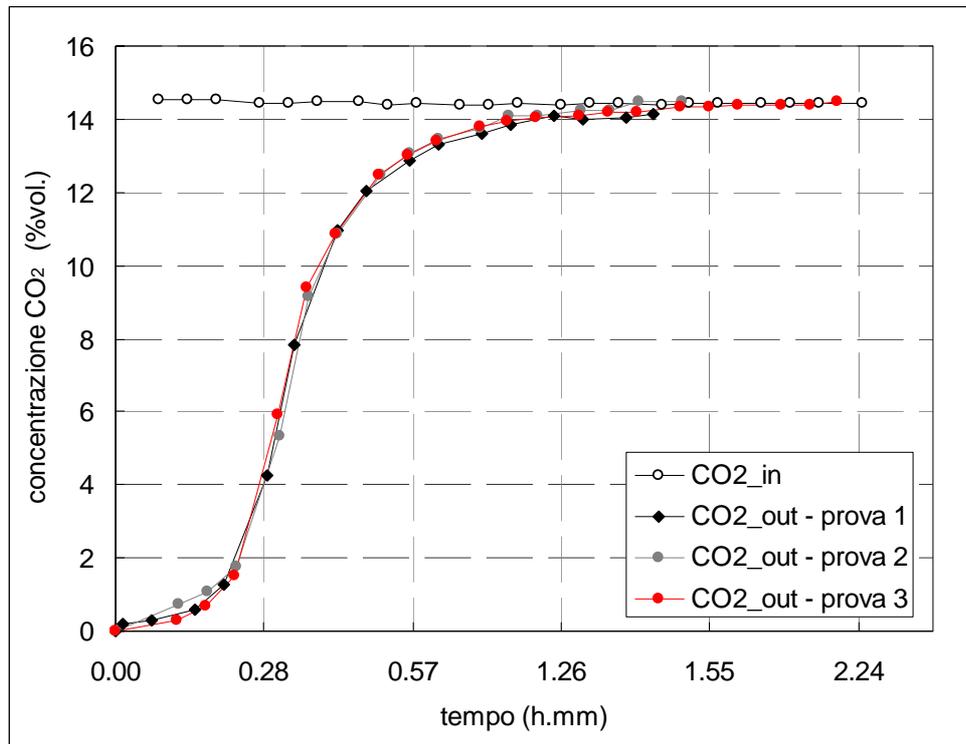
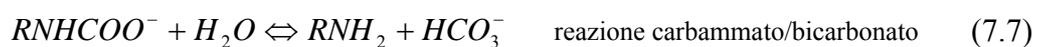
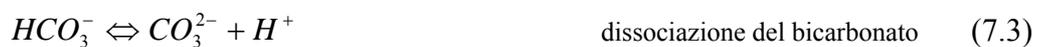
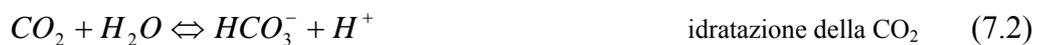


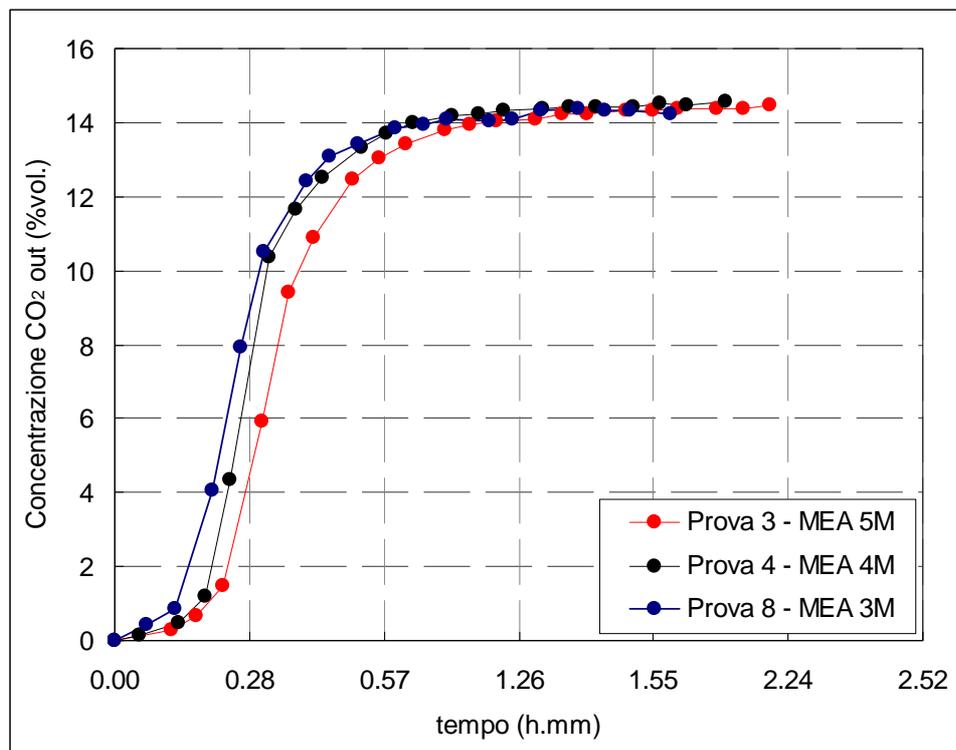
Figura 7.1. Test di saturazione con MEA 5M.

Nelle condizioni di prova considerate, la saturazione della monoetanolammina 5M si raggiunge dopo circa due ore di funzionamento. La MEA, essendo un'ammina primaria, reagisce molto velocemente con la CO<sub>2</sub>. Per questo processo di assorbimento si riporta il seguente meccanismo di reazione (Hikita et al., 1977; Dang et al., 2001; Edali et al., 2007; Kim et al., 2009):



in cui R (nelle reazioni 7.5, 7.6 e 7.7) rappresenta il gruppo  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ . La reazione della  $\text{CO}_2$  con l'acqua (7.2) è molto lenta, mentre la reazione tra la  $\text{CO}_2$  e gli ioni idrossili (7.4) è veloce. Per quanto riguarda la reazione della  $\text{CO}_2$  con la MEA, la reazione 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 le prove realizzate utilizzando soluzioni di MEA in differente concentrazione, da un punto di vista cinetico l'aumento della concentrazione porta ad un aumento della velocità di reazione perché aumenta la MEA attiva disponibile in soluzione; tuttavia all'aumentare della concentrazione si possono creare problemi operativi quali ad esempio la formazione di composti corrosivi. La figura 7.2 riporta un confronto tra le curve di saturazione della MEA in diverse concentrazioni (5M, 4M e 3M).



*Figura 7.2. Test di saturazione: andamenti della concentrazione di  $\text{CO}_2$  residua nel gas trattato al variare della concentrazione di MEA nella soluzione.*

Come atteso, una diminuzione della concentrazione di MEA nella soluzione solvente comporta un calo delle prestazioni del processo, che si manifesta in una riduzione dei tempi di saturazione. Va

sottolineato che non si osservano grandi differenze tra il comportamento a saturazione della MEA 3M e di quella 4M.

Le prestazioni del processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> nella soluzione di MEA hanno una relazione inversa rispetto al caricamento della soluzione (espresso come rapporto tra le moli di CO<sub>2</sub> e le moli di ammina), ossia diminuiscono all'aumentare del caricamento. La riduzione dell'efficienza di rimozione è legata alla riduzione della concentrazione di MEA disponibile.

I campioni di MEA esausta, raccolti al termine delle prove, sono stati analizzati per valutare il caricamento della soluzione secondo la metodica proposta da *SINTEF* (Trondheim, Norvegia) descritta nel precedente paragrafo. Si riportano in tabella 7.2 i risultati ottenuti.

solvente	moli <sub>CO2</sub> /moli <sub>MEA</sub>
MEA 5M – Prova 2	0,502
MEA 4M – Prova 4	0,525
MEA 3M – Prova 8	0,533

*Tabella 7.2. Analisi di caricamento della soluzione su campioni di MEA 5M, 4M e 3M esausta.*

Come riportato da altri autori (Aronu et al., 2009), al diminuire della concentrazione di MEA nella soluzione, si osserva un lieve aumento del caricamento della soluzione satura.

Va sottolineato inoltre che durante le prove si verifica una variazione della temperatura in colonna a testimonianza del fatto che il processo non avviene in condizioni isoterme. Nello specifico la temperatura nella parte superiore della colonna di assorbimento, che inizialmente è pari a circa 25 °C, raggiunge i 41 °C al termine della prova. L'aumento della temperatura dovrebbe da un lato aumentare le costanti cinetiche e quindi la velocità di assorbimento, tuttavia, all'aumentare della temperatura si ha una riduzione della solubilità del gas (Maceiras et al., 2008).

Infine sono state condotte le prove di saturazione della soluzione di MDEA/PZ (28%-2% in peso). Come riportato in introduzione, la MDEA presenta una velocità di assorbimento più bassa e, 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. Nelle soluzioni MDEA/PZ, la velocità di assorbimento migliora, poiché la piperazina agisce come promotore per la MDEA, formando rapidamente carbammati con la CO<sub>2</sub>. Il processo di assorbimento dell'anidride carbonica nella soluzione MDEA/PZ ha luogo secondo il seguente meccanismo (Bishnoi et al., 2002):



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

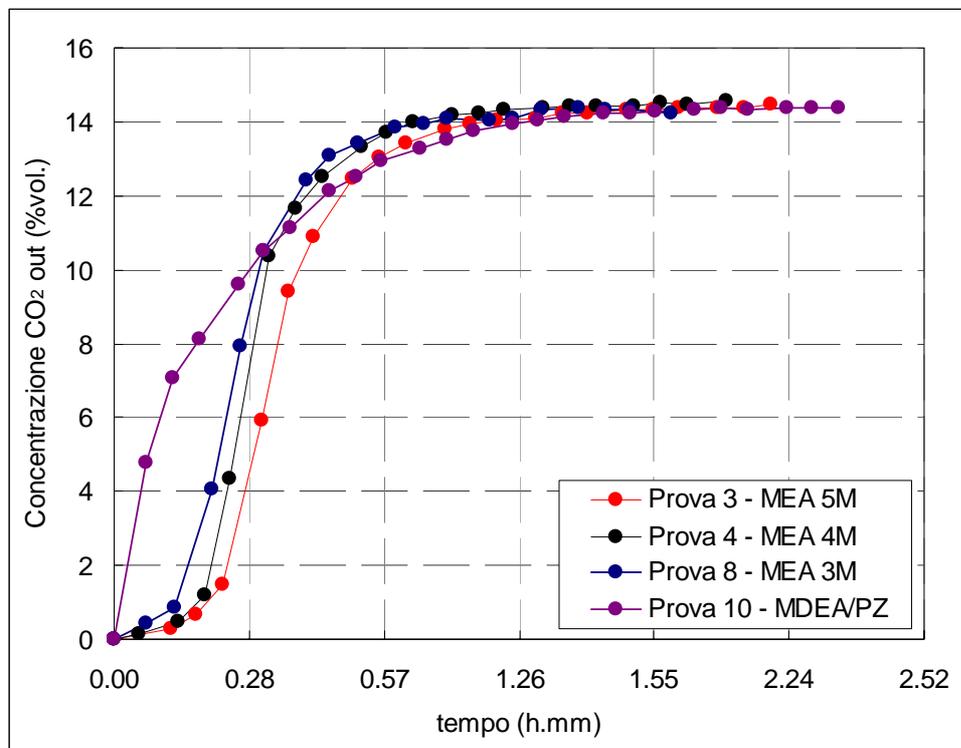


Figura 7.3. Test di saturazione: confronto tra le prestazioni dei solventi analizzati.

Come può essere osservato nella figura 7.3, che riporta il confronto tra tutti i solventi analizzati, la reazione della CO<sub>2</sub> con le soluzioni di MEA presenta una velocità superiore rispetto a quella con la soluzione MDEA/PZ. Tuttavia, raggiunto un certo caricamento della soluzione, dopo circa 30 min di prova, la soluzione di MDEA/PZ presenta un comportamento confrontabile con le soluzioni di MEA.

## *7.2 PROVE A CICLO APERTO*

Successivamente ai test a ciclo chiuso è stata effettuata una serie di test di assorbimento impieganti il solvente a ciclo aperto, al fine di valutare le prestazioni del processo con tre differenti solventi (MEA 5M, MEA 3M e MDEA/PZ rispettivamente al 28 e al 2% in peso) e con differenti composizioni del syngas.

Relativamente alle concentrazioni di CO<sub>2</sub> impiegate, sono stati assunti valori pari al 5, al 15 e al 30% in volume, corrispondenti rispettivamente alle concentrazioni tipiche dell'anidride carbonica nei fumi di combustione di un impianto turbogas e di un impianto a vapore supercritico a polverino di carbone e al syngas della piattaforma pilota Sotacarbo (a valle del processo di CO-shift).

Le prove sono state effettuate con differenti rapporti liquido/gas (L/G), operando variazioni della portata sia di liquido (il cui valore minimo garantisce il corretto bagnamento della colonna) che di gas.

La tabella 7.3 mostra i risultati dei test effettuati con una soluzione acquosa di monoetanolamina 5M. Da tale tabella risulta evidente che l'elevata concentrazione di MEA nella miscela solvente comporta l'assorbimento pressoché totale (con efficienze sempre superiori al 99%) dell'anidride carbonica, anche quando questa è presente nel gas in concentrazioni elevate (30% in volume).

<i>Assorbimento con MEA 5M</i>	
<i>5 % CO2</i>	
<i>L/G (kmol solvente / kmol gas)</i>	<i>Efficienza di rimozione (%)</i>
5	99,79
6	99,86
9	99,89
<i>15 % CO2</i>	
<i>L/G (kmol solvente / kmol gas)</i>	<i>Efficienza di rimozione (%)</i>
6	99,30
9	99,75
<i>30 % CO2</i>	
<i>L/G (kmol solvente / kmol gas)</i>	<i>Efficienza di rimozione (%)</i>
6	99,53
9	99,96

*Tabella 7.3. Risultati dei test a ciclo aperto con MEA 5M.*

Come atteso, l'efficienza di rimozione si riduce, ma in maniera quasi trascurabile, quando la concentrazione di MEA nella miscela solvente si riduce da 5 a 3M (tabella 7.4).

<i>Assorbimento con MEA 3M</i>	
<i>5 % CO2</i>	
<i>L/G (kmol solvente / kmol gas)</i>	<i>Efficienza di rimozione (%)</i>
7	99,43
10	99,75
<i>15 % CO2</i>	
<i>L/G (kmol solvente / kmol gas)</i>	<i>Efficienza di rimozione (%)</i>
7	98,97
10	99,82
<i>30 % CO2</i>	
<i>L/G (kmol solvente / kmol gas)</i>	<i>Efficienza di rimozione (%)</i>
7	99,62
10	99,96

*Tabella 7.4. Risultati dei test a ciclo aperto con MEA 3M.*

Come risulta dalla tabella 7.5, i test impieganti miscele MDEA/PZ (in concentrazioni rispettivamente del 28 e del 2% in peso) hanno invece presentato prestazioni significativamente inferiori a quelle relative all'impiego delle soluzioni di MEA. Infatti la MDEA, come risaputo, è poco selettiva nei confronti della CO<sub>2</sub> e la concentrazione di piperazina si è dimostrata insufficiente per garantire una efficienza di separazione adeguata.

<i>Assorbimento con MDEA/PZ 30%wt</i>	
<i>5 % CO2</i>	
<i>L/G (kmol solvente / kmol gas)</i>	<i>Efficienza di rimozione (%)</i>
3	82,63
4	87,08
6	95,41
<i>15 % CO2</i>	
<i>L/G (kmol solvente / kmol gas)</i>	<i>Efficienza di rimozione (%)</i>
6	85,26
9	92,05
13	93,11
<i>30 % CO2</i>	
<i>L/G (kmol solvente / kmol gas)</i>	<i>Efficienza di rimozione (%)</i>
6	73,93
9	84,97
13	89,75

*Tabella 7.5. Risultati dei test a ciclo aperto con MDEA/PZ.*

## 8. Conclusioni

L'impianto sperimentale di assorbimento e stripping dell'anidride carbonica, di proprietà del Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali dell'Università di Cagliari, è stato acquisito e installato presso i laboratori del Centro Ricerche Sotacarbo. Nel periodo di tempo compreso tra ottobre 2010 e luglio 2011 sono stati effettuati tutti gli interventi di completamento dello stesso, con l'installazione delle apparecchiature ausiliarie per l'adduzione e lo scarico dei gas, gli equipaggiamenti di sicurezza e l'acquisto di un gascromatografo dedicato.

Nel mese di marzo 2011 sono state inoltre effettuate le prove preliminari di messa a punto del sistema, necessarie per verificare la funzionalità delle apparecchiature e per predisporre le procedure operative preliminari per la gestione delle sperimentazioni.

A partire dal mese di aprile 2011 sono state avviate le attività sperimentali vere e proprie volte a valutare le prestazioni del processo di assorbimento dell'anidride carbonica, con differenti solventi di tipo chimico (miscele di ammine in soluzione acquosa), applicato a una miscela gassosa che simuli i fumi di combustione tipici delle centrali termoelettriche a carbone o il syngas prodotto nella piattaforma pilota Sotacarbo, opportunamente trattato mediante il processo di CO-shift.

I test sperimentali condotti nel corso della prima parte della campagna sperimentale sono stato effettuati a ciclo chiuso e con una concentrazione di CO<sub>2</sub> in ingresso pari a circa il 15% in volume, nell'intento di realizzare uno screening preliminare dei diversi solventi.

Le tre prove effettuate con una soluzione 5M di monoetanolamina (corrispondente a una concentrazione di MEA del 30% in peso), assunta come soluzione di riferimento, hanno consentito di verificare l'elevata ripetibilità dei test, essendo i risultati praticamente coincidenti. Una diminuzione della concentrazione di MEA nella soluzione solvente comporta, come atteso, un calo delle prestazioni del processo, che si manifesta in una riduzione dei tempi di saturazione.

Nei test effettuati con la miscela di MDEA e piperazina, si può osservare che la velocità di reazione risulta essere inferiore rispetto alle soluzioni di MEA. Tuttavia, raggiunto un certo caricamento della soluzione la soluzione di MDEA/PZ presenta un comportamento confrontabile con le soluzioni di MEA.

Infine, relativamente alle prestazioni del sistema operante a ciclo aperto, i test impieganti monoetanolamina come solvente hanno presentato una efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> estremamente elevata e generalmente superiore al 99%, mentre l'impiego della miscela di MDEA e

piperazina ha portato a prestazioni significativamente più modeste. In chiave futura è dunque opportuno effettuare una attenta ottimizzazione del processo rimuovendo il vincolo sulla portata di gas da inviare alla colonna (mediante la sostituzione del relativo sistema di regolazione della portata) e effettuando test con solventi a diverse concentrazioni (con particolare riferimento alle soluzioni acquose di MDEA con l'aggiunta di piperazina in concentrazioni superiori al 2% in peso).

## 9. Riferimenti

- U.E. Aronu, H.F. Svendsen, K.A.Hoff, O. Juliussen (2009). *Solvent selection for carbon dioxide absorption*. Energy Procedia 1 (2009) 1051–1057.
- S. Bishnoi, G.T. Rochelle (2002). *Thermodynamics of piperazine/methyldiethanolamine/water/carbon dioxide*. Industrial and Engineering Chemistry Research 41 (2002) 604–612..
- F. Closmann, T. Nguyen, G.T. Rochelle (2009). *MDEA/Piperazine as a solvent for CO<sub>2</sub> capture*. Energy Procedia, vol. 1, 2009, pp. 1351–1357.
- H. Dang, G.T. Rochelle (2001). *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.
- M. Edali, A. Aboudheir, R. Idem (2007). *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.
- H. Hikita, S. Asai, H. Ishikawa, M. Honda (1977). *The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method*. Chemical Engineering Journal 13 (1977) 7–12.
- R. Idem, M. Edali, A. Aboudheir (2009). *Kinetics, modeling, and simulation of the experimental kinetics data of carbon dioxide absorption into mixed aqueous solutions of MDEA and PZ using laminar jet apparatus with a numerically solved absorption-rate/kinetic model*. Energy Procedia, vol.1, 2009, pp. 1343–1350.
- I. Kim, E. T. Hessen, T. Haug-Warberg, H. F. Svendsen (2009). *Enthalpies of absorption of CO<sub>2</sub> in aqueous alkanolamine solutions from e-NRTL Model*. Energy Procedia 1 (2009) 829–835.
- R. Maceiras, E. Alvarez, M.A. Cancela (2008). *Effect of temperature on carbon dioxide absorption in monoethanolamine solutions*. Chemical Engineering Journal 138 (2008) 295–300.