



Ricerca di Sistema elettrico

Sperimentazione di sistemi di cattura pre-combustione

Gabriele Calì, Paolo Miraglia, Eusebio Loria

SPERIMENTAZIONE DI SISTEMI DI CATTURA PRE-COMBUSTIONE

Gabriele Calì, Paolo Miraglia, Eusebio Loria (Sotacarbo)
Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Obiettivo: Tecnologie per la cattura della CO₂ in pre-combustione

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Studi sull'utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*"

Responsabile scientifico ENEA: Paolo Deiana

Responsabile scientifico Sotacarbo: Enrico Maggio

Indice

SOMMARIO.....	5
1. INTRODUZIONE.....	6
1.1 IMPIANTO PILOTA	6
2. GENERALITÀ SULLE TECNOLOGIE DI SEPARAZIONE DELLA CO ₂	8
2.1. SEPARAZIONE DELL'ANIDRIDE CARBONICA POST-COMBUSTIONE.....	8
2.2. SEPARAZIONE DELL'ANIDRIDE CARBONICA PRE-COMBUSTIONE	9
2.3. SEPARAZIONE DELL'ANIDRIDE CARBONICA PER OSSICOMBUSTIONE	10
3. PROCESSI DI SEPARAZIONE DELLA CO ₂ CON SOLVENTI LIQUIDI.....	12
3.1 PROCESSI DI ASSORBIMENTO CHIMICO CON SOLVENTI LIQUIDI	12
3.1.1 Il processo di separazione della CO ₂ e rigenerazione dei solventi amminici	12
3.1.2 Aspetti critici del processo e considerazioni sui solventi impiegati	14
3.2 PROCESSI DI ASSORBIMENTO FISICO CON SOLVENTI LIQUIDI	15
3.2.1 Il processo di separazione della CO ₂ e la rigenerazione del solvente	15
3.2.2 Aspetti critici del processo	16
3.2.3 Considerazioni sui solventi impiegati.....	16
4. BREVE DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO PILOTA	17
5. LE SEZIONI DI RIMOZIONE DELLA CO ₂ DELL'IMPIANTO PILOTA SOTACARBO.....	18
5.1 SEPARAZIONE DELL'ANIDRIDE CARBONICA NELLA COLONNA A RIEMPIMENTO	18
5.2 SEPARAZIONE DELL'ANIDRIDE CARBONICA NELLA LINEA A CALDO	19
5.3 SISTEMA DI RIGENERAZIONE DEI SOLVENTI A BASE DI AMMINE	20
6. MODIFICHE IMPIANTISTICHE APPORTATE PER I TEST DI SEPARAZIONE DELLA CO ₂ E RIGENERAZIONE DEI SOLVENTI AMMINICI	23
6.1 MODALITÀ DI ESERCIZIO DELLA SEZIONE DI ASSORBIMENTO-REATTORI A BOLLE E SISTEMA DI RIGENERAZIONE.....	23
6.1.1 Sezione di assorbimento costituita da un solo reattore a bolle	23
6.1.2 Sezione di assorbimento costituita da due reattori a bolle disposti in serie lato liquido e controcorrente con la miscela gassosa	24
6.2 MODIFICHE E MIGLIORIE DI IMPIANTO	25
6.2.1 Contatori elettrici.....	25
6.2.2 Misuratori perdite di carico	26
7. PROCEDURE OPERATIVE PER LA CONDUZIONE DEI TEST SPERIMENTALI	27
7.1 SEZIONE DI ASSORBIMENTO	27
7.2 SEZIONE DI RIGENERAZIONE	28
8.OBIETTIVI DELLA SPERIMENTAZIONE	29
9. ORGANIZZAZIONE DELLA CAMPAGNA SPERIMENTALE	30
10. CONSIDERAZIONI GENERALI SUI TEST DI SEPARAZIONE DELLA CO ₂ E RIGENERAZIONE DEI SOLVENTI AMMINICI....	31
11. RISULTATI DEI TEST SPERIMENTALI	32
11.1 RISULTATI DEL TEST SUL SINGOLO REATTORE A BOLLE CON GAS DA BOMBOLE	32
11.1.1 Sezione di assorbimento	32
11.1.2 Sezione di rigenerazione	33
11.2 RISULTATI DEL TEST SUI ENTRAMBI REATTORI A BOLLE CON SYNGAS DA GASSIFICAZIONE	34
11.2.1 Sezione di assorbimento	34
11.2.2 Sezione di rigenerazione	35
11.3 RISULTATI DEL TEST SU ENTRAMBI I REATTORI A BOLLE CON GAS DA BOMBOLE	37

11.3.1	<i>Sezione di assorbimento</i>	37
11.3.2	<i>Sezione di rigenerazione</i>	38
11.4	RISULTATI DEL TEST SU ENTRAMBI I REATTORI A BOLLE CON SYNGAS DA GASSIFICAZIONE	40
11.4.1	<i>Sezione di assorbimento</i>	40
11.4.2	<i>Sezione di rigenerazione</i>	41
12.	ANALISI COMPLESSIVA DEL PROCESSO DI SEPARAZIONE DELLA CO ₂	44
12.1	PRESTAZIONI DEL PROCESSO DI SEPARAZIONE DELLA CO ₂	44
12.1.1	<i>Considerazioni sull'influenza della configurazione impiantistiche sull'efficienza di separazione</i>	44
12.1.2	<i>Considerazioni sull'influenza della concentrazione di CO₂ sulla efficienza di separazione</i>	45
12.1.3	<i>Considerazioni sul decadimento delle prestazioni dell'ammina al variare del numero di cicli</i>	45
12.2	PRESTAZIONI DEL PROCESSO DI RIGENERAZIONE DEI SOLVENTI	45
12.2.1	<i>Considerazioni sull'influenza dei principali parametri operativi</i>	45
12.2.2	<i>Considerazioni sul consumo energetico specifico nel processo di rigenerazione del solvente</i>	45
13.	CONCLUSIONI	47
14.	RIFERIMENTI	48

Sommario

Lo scopo del presente documento è analizzare e discutere i risultati dei test sperimentali svolti sulle unità di assorbimento e sulla unità di rigenerazione dei solventi a base di ammine dell'impianto pilota Sotacarbo.

Gli obiettivi della campagna sperimentale svolta nell'impianto pilota in questa ultima annualità di ricerca sono stati i seguenti:

1. ottimizzare il funzionamento della unità di rigenerazione installata nel 2011;
2. mettere a punto le procedure operative per la conduzione dei test sperimentali di assorbimento della CO₂ e rigenerazione dei solventi amminici in continuo a ciclo chiuso; a tale scopo è stato studiato il funzionamento dell'unità di separazione della CO₂ e di rigenerazione dei solventi in ciclo continuo sia utilizzando una miscela di gas da bombole costituita da CO₂ e N₂ con composizione simile ad un syngas uscente da un reattore di CO-Shift, sia utilizzando il syngas, opportunamente trattato (abbattimento polveri e tar e desolforazione), proveniente dal gassificatore;
3. valutare ed ottimizzare i principali parametri di processo (ad esempio energia richiesta per la rigenerazione, efficienza di rimozione della CO₂ in relazione anche al grado di decadimento delle prestazioni dell'ammina al variare del numero di cicli di assorbimento-rigenerazione);
4. valutazione del funzionamento della linea a caldo: desolforazione a caldo, reattori a bolle a circuito chiuso con l'unità di rigenerazione.

Al fine di eseguire i test sperimentali nell'impianto pilota è stata necessaria la modifica del sistema di distribuzione della miscela gassosa e la modifica del sistema di circolazione delle ammine tra l'unità di separazione della CO₂ e l'unità di rigenerazione. Le modifiche hanno permesso di effettuare test sperimentali di assorbimento/rigenerazione con più cicli così da avvicinare quanto più possibile il funzionamento delle due unità a quello degli impianti di scala dimostrativa-industriale.

Nello specifico si riporta quanto emerso dalle prove sperimentali di assorbimento/rigenerazione dove l'assorbimento dell'anidride carbonica è avvenuto in due reattori a bolle nella linea di trattamento "a caldo" del syngas, con monoetanolamina 5M.

I due reattori a bolle della linea di trattamento "a caldo" del syngas sono stati alimentati, nel corso di due differenti prove sperimentali, con syngas da CO-shift simulato mediante miscele bicomponente di N₂ e CO₂ stoccati in bombole e con syngas (generato dal gassificatore) proveniente dai reattori di desolforazione a caldo. Tale sistema ha presentato una efficienza media di rimozione della CO₂ nel caso di gas da bombole pari al 50-55%, nel caso di syngas pari al 80-85%.

I principali obiettivi raggiunti sono:

1. ottimizzazione della portata di CO₂ desorbita;
2. ottimizzazione dell'energia assorbita per la rigenerazione attraverso il miglioramento della gestione dell'unità di rigenerazione;
3. verifica della variazione dell'efficienza di assorbimento al variare della configurazione impiantistica;
4. ottimizzazione della temperatura operativa al ribollitore della colonna di rigenerazione.

I principali obiettivi futuri sono:

1. simulazione di un syngas proveniente dal processo di CO-Shift come miscele multicomponente di gas al fine di studiare la degradazione chimica del solvente;
2. ottimizzazione dell'energia richiesta per la rigenerazione del solvente al variare delle condizioni operative della rigenerazione;
3. aumento del numero di cicli di assorbimento/rigenerazione al fine di poter valutare la degradazione dell'ammina;
4. miglioramento dell'efficienza di assorbimento della CO₂ nei reattori a bolle tramite delle modifiche sugli stessi

1. Introduzione

Nel presente report vengono discussi i risultati dei test sperimentali svolti sulle unità di assorbimento e sulla unità di rigenerazione dei solventi a base di ammine dell'impianto pilota Sotacarbo.

In particolare, i test hanno avuto l'obiettivo di analizzare il processo di separazione della CO₂ sia da syngas proveniente dal processo di CO Shift simulati con una miscela gassosa bi-componente di N₂ e CO₂, sia di syngas proveniente dal processo di gassificazione (dopo aver superato i trattamenti di abbattimento polveri e tar e di desolforazione a caldo).

1.1 Impianto Pilota

Nel corso delle precedenti annualità di ricerca, le campagne sperimentali svolte sull'impianto Pilota della piattaforma Sotacarbo hanno consentito lo studio più approfondito dei diversi processi relativi alla gassificazione di carbone e/o biomassa e al trattamento e condizionamento del syngas prodotto. Le conoscenze acquisite hanno permesso, da una parte, di mettere a punto delle procedure sperimentali per la conduzione dei test, dall'altra di apportare le modifiche necessarie alle apparecchiature e alle diverse sezioni dell'impianto al fine di ottimizzare la performance del processo e il controllo dei principali parametri operativi.

In particolare, in linea con il panorama attuale della ricerca sui sistemi di separazione della CO₂ da fumi di combustione, le sperimentazioni effettuate nella presente annualità su questo tema relative a un processo ancora allo stadio pilota-dimostrativo (assorbimento chimico con solventi amminici) sono state finalizzate a

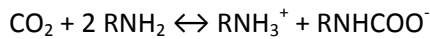
5. ottimizzare il processo di separazione dell'anidride carbonica e quello di rigenerazione dei solventi esausti attraverso la scelta di apparecchiature idonee e lo studio di configurazioni impiantistiche differenti;
6. ottimizzare l'esercizio delle varie sezioni di impianto al fine di garantire efficienze elevate di rimozione della CO₂ e il controllo di alcuni parametri operativi, in particolare l'energia necessaria a rigenerare i solventi esausti in condizioni opportune di pressione e temperatura di esercizio;
7. assicurare l'accuratezza delle misure effettuate e approfondire la conoscenza del processo.

Nello specifico, nell'impianto pilota Sotacarbo sono state apportate delle modifiche al sistema di alimentazione dei gas e ai reattori di separazione della CO₂, sono state adottate configurazioni impiantistiche differenti per quanto riguarda la sezione di assorbimento della CO₂ e sono state apportate delle migliorie alla sezione di rigenerazione delle ammine; inoltre è stata approfondita la conoscenza del processo al fine di ottimizzare attraverso un miglior controllo dei parametri operativi la conduzione e la gestione dell'impianto di separazione e rigenerazione. L'impianto pilota su cui sono state eseguite le sperimentazioni oggetto del presente lavoro è descritto nel dettaglio nel documento "Produzione di energia elettrica e H₂" (Miraglia et al., 2012), elaborato nell'ambito dello precedente progetto di ricerca.

Il presente documento riporta una sintesi dei principali risultati ottenuti nei test di separazione della CO₂ da fumi di combustione effettuati nel corso della campagna sperimentale oggetto del presente progetto di ricerca. Nello specifico si riporta di seguito quanto emerso dalle prove sperimentali riguardanti l'assorbimento dell'anidride carbonica: due reattori a bolle, appositamente adattati e alimentati con monoetanolamina (MEA), presenti nella linea di trattamento "a caldo" del syngas opportunamente modificata.

È stato studiato il processo di separazione della CO₂ sia da syngas, come quello proveniente dal processo di CO-Shift ma simulato tramite una miscela bi-componente composta da CO₂ e N₂ stoccati in bombole nella percentuale del 30 e 70% rispettivamente, sia da syngas reale proveniente dal gassificatore. I test sono stati condotti con soluzione amminica di MEA 5 M e con rapporti L/G (kg solvente/kg gas) variabili tra 3 e 4. La sezione di assorbimento è stata esercitata in continuo con la sezione di rigenerazione al fine di testare le prestazioni del processo complessivo e valutare il grado di decadimento della soluzione assorbente sottoposta a più cicli di assorbimento e rigenerazione. A tal fine, la soluzione di MEA ricca in CO₂, proveniente dalla sezione di assorbimento, è stata inviata alla colonna di desorbimento della sezione di rigenerazione in configurazioni a ciclo chiuso in continuo.

Il processo di separazione dell'anidride carbonica consiste in una serie di reazioni tra cui l'assorbimento chimico selettivo della CO₂, in cui la MEA presente in soluzione acquosa reagisce con la CO₂ per formare un composto stabile, il carbammato, secondo la seguente reazione esotermica reversibile:



essendo la MEA indicata con RNH₂, mentre il carbammato indicato con RNHCOO⁻, ed il radicale R corrisponde al gruppo -CH₂CH₂OH. La reversibilità della reazione consente l'impiego ripetuto in ciclo chiuso della soluzione assorbente nelle fasi di separazione della CO₂ e di rigenerazione della soluzione stessa. La reazione diretta è favorita dalle basse temperature (20-50°C), mentre la reazione inversa è favorita da temperature superiori (120-150°C) e richiede un elevato apporto energetico.

Gli elevati consumi energetici necessari per la rigenerazione del solvente compromettono l'efficienza complessiva dell'impianto di assorbimento-desorbimento e costituiscono ad oggi un tema fondamentale e una sfida della ricerca riguardo alla rimozione della CO₂ da fumi di combustione. Un altro aspetto critico legato ai costi operativi del processo riguarda la degradazione dell'ammina sottoposta a temperature elevate in fase di desorbimento (degradazione termica) o la degradazione a seguito di reazioni indesiderate e non reversibili in fase di assorbimento (degradazione chimica). Nell'ambito del presente progetto di ricerca è stato studiato il processo di decadimento termico della performance dell'ammina sottoposta a più cicli di assorbimento e rigenerazione.

2. Generalità sulle tecnologie di separazione della CO₂

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

1. la separazione della CO₂ post-combustione;
2. la separazione della CO₂ pre-combustione;
3. l’ossicombustione.

La Tabella 1 riporta, a titolo di esempio, le tipiche caratteristiche, in termini di pressione operativa e concentrazione della CO₂, dei gas inviati al sistema di separazione dell’anidride carbonica nei tre approcci appena citati.

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

	Separazione post-combustione	Separazione pre-combustione	Ossicombustione
Pressione operativa (MPa)	≈ 0,1	1-8	≈ 0,1
CO ₂ (% in volume)	3-15%	20-40%	75-95%

Fatta eccezione per i processi di ossicombustione, nei quali la CO₂ viene separata per semplice condensazione del vapore presente nei fumi, gli altri approcci considerati prevedono la separazione dell’anidride carbonica da una corrente gassosa costituita da specie non ossidate (approccio pre-combustione) o da specie ossidate (approccio post-combustione).

In linea di principio, sono numerose, al giorno d’oggi, le tecnologie che consentono una tale separazione. Tra queste, quelle di maggiore interesse nelle applicazioni industriali sono:

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

Tra tali tecnologie, tutte ormai commercialmente mature anche se non nell’ambito della generazione termoelettrica, le uniche di fatto impiegabili negli impianti di produzione di energia di taglia commerciale sono quelle che prevedono l’assorbimento con solventi liquidi. L’adsorbimento su sorbenti solidi e la separazione criogenica presentano infatti costi di installazione e di gestione proibitivi per tali applicazioni, mentre le tecnologie di separazione con membrane non sono ancora sufficientemente mature.

2.1. Separazione dell’anidride carbonica post-combustione

La separazione post-combustione viene applicata negli impianti che operano una combustione diretta con aria (impianti subcritici e supercritici a polverino di carbone e impianti a letto fluido); i fumi trattati, provenienti dalla caldaia e dai sistemi di depurazione, sono a pressione pressoché atmosferica. La schematizzazione di un impianto con separazione post-combustione è riportata nella Figura 1.

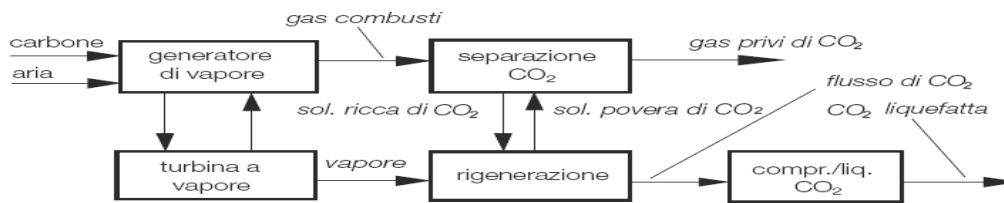


Figura 1 Schema concettuale di un impianto con separazione della CO₂ post-combustione [1].

Il processo di separazione della CO₂ dai gas combustibili è un trattamento effettuato prima del rilascio dei fumi in atmosfera a bassa temperatura, e quindi a valle dei consueti processi per l'abbattimento degli inquinanti. Il contenuto di CO₂ nei fumi è relativamente modesto (pari tipicamente al 10-15% in volume) in quanto i gas combustibili sono costituiti principalmente da azoto, introdotto con l'aria di combustione.

Le tecnologie di separazione post-combustione dell'anidride carbonica sono adatte anche al retrofit di impianti esistenti. In particolare, la Figura 2 mostra schematicamente come il sistema di separazione dell'anidride carbonica si inserisce nel retrofit di una centrale esistente.

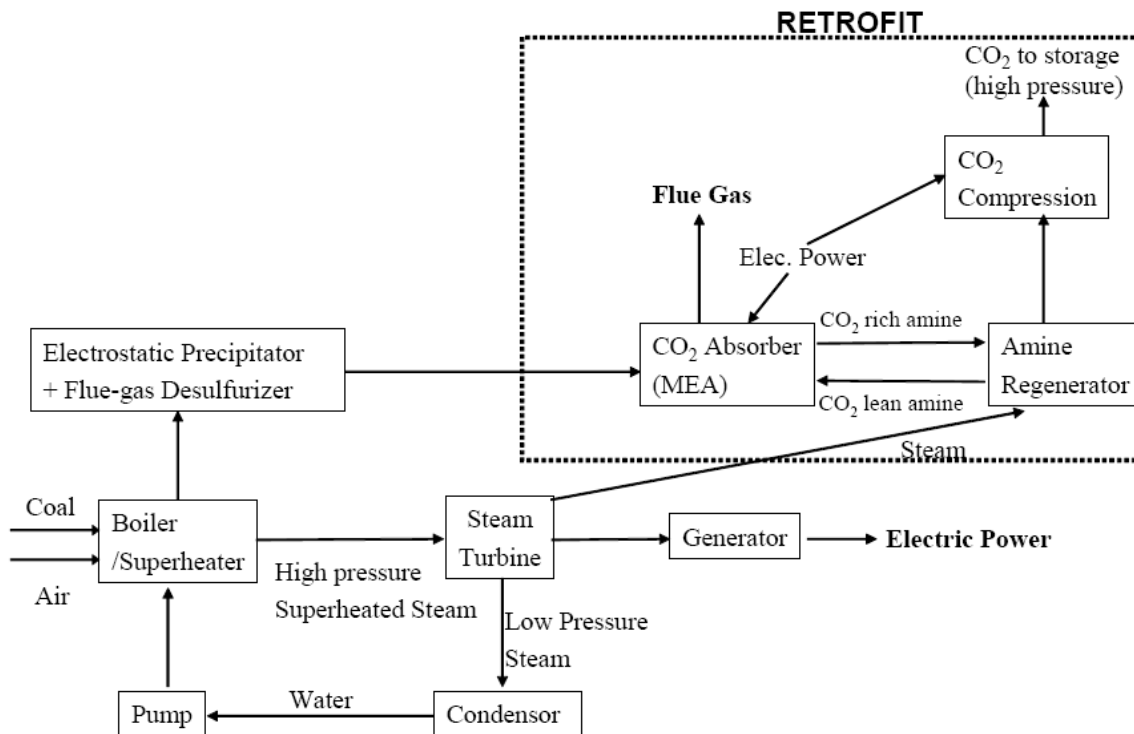


Figura 2 Separazione post-combustione per il retrofit di impianti esistenti [2].

2.2. Separazione dell'anidride carbonica pre-combustione

La separazione pre-combustione viene applicata in impianti di gassificazione e prevede il trattamento del syngas prima della combustione nel ciclo combinato. In particolare, il syngas prodotto dal gassificatore viene inviato in un reattore di water-gas shift (WGS) conversion, in cui il monossido di carbonio, reagendo con vapor d'acqua, dà luogo alla produzione di idrogeno e anidride carbonica. Si ottiene così una corrente gassosa costituita prevalentemente da H₂ e CO₂. La Figura 3 riporta la schematizzazione concettuale di una centrale termoelettrica con separazione della CO₂ pre-combustione.

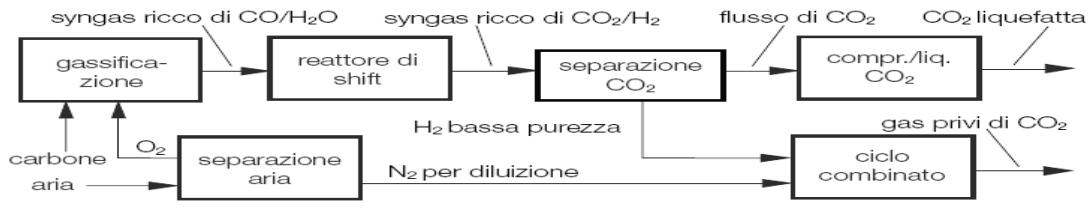


Figura 3 Schema concettuale di un impianto con separazione pre-combustione [1].

Il processo di pre-combustione è generalmente più costoso di quello post-combustione, ma permette di trattare gas con portate minori (a parità di potenza installata) e con concentrazioni di CO₂ più elevate; inoltre le elevate pressioni alle quali generalmente si opera consentono una separazione più efficiente. Il principale problema è attualmente legato al fatto che il gas, una volta trattato, è costituito prevalentemente da idrogeno, la cui combustione in turbina a gas non è ancora pienamente matura dal punto di vista commerciale.

Anche le tecnologie di separazione pre-combustione dell’anidride carbonica si prestano bene al retrofit di impianti esistenti, schematizzato nella Figura 4. In tal caso, però, cambiano fortemente le condizioni operative della turbina a gas, che si trova a operare con un combustibile ricco in idrogeno.

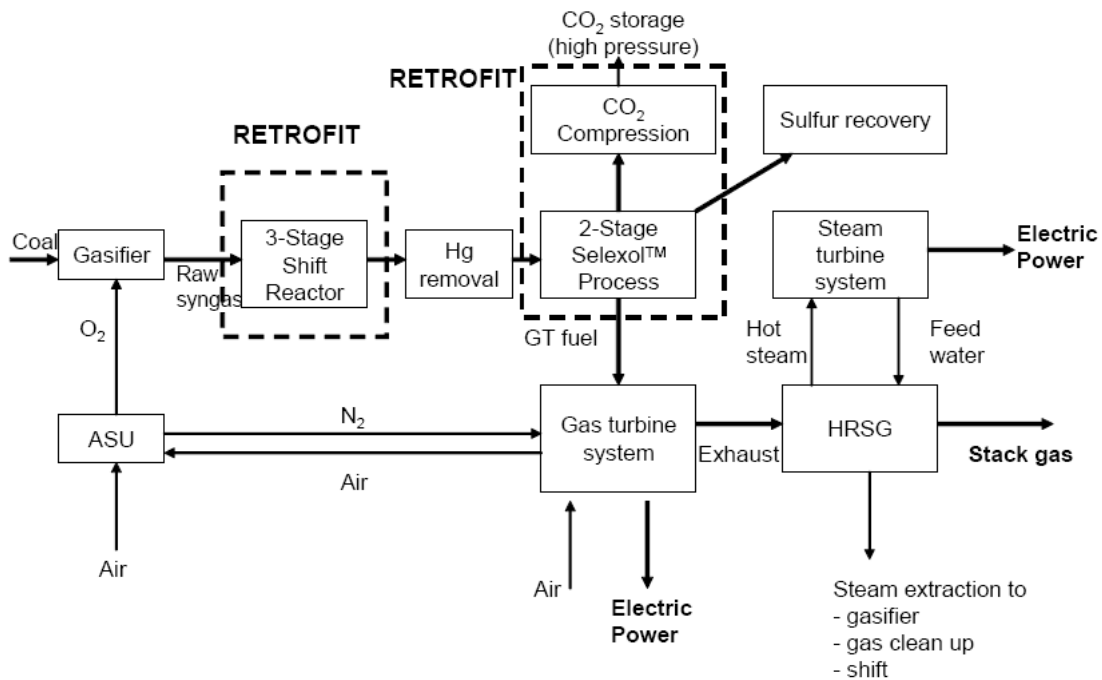


Figura 4 Separazione pre-combustione per il retrofit di impianti esistenti [2].

2.3. Separazione dell’anidride carbonica per ossicombustione

L’ossicombustione prevede l’utilizzo di ossigeno pressoché puro come comburente. La sostituzione dell’aria con l’ossigeno permette di ridurre o eliminare completamente l’azoto alimentato al combustore e quindi di produrre un gas di scarico caratterizzato da una elevata concentrazione di CO₂. Tali gas sono costituiti prevalentemente da vapor d’acqua e dalla stessa CO₂ e la concentrazione di quest’ultima è di circa l’80% in volume. Il vapore acqueo viene rimosso per condensazione, mediante il raffreddamento e la compressione della corrente gassosa. La Figura 5 riporta lo schema di un impianto che adotta l’approccio dell’ossicombustione.

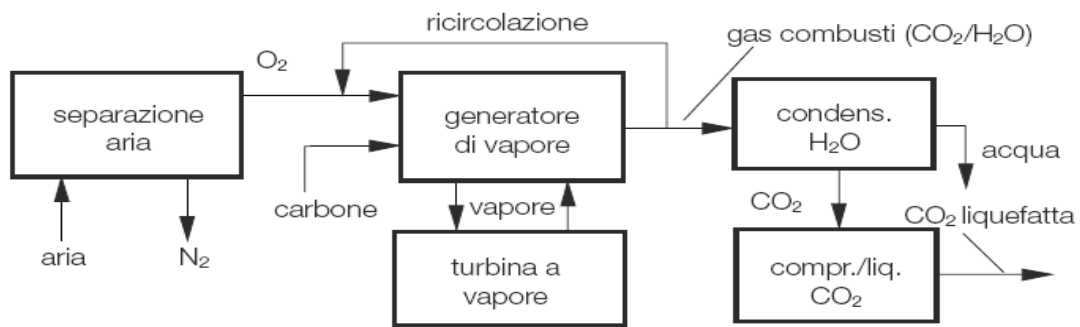


Figura 5 Schema concettuale di un impianto di ossicombustione [1].

Un sistema di questo tipo prevede dunque la presenza di un'unità di separazione dell'aria a monte dell'impianto di combustione che permetta di ottenere ossigeno con una purezza del 95-99%. I vantaggi attesi da questa tecnologia sono principalmente la riduzione dei costi di separazione, la riduzione del carbone incombusto, l'aumento dell'efficienza termica dell'impianto e la riduzione degli NO_x nei fumi. Gli svantaggi del processo di ossicombustione sono invece per lo più legati alla elevata richiesta energetica per la sezione di separazione criogenica dell'aria. A tal proposito, la ricerca nel settore sta studiando metodi di separazione dell'aria efficienti e a basso dispendio energetico, principalmente basati sulle membrane.

3. Processi di separazione della CO₂ con solventi liquidi

Nel breve termine la soluzione più efficace ed economicamente accettabile per un'applicazione su larga scala delle tecnologie Carbon Capture and Storage è costituita dalle tecnologie di assorbimento mediante solventi liquidi di varia natura. Tali tecnologie, pur essendo già ben consolidate, necessitano comunque di un ulteriore sviluppo al fine di migliorarne l'efficienza e di ridurre il fabbisogno energetico, soprattutto per la fase di rigenerazione del solvente.

In base alla tipologia di interazione fra il solvente e l'anidride carbonica si fa riferimento a processi di assorbimento di tipo fisico o di tipo chimico. La differenza tra le tipologie di processi riguarda principalmente il tipo di equilibrio che si instaura tra il solvente e l'anidride carbonica da rimuovere. In particolare, la scelta è fortemente condizionata dalla pressione parziale della CO₂: per basse pressioni parziali, tipiche dei fumi di combustione, si ricorre generalmente all'assorbimento chimico; nel caso invece di gas a elevata pressione parziale di CO₂, come il syngas derivante dai processi di gassificazione, risulta più conveniente l'assorbimento fisico.

Per basse pressioni parziali della CO₂, a parità di volume di solvente utilizzato, il volume di anidride carbonica rimossa risulta maggiore per i processi chimici piuttosto che per i processi fisici. Viceversa, per elevate pressioni parziali di CO₂ risulta più conveniente il processo di assorbimento fisico.

Nei paragrafi successivi verranno descritte più nel dettaglio, dal punto di vista tecnico e ambientale, le principali tecnologie di separazione della CO₂ negli impianti di produzione di energia da carbone.

3.1 Processi di assorbimento chimico con solventi liquidi

Negli impianti di combustione alimentati ad aria la separazione dell'anidride carbonica viene fatta sui fumi, che tipicamente si trovano a pressione atmosferica e a temperature superiori a 90-100 °C, a seguito di un opportuno trattamento per la rimozione dei composti inquinanti e del recupero energetico rigenerativo effettuato a valle dei trattamenti. La tecnologia più diffusa per la separazione della CO₂ è pertanto quella che prevede l'assorbimento chimico con solventi per lo più a base di ammine.

3.1.1 Il processo di separazione della CO₂ e rigenerazione dei solventi amminici

La tipica sezione di separazione della CO₂ per assorbimento chimico è illustrata nella

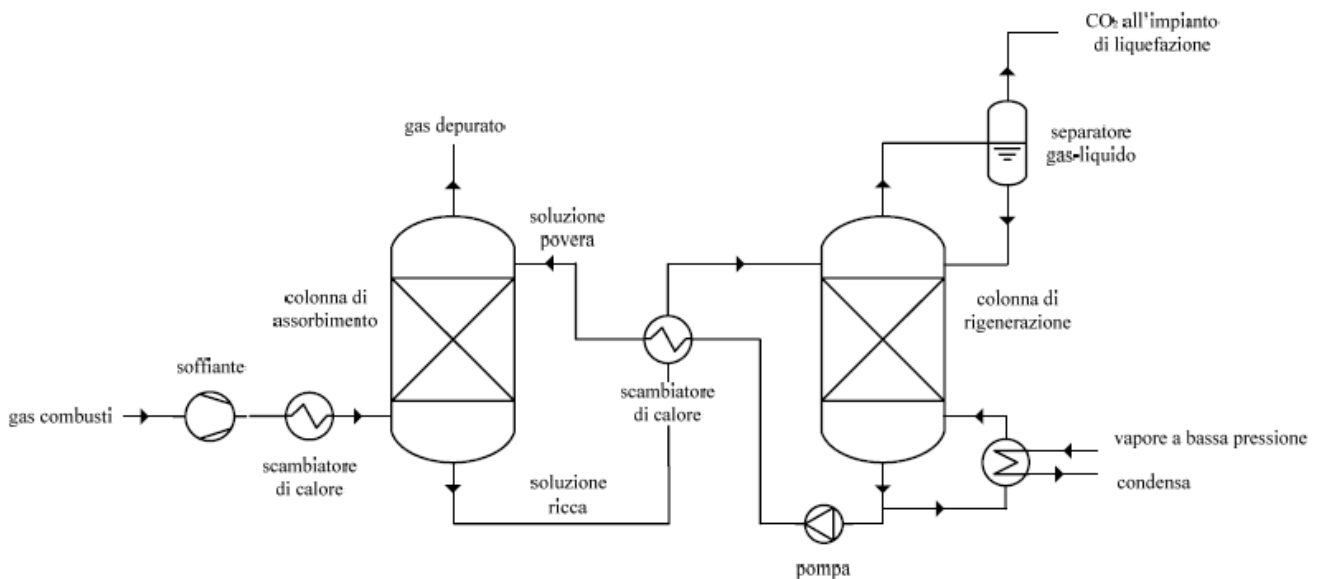


Figura 6. I gas vengono inviati a una soffiante per vincere le perdite di carico del sistema e successivamente vengono raffreddati alla temperatura di processo, determinata dal particolare solvente impiegato. Quindi vengono inviati alla colonna di assorbimento, dove dall'alto fluisce la soluzione solvente che investe in controcorrente i gas combustibili che risalgono dal basso.

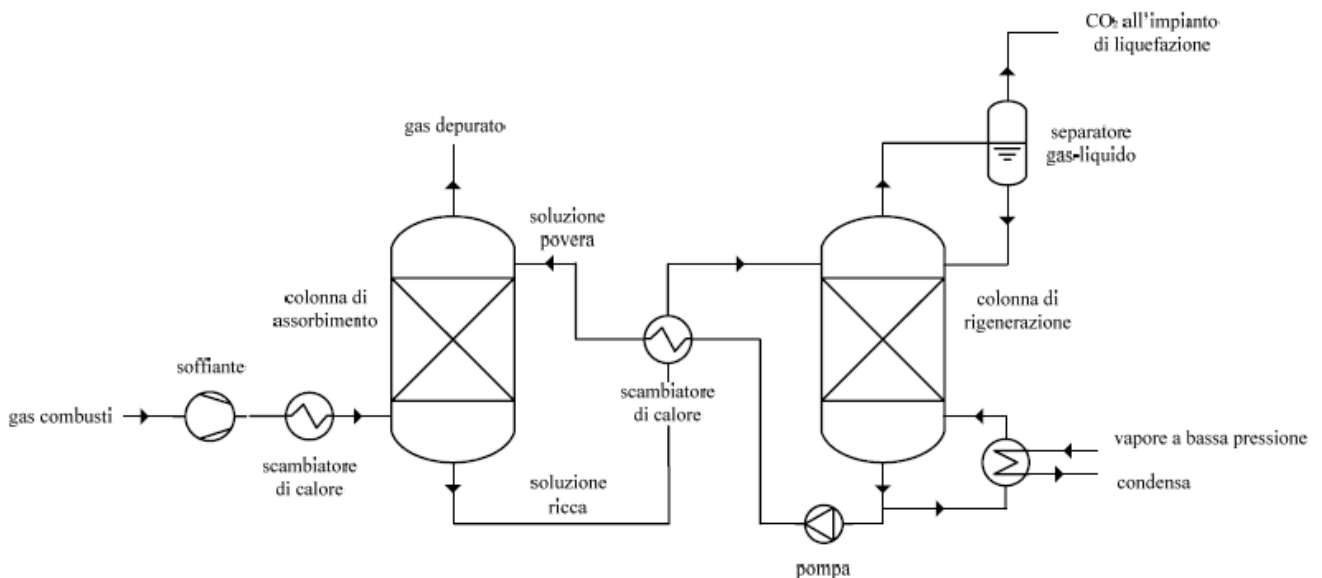


Figura 6. Schema concettuale di un processo di assorbimento chimico della CO₂ [3].

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

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

La monoetanolamina (MEA) rappresenta il solvente oggi maggiormente utilizzato.

La colonna di assorbimento opera tipicamente a pressione atmosferica mentre la temperatura di esercizio è generalmente intorno ai 20-50 °C; tali temperature garantiscono l'instaurarsi di legami chimici tra la CO₂ e la soluzione assorbente. I gas di scarico, depurati della CO₂, fluiscono dalla testa della colonna di assorbimento e possono essere inviati al camino.

La soluzione solvente raccolta nel fondo della colonna, che contiene l'anidride carbonica assorbita, passa invece attraverso uno scambiatore di calore a recupero all'interno del quale si scalda fino a circa 90 °C assorbendo energia termica dalla soluzione rigenerata. Essa viene quindi inviata alla colonna di rigenerazione, nella quale il rilascio di CO₂ è ottenuto mediante lo stripping termico, ovvero rompendo, grazie all'apporto di calore¹, i legami chimici che si erano creati nella colonna di assorbimento. Il processo di stripping opera tipicamente a una temperatura al reboiler dell'ordine di 120 °C. Tale temperatura è mantenuta generalmente utilizzando vapore a 0,23 MPa e a 150 °C. La CO₂ fuoriesce dalla testa della colonna e viene inviata a un separatore e successivamente a una sezione di liquefazione.

L'efficienza del processo di rimozione della CO₂ mediante ammine è molto elevata ed è generalmente compresa tra l'85% e il 95% della CO₂ contenuta nei fumi.

Durante il funzionamento del sistema di assorbimento, è necessario introdurre periodicamente nuova soluzione assorbente. Tale makeup è necessario per compensare il decadimento della soluzione dovuto sia alle temperature di rigenerazione (degradazione termica) sia alla presenza di seppur piccole quantità di

NOx e SOx, i quali reagiscono con le ammine in maniera pressoché permanente, ostacolando la rigenerazione [4].

Il principale aspetto critico è proprio il consumo energetico necessario per la rigenerazione delle ammine che, per un tipico sistema CCS operante l'assorbimento con MEA, costituisce più del 70% dei costi operativi ed equivale a circa 3MJ/kgCO₂ desorbita (0.833 kWh/kgCO₂).

3.1.2 Aspetti critici del processo e considerazioni sui solventi impiegati

Il principale aspetto critico relativo ai processi di assorbimento chimico è dato dall'elevato consumo energetico necessario per la rigenerazione dei solventi. Le attività di ricerca in tale settore puntano pertanto principalmente al miglioramento di questo aspetto e, in generale, alla ricerca di solventi alternativi alla MEA.

La **Tabella 2** riporta un confronto tra le prestazioni della MEA e quelle di una serie di solventi commerciali in termini di costi, perdita di solvente e consumo di vapore necessario per la rigenerazione del solvente.

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

	<i>Solvente</i>	<i>Perdita di solvente (kg/t_{CO2})</i>	<i>Costo (\$/kg)</i>	<i>Costo (\$/t_{CO2})</i>	<i>Vapore utilizzato (t/ t_{CO2})</i>
Non brevettata	MEA	1-3	1,3	1,3-3,9	2,0
KS-1 (MHI)	Ammine stericamente impedita	0,35	5,0	1,75	1,5
Econamine (Fluor)	MEA + inibitori	1,6	1,53	2,45	2,3
Praxair	Miscela di ammine	0,5-1,5	2,0	1-3	1,3-1,5

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

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

Oltre alle problematiche di carattere energetico, inoltre, esistono problemi operativi legati alla formazione di composti corrosivi, alla formazione di schiuma e alla degradazione del solvente. I fenomeni corrosivi sono innanzitutto correlati alla presenza di CO₂ che, in ambiente umido, sviluppa ioni carbonato che provocano l'ossidazione del ferro contenuto nei materiali. Inoltre la CO₂, disciolta nella soluzione sotto forma di carbammato, altera la conducibilità del solvente dando luogo a ulteriori fenomeni corrosivi. Per limitare tale fenomeno è necessario ridurre la concentrazione di CO₂ in soluzione e moderare le temperatura del processo di separazione. Infine, anche i prodotti derivanti dalla degradazione delle ammine possono comportare problemi di corrosione.

La schiuma può essere generata da una grande varietà di sostanze estranee e in particolare, per un impianto alimentato a carbone, dal particolato presente nei gas combustibili.

La degradazione del solvente è causata dalla reazione delle ammine con SOx e NOx, che può dar luogo alla formazione di sali stabili che non sono rigenerabili nella colonna di stripping, e dalla presenza di ossigeno che facilita le reazioni degradative di ossidazione delle ammine, reazioni che producono ammoniaca e sono catalizzate dal ferro. Infine, le ammine possono dar vita a reazioni irreversibili con la CO₂, con formazione di composti diversi dai carbammati che non possono essere riconvertiti termicamente nella colonna di rigenerazione. Tipicamente, il maggior contributo alla degradazione del solvente è dato dalla presenza di ossigeno nel gas. Per minimizzare tali problemi (oltre a quelli legati alla corrosione dei materiali) le ammine vengono impiegate a bassa concentrazione in soluzione acquosa, spesso con l'introduzione di opportuni additivi. La concentrazione massima di MEA normalmente utilizzata è pari al 30% in peso [1]. Aumenti di tale concentrazione possono favorire la capacità di assorbimento e ridurre le portate di ricircolo del solvente, e quindi i costi operativi dell'impianto; d'altra parte tale aumento di concentrazione favorisce i problemi suddetti. Tipicamente, un aumento della concentrazione di MEA dal 18 al 30% (in peso) porta a un aumento dell'efficienza di rimozione della CO₂ dal 91 al 96%, ma un ulteriore aumento di concentrazione,

sino al 54%, consente di raggiungere solo efficienze di rimozione del 98%. Pertanto, considerati i problemi che ne derivano, il miglioramento delle prestazioni non è tale da giustificare l'impiego di soluzioni più concentrate del 30% in peso [4].

3.2 Processi di assorbimento fisico con solventi liquidi

La separazione pre-combustione della CO₂ dal syngas derivante dai processi di gassificazione opera, come anticipato, a pressioni tipicamente elevate. In tali condizioni operative risultano essere particolarmente efficaci i processi di separazione per assorbimento fisico (o misto, fisico-chimico) su solventi liquidi. Tali processi sono concettualmente simili a quelli utilizzando solventi chimici.

3.2.1 Il processo di separazione della CO₂ e la rigenerazione del solvente

Nel processo di assorbimento con solventi fisici la CO₂ viene separata mettendo in contatto il gas da trattare, ad alta pressione, con una soluzione assorbente costituita in genere da solventi quali il metanolo, il dimetiletere glicolpolietilenico (DMPEG) e altri solventi commerciali.

La rigenerazione del solvente avviene a seguito di riduzioni di pressione, con un consumo energetico elevato, ma significativamente inferiore rispetto al caso dei processi chimici.

La **Figura 7** riporta uno schema del processo di rimozione della CO₂ tramite assorbimento fisico.

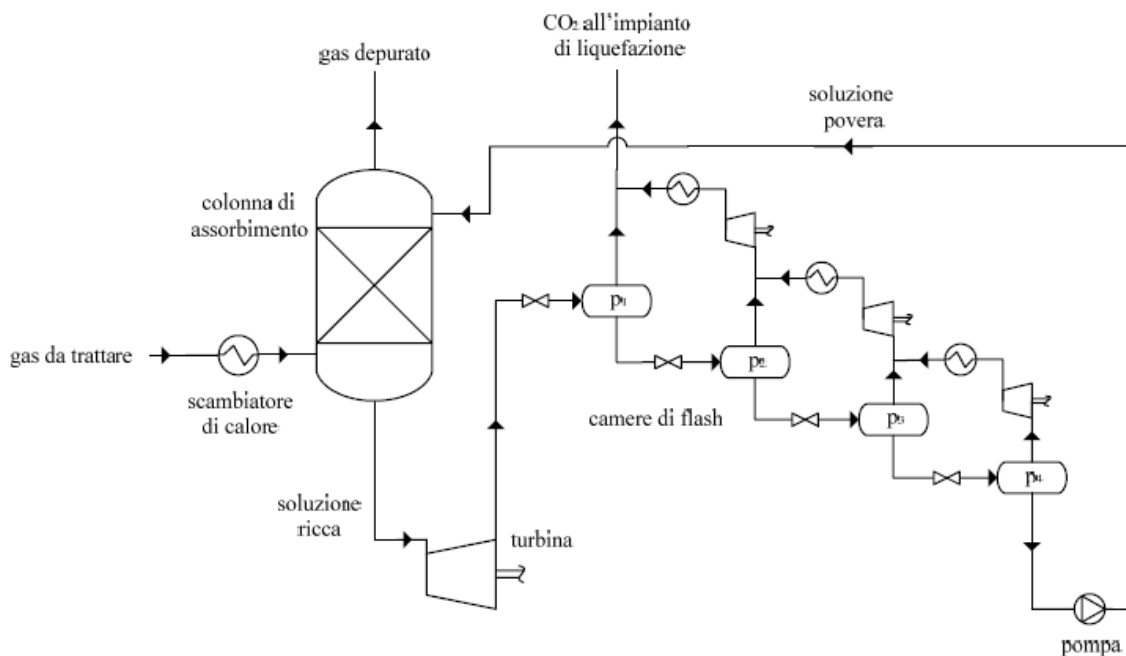


Figura 7 Schema concettuale di un processo di assorbimento fisico della CO₂ [3].

Il syngas entra nella colonna di assorbimento e fluisce in controcorrente con il solvente. Dalla testa della colonna esce il gas depurato mentre la soluzione ricca viene estratta dal fondo e inviata in una serie di camere di decompressione (flash) dove la CO₂ si separa dal solvente grazie alla progressiva riduzione della stessa pressione. Secondo la legge di Henry, infatti, la solubilità della CO₂ nel solvente aumenta all'aumentare della pressione e al diminuire della temperatura per cui, adottando elevate pressioni e basse temperature, si favorisce l'assorbimento, mentre una progressiva riduzione di pressione consente il rilascio dell'anidride carbonica catturata.

Dall'ultima camera, operante a una pressione prossima a quella atmosferica, la soluzione viene rinviata nella colonna di assorbimento mediante una pompa di pressurizzazione. L'anidride carbonica, rilasciata di volta in volta alle pressioni delle camere di flash, viene ricompressa fino alla pressione della camera

immediatamente precedente, raffreddata e miscelata con la CO₂ rilasciata nella camera precedente. Il flusso gassoso ottenuto a valle della prima camera di flash viene inviato alle sezioni di liquefazione, trasporto e confinamento.

Il processo di assorbimento fisico consente di raggiungere efficienze di rimozione del 90% e anche superiori. I principali vantaggi dei processi fisici sono i bassi costi, i volumi di impianto ridotti per via delle alte pressioni operative, l'assenza di fenomeni corrosivi e la scarsa reattività dei solventi nei riguardi degli altri composti.

3.2.2 Aspetti critici del processo

Lo svantaggio principale della tecnica di rimozione della CO₂ per assorbimento fisico è invece legato alle sue condizioni operative, e principalmente alle basse temperature (spesso inferiori allo zero) e alle alte pressioni.

L'inserimento di un sistema di assorbimento della CO₂ in un impianto con approccio pre-combustione comporta la necessità di introdurre, a monte dello stesso, anche un processo di water-gas shift che converta il monossido di carbonio in idrogeno e anidride carbonica. Tale processo richiede una notevole quantità di vapore, prelevato tipicamente mediante spillamenti dalla turbina a vapore del ciclo combinato. Inoltre il sistema di separazione vero e proprio richiede un significativo apporto di energia elettrica in particolare per la ricompressione della corrente di CO₂ separata.

3.2.3 Considerazioni sui solventi impiegati

I solventi comunemente impiegati nei processi di separazione della CO₂ per assorbimento fisico sono in genere gli stessi impiegati per i processi di desolforazione del syngas. Sono generalmente solventi di tipo commerciale e coperti da brevetto, così come i processi stessi nei quali questi vengono impiegati.

In linea di principio, i processi maggiormente diffusi sono il processo Rectisol[®], sviluppato e commercializzato da Linde e Lurgi e impiegante metanolo come solvente, e il processo Selexol[™], commercializzato dalla Uop (società del gruppo Honeywell) e impiegante dimetiletere di glicopolietilenico (DMPEG) come solvente.

A seconda delle particolari condizioni operative del gas da trattare, può essere conveniente impiegare miscele solventi che uniscano il contributo dell'assorbimento chimico a quello dell'assorbimento fisico. I processi basati su tali solventi misti determinano generalmente un aumento della flessibilità operativa.

I principali processi di tipo misto sono il Sulfinol (sviluppato dalla Shell), che utilizza una soluzione acquosa di DIPA (diisopropanolamina, solvente chimico) e di tetraidrotiofene (solvente fisico), l'Amisol (sviluppato da Lurgi), che utilizza una miscela di MEA o DEA (solvente chimico) e metanolo (solvente fisico).

4. Breve descrizione dell'impianto pilota

L'impianto pilota Sotacarbo comprende principalmente:

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

La sezione di gassificazione è costituita da un reattore di gassificazione a letto fisso up-draft comprendente il sistema di immissione degli agenti gassificanti (aria e vapore), il sistema caricamento del combustibile oltre altri sistemi ausiliari per le fasi di start-up e shut-down (linea inertizzazione con azoto, sistema di accensione tramite lampade ceramiche) e per il controllo dei parametri di processo.

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

Nella torre di lavaggio (scrubber) avviene il raffreddamento del syngas e la prima rimozione di polveri e del tar in esso presenti. Il primo stadio di desolforazione a freddo, impiegante generalmente una soluzione acquosa di soda, opera una grossolana separazione di H₂S e COS consentendo l'impiego di combustibili con un elevato contenuto di zolfo; in base al pH della soluzione impiegata, può essere rimossa una certa quantità di anidride carbonica. Infine il precipitatore elettrostatico opera la rimozione delle polveri e del tar residui. A valle del precipitatore elettrostatico, il syngas può essere inviato completamente al secondo stadio di desolforazione a freddo, utilizzando tipicamente una miscela di soda e ipoclorito di sodio in soluzione acquosa e, successivamente, a un motore a combustione interna per la produzione di energia elettrica.

A seconda degli specifici obiettivi di ciascun test sperimentale, una porzione del syngas prodotto, pari a circa 20-25 Nm³/h, può essere inviata a una linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno. In questa linea il gas è compresso (per vincere le perdite di carico delle apparecchiature a valle), riscaldato (fino a circa 350-400 °C) e inviato a un sistema di desolforazione a caldo, costituito da due reattori in configurazione lead-leg, riempiti con un sorbente a base di ossidi di zinco e successivamente a un sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO₂. Infine il gas viene inviato all'unità di purificazione dell'idrogeno costituita da un sistema PSA (pressure swing adsorption).

L'unità di rigenerazione dei solventi è stata concepita per effettuare la rigenerazione in modalità continua di una soluzione di ammine carica di CO₂ tramite una colonna di stripping che utilizza, come desorbente, la soluzione da rigenerare. Questa, dopo esser stata parzialmente vaporizzata da un ribollitore, viene reimmessa nella colonna stessa. La soluzione esausta da trattare proviene da un serbatoio di accumulo, da cui viene inviata alla colonna tramite una pompa centrifuga.

La colonna di stripping è dotata di un opportuno riempimento atto a massimizzare la superficie di contatto tra le due fasi (liquido e gas) favorendo la separazione della CO₂ disciolta e riducendo al minimo le perdite di carico per la corrente gassosa che sale. Sul fondo della colonna è posizionato il ribollitore elettrico che fornisce alla colonna il calore necessario per il suo funzionamento. In testa alla colonna è collocato un condensatore (a piastre realizzato in AISI 316) che ha la funzione di condensare i vapori della soluzione presenti nel gas in uscita dalla parte alta della colonna. Tali vapori, una volta condensati, vengono raccolti in un drum e riciclati in testa alla colonna. Il gas, in uscita dall'unità di rigenerazione, formato essenzialmente da CO₂ e vapor d'acqua, viene scaricato attraverso la valvola di controllo della pressione posta in testa alla colonna.

Normalmente l'unità funziona in modalità batch, sfruttando due serbatoi di carico e scarico, ma è stata progettata per poter lavorare anche in continuo.

5. Le sezioni di rimozione della CO₂ dell'impianto pilota Sotacarbo

Di seguito viene riportata una breve descrizione delle sezioni e apparecchiature utilizzate per i test sperimentali di assorbimento dell'anidride carbonica e di rigenerazione presenti nell'impianto pilota Sotacarbo.

Nello specifico durante la campagna sperimentale oggetto del presente rapporto sono state condotte prove di assorbimento con MEA (monoetanolamina) sia nella colonna a riempimento della linea a freddo a valle dello skid (colonna progettata come secondo stadio di desolforazione a freddo) che nei reattori a bolle della linea a caldo. Per effettuare i test di assorbimento post combustione è stato necessario apportare delle modifiche al sistema di distribuzione gas (i fumi di combustione sono stati simulati con una miscela gassosa di sintesi) e al sistema di circolazione del liquido.

5.1 Separazione dell'anidride carbonica nella colonna a riempimento

La separazione della CO₂ può essere effettuata nella colonna a riempimento (**Figura 8**), inizialmente progettata come secondo stadio di desolforazione a freddo e dimensionata per trattare l'intera portata di syngas prodotta nella sezione di gassificazione (circa 100 Nm³/h).

Tale colonna, realizzata in polipropilene, è caratterizzata da un diametro pari a 0,6 m e da una altezza del letto pari a 1,1 m. In essa, secondo le specifiche funzionali di progetto, il syngas entra in contatto, in controcorrente, con un liquido solvente normalmente costituito, per i test di desolforazione, da una miscela di soda (NaOH, al 40% in volume) e ipoclorito di sodio (NaOCl, al 13% in volume) in soluzione acquosa. La soluzione di lavaggio è costantemente ricircolata e irrorata il riempimento, realizzato con anellini random in polipropilene Eco-Form della dimensione di 1" (circa 25 mm). In tale sezione in condizioni di standard di funzionamento si effettua la rimozione dell'H₂S fino a concentrazioni dell'ordine di poche decine di parti per milione (in volume).

Per i test di assorbimento della CO₂ è stata impiegata come solvente una soluzione acquosa di ammine (in particolare MEA, monoetanolamina in concentrazione 5M).



Figura 8 Colonna a riempimento di desolforazione a freddo del syngas.

Nel corso delle prove oggetto del presente documento la colonna a riempimento è stata utilizzata per studiare il processo di assorbimento della CO₂ da fumi di combustione (simulati mediante bombole). La configurazione impiantistica ha subito alcune modifiche (descritte nel documento "Modifiche e migliorie di impianto" redatto nell'ambito dello stesso programma di ricerca) rispetto alla configurazione classica della sezione di desolfurazione a freddo così da consentire l'utilizzo della colonna a ciclo aperto in continuo senza ricircolo del solvente. La nuova configurazione è più simile agli impianti su scala industriale.

5.2 Separazione dell'anidride carbonica nella linea a caldo

Di seguito è descritta la funzionalità dei due reattori a bolle in condizioni di progetto. Il syngas proveniente dalla sezione di desolfurazione a caldo (circa 20-25 Nm³/h, con un contenuto di composti solforati generalmente inferiore a 1 ppm) è inviato al sistema integrato di CO-shift e assorbimento dell'anidride carbonica. Come si evince dalla **Figura 9**, a valle del primo stadio di CO-shift, una parte del syngas viene refrigerato e inviato allo stadio intermedio di assorbimento della CO₂, al fine di ridurre la concentrazione di anidride carbonica in ingresso al secondo stadio di CO-shift, spostando così l'equilibrio verso i prodotti della reazione. Il syngas proveniente dal secondo stadio di CO-shift viene invece inviato per intero al secondo stadio di assorbimento della CO₂.

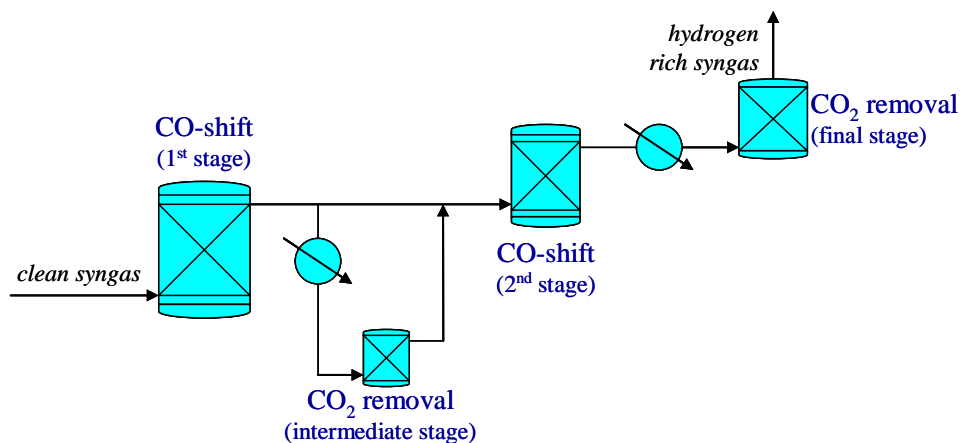


Figura 9 Schema di flusso del sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO₂.

La separazione della CO₂ dal syngas avviene all'interno dei due reattori, mediante assorbimento chimico, con soluzioni acquose di ammine. I reattori (**Figura 10**) sono realizzati in acciaio inossidabile (AISI 316L) e hanno forma cilindrica con diametro di 1 m e capacità di 444 dm³.



Figura 10 Reattori di assorbimento dell'anidride carbonica.

La corrente gassosa, alla temperatura di circa 30 °C, si disperde uniformemente nella fase liquida attraverso 40 diffusori ceramici di forma cilindrica collegati alle estremità di una serie di tubi di piccolo diametro. I diffusori hanno il compito di generare delle microbolle sulla cui superficie avviene il fenomeno dell'assorbimento della CO₂ nella fase liquida. Al fine di avere un'elevata superficie di contatto gas-liquido i diffusori posseggono dei micropori (dell'ordine di qualche micron) per il passaggio del gas. Il solvente viene alimentato dal fondo del reattore. Il gas, gorgoglia nel liquido e la CO₂ in fase gassosa viene assorbita dalla fase liquida. Infine il gas povero di CO₂ esce dalla testa del reattore per poi essere inviato alla sezione successiva. In esercizio i due reattori funzionano a livello di liquido costante in modo da assicurare la immersione completa dei diffusori nella fase liquida e garantire efficienze di assorbimento ottimali.

5.3 Sistema di rigenerazione dei solventi a base di ammine

L'unità di rigenerazione termica di solventi a base amminica, è stata installata presso la piattaforma pilota Sotacarbo al fine di effettuare la rigenerazione delle soluzioni esauste utilizzate durante i test sperimentali effettuati sull'impianto pilota. Nel corso della presente e delle precedenti campagne sperimentali sono stati effettuati test di rigenerazione in ciclo aperto (stand alone) e chiuso (in continuo) al fine di comprendere meglio le modalità di funzionamento dell'impianto e studiare l'influenza dei parametri operativi sull'efficienza del processo di rigenerazione. La rigenerazione dell'ammina consente di abbattere sia i costi relativi alle prove di separazione della CO₂, sia quelli di approvvigionamento delle soluzioni assorbenti che quelli di smaltimento delle soluzioni esauste. L'unità di rigenerazione delle ammine è in grado di rigenerare in continuo e in batch le soluzioni amminiche provenienti dalle varie sezioni di abbattimento della CO₂. L'unità è stata concepita per effettuare la rigenerazione di una soluzione di ammine carica di CO₂ tramite una colonna di stripping che utilizza, come desorbente, la soluzione da rigenerare. In **Figura 11** si riporta lo schema semplificato del sistema di rigenerazione.

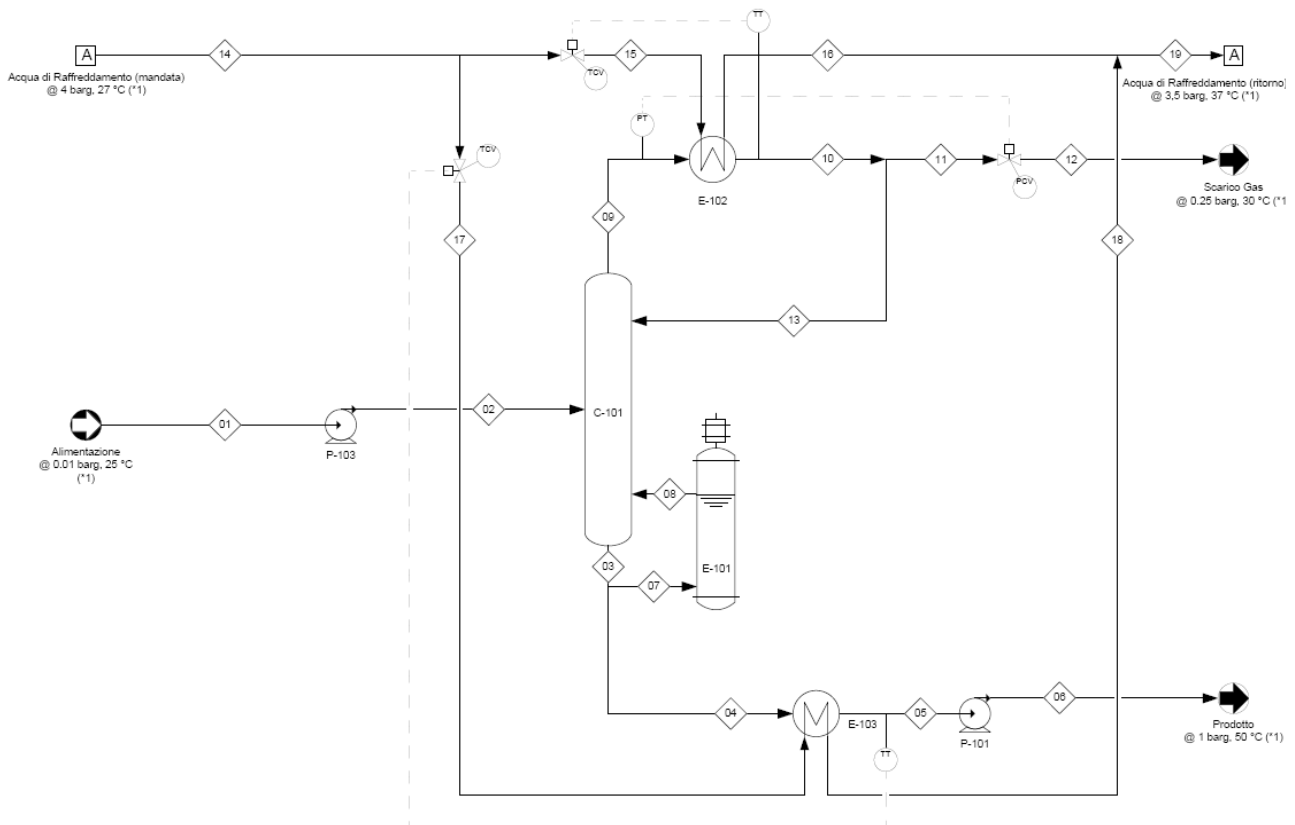


Figura 11 Schema semplificato del sistema di rigenerazione delle ammine.

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

La colonna di stripping, realizzata in AISI 316, ha un'altezza pari a 4000 mm ed un diametro esterno di 168 mm. È dotata, al suo interno, di un riempimento, la cui altezza totale è pari a 1200 mm, composto da anelli realizzati in AISI 316. Tale riempimento ha lo scopo di massimizzare la superficie di contatto tra le due fasi (liquido e gas) favorendo la separazione della CO₂ disciolta e riducendo al minimo le perdite di carico per la corrente gassosa che sale.

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

In testa alla colonna è collocato il condensatore a piastre (E-102), realizzato in AISI 316, che ha la funzione di condensare i vapori della soluzione presenti nel gas in uscita dalla parte alta della colonna (stream 7). Tali vapori, una volta condensati, vengono raccolti in una guardia idraulica e il rinvio in colonna, che avviene per caduta, è comandato dal livello di liquido presente nella guardia idraulica.

Il gas, in uscita dall'unità di rigenerazione, che a questo punto è formato essenzialmente da CO₂ e vapor d'acqua, viene scaricato attraverso la valvola di controllo della pressione posta in testa alla colonna.

Il condensatore utilizza per il raffreddamento acqua tecnica la cui temperatura è pari a 25-30 °C e, durante il processo, subisce un incremento di temperatura pari a circa 10 °C. La colonna C-101 ed il drum D-101 sono dotati di controlli di livello; un loop di controllo della temperatura comanda il riscaldatore elettrico E-101, mentre un loop di controllo della pressione gestisce la pressione di lavoro della colonna.

Il quadro di controllo dell'unità è stato progettato per condurre in modalità manuale i transitori di start-up e shut-down della colonna; richiede quindi l'intervento dell'operatore per le sequenze di azionamento ed accetta il set-point della pressione di scarico del gas desorbito, il set-point della temperatura del ribollitore

e, quando le condizioni di operazione lo consentono, il set-point della portata di riflusso in testa alla colonna. Le variabili di controllo e le temperature principali sono visualizzabili a pannello ed in sala controllo, tramite il sistema di regolazione e controllo della piattaforma pilota Sotacarbo. Tutti i loop di controllo possono essere comandati, impostati e monitorati sul quadro attraverso i diversi moduli di controllo, interruttori, pulsanti e spie luminose poste su di esso. Gli allarmi di malfunzionamento sono visualizzati tramite apposite spie applicate sul quadro.

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

6. Modifiche impiantistiche apportate per i test di separazione della CO₂ e rigenerazione dei solventi amminici

Al fine di studiare il processo di separazione della CO₂ da fumi di combustione e il processo di rigenerazione dei solventi sono stati effettuati test sperimentali sull'impianto pilota adottando nella sezione di assorbimento configurazioni impiantistiche differenti; in particolare

1. Caso 1) sezione di assorbimento costituita da un solo reattore a bolle (RO002);
2. Caso 2) sezione di assorbimento costituita da due reattori a bolle (RO002 e RO001) disposti in serie lato liquido controcorrente con la miscela gassosa.

In questo modo è stato possibile valutare capacità di assorbimento del solvente impiegato al variare del caricamento della soluzione utilizzata e della modalità di circolazione del liquido e del gas.

Per raggiungere gli obiettivi della campagna sperimentale, è stato necessario apportare delle modifiche sia al sistema di distribuzione dei gas in alimentazione alla sezione di assorbimento sia al sistema di circolazione del solvente. In particolare per diminuire le ingenti perdite di carico lato gas sono stati eliminati i diffusori ceramici che avevano il compito di diminuire la dimensione delle bolle a pochi micron.

Inoltre sono state effettuate delle modifiche e migliorie nella sezione di rigenerazione al fine di valutare il dispendio energetico del processo e le perdite di carico attraverso i reattori a bolle.

6.1 Modalità di esercizio della sezione di assorbimento-reattori a bolle e sistema di rigenerazione

I reattori a bolle dell'impianto pilota sono stati utilizzati per lo studio del processo di separazione della CO₂ da fumi di combustione. Al fine di rendere tali reattori più adatti allo svolgimento delle sperimentazioni, sono state apportate modifiche al sistema di distribuzione e di ricircolo della solvente amminico. Inoltre la sezione di assorbimento e di rigenerazione sono state collegate in modo da poter effettuare le prove a ciclo chiuso in continuo. Di seguito si riporta la descrizione delle diverse configurazioni adottate in tre test differenti.

6.1.1 Sezione di assorbimento costituita da un solo reattore a bolle

Di seguito in figura 12 è riportato uno schema semplificato della sezione di assorbimento e rigenerazione a ciclo chiuso in continuo.

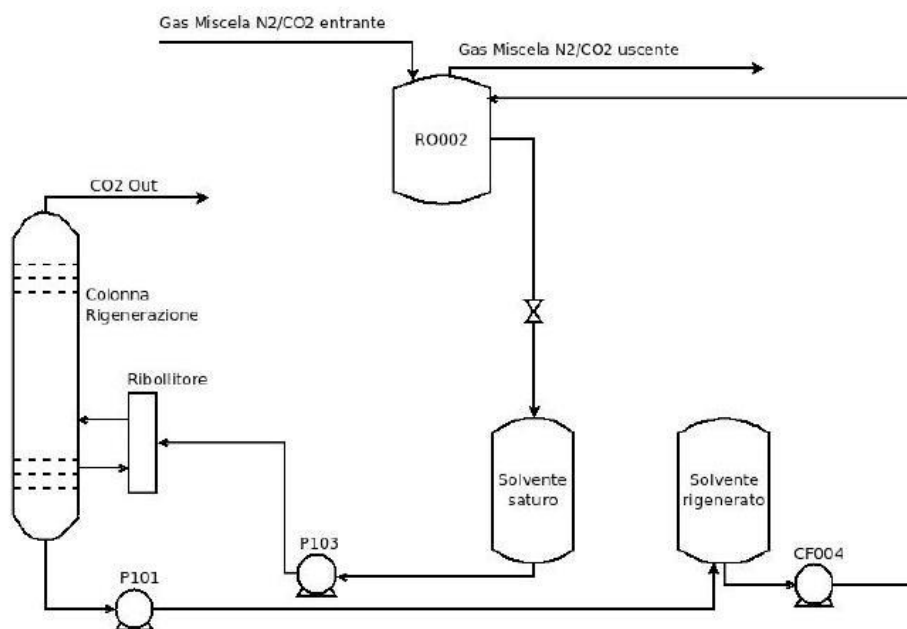


Figura 12 Schema assorbimento CO₂ e rigenerazione

Il circuito della soluzione amminica esausta è stato collegato al sistema di rigenerazione per poter operare in continuo.

L'alimentazione di MEA saturo al sistema di rigenerazione avviene con l'ausilio della pompa di aspirazione P103 tramite la linea di prelievo del solvente dal reattore a bolle indicato in figura RO002, fornita di valvola di non ritorno; la soluzione saturo viene alimentata nel ribollitore e prelevata dal fondo della colonna dove avviene il desorbimento.

La soluzione amminica viene poi inviata tramite la pompa P101 al serbatoio di solvente rigenerato ed infine tramite la pompa CF004 reimpressa nell'assorbitore.

La CO₂ desorbita viene spurgata in atmosfera in testa alla colonna di rigenerazione.

I serbatoi di accumulo della soluzione amminica a monte e a valle del hanno la funzione di polmone in modo da garantire un livello, all'interno del reattore a bolle RO002, costante (350-370mm).

La composizione della miscela entrante e uscente dall'assorbitore è misurata dal gas cromatografo che campiona il gas immediatamente a monte e a valle del reattore stesso.

6.1.2 Sezione di assorbimento costituita da due reattori a bolle disposti in serie lato liquido e controcorrente con la miscela gassosa

Di seguito in figura 13 è riportato uno schema semplificato della sezione di assorbimento e rigenerazione a ciclo chiuso in continuo.

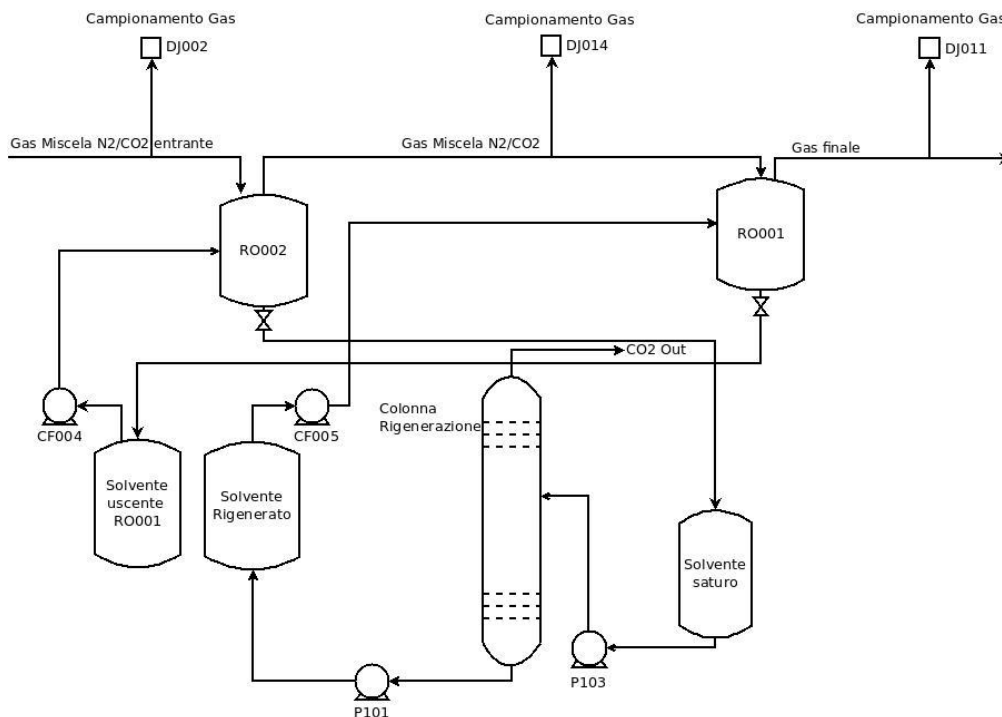


Figura 13 Schema assorbimento CO₂ e rigenerazione

In tale configurazione, la miscela gassosa in uscita dal reattore a bolle RO002 viene inviata a un secondo reattore a bolle RO001. Viceversa, la soluzione di ammine in uscita dal reattore a bolle RO001 confluisce tramite una valvola in un serbatoio di accumulo, da cui tramite un'apposita pompa (CF004) viene impiegata per il reintegro del reattore a bolle RO002. Liquido e gas fluiscono dunque in controcorrente.

La soluzione amminica uscente dal reattore a bolle RO002 confluisce al serbatoio di solvente saturo che alimenta la colonna di stripping; infine la soluzione di ammina rigenerata viene inviata, tramite la pompa CF005, al reattore a bolle RO001.

Per quanto riguarda il circuito del liquido, i due reattori a bolle RO001 e RO002 sono stati collegati in serie e alimentati rispettivamente con una soluzione amminica rigenerata e con una soluzione a basso caricamento di CO₂. La disposizione in serie lato liquido controcorrente con i gas consente di ottimizzare la capacità di assorbimento della soluzione amminica sfruttando la maggiore forza motrice del processo determinata dalla differenza di concentrazione della CO₂ nella miscela gassosa.

Oltre alle modifiche dei reattori a bolle, è anche stato modificato il circuito del passaggio del syngas; la figura 14 riporta uno schema semplificato della linea.

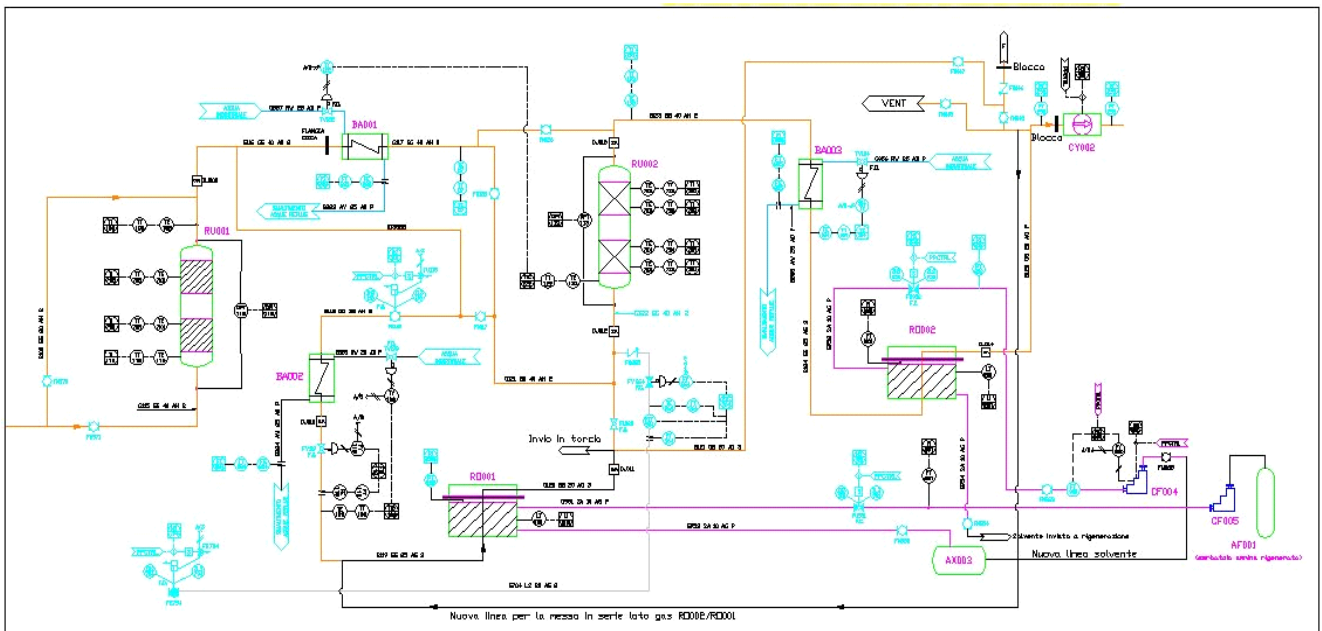


Figura 14 circuito syngas al sistema di assorbimento RO02/01 per le prove del 30/06/2013-20/06/2013

6.2 Modifiche e migliorie di impianto

6.2.1 Contatori elettrici

Durante la rigenerazione un importante parametro per valutare le prestazioni del processo è rappresentato dall'energia consumata per kg di CO₂ desorbita; al fine di misurare tale parametro sono stati posti due contatori elettrici per misurare rispettivamente:

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

I due contatori digitali (riportati in figura 15) misurano l'energia necessaria al sistema di rigenerazione e sono azzerabili ad ogni avviamento.



Figura 15 Contatore elettrico per il sistema di rigenerazione ammine.

6.2.2 Misuratori perdite di carico

A fine di valutare le perdite di carico nella sezione di assorbimento costituita da uno o da entrambi i reattori a bolle sono stati utilizzati i misuratori DPT (misuratori differenziali di pressione) installati a monte e a valle dei reattori di desolfurazione a caldo.

7. Procedure operative per la conduzione dei test sperimentali

Di seguito si riportano le procedure adottate per l'esecuzione dei test sperimentali utilizzando la sezione di assorbimento e di rigenerazione dell'impianto pilota.

7.1 Sezione di assorbimento

Le prove di separazione della CO₂ vengono condotte a ciclo chiuso con le sezioni di assorbimento/rigenerazione funzionanti in continuo.

La sezione di assorbimento della CO₂ viene alimentata sia con una miscela bi-componente di gas N₂ e CO₂ introdotta nel sistema attraverso un tubo di espansione, sia con il syngas proveniente dal processo di gassificazione (trattato attraverso le sezioni di abbattimento polveri e tar e desolforazione a caldo. La miscela di N₂ e CO₂ è a temperatura ambiente e a pressione pressoché atmosferica, con una concentrazione rispettivamente del 70 e del 30% in volume e con una portata pari a 13-14 e a 9 kg/h (complessivamente 15 Nm³/h). Il syngas prodotto dal gassificatore dopo aver subito il lavaggio all'interno dello scrubber viene elaborato dal compressore e inviato ai reattori a bolle; prima di giungere nei reattori a bolle viene desolforato nei reattori di desolforazione a caldo. La portata di syngas elaborata dal compressore è pari a 20 m³/h che equivalgono a circa 20 kg/h. Il solvente alimentato è MEA 5M fresca o rigenerata proveniente dalla sezione di rigenerazione con una portata pari a 85 l/h. Durante le prove sono stati campionati:

1. il gas entrante nella sezione di assorbimento;
2. il gas uscente dalla sezione di assorbimento;
3. la soluzione di ammina 5M caricata di CO₂ proveniente dalla sezione di assorbimento (un campione per ogni ciclo di assorbimento/rigenerazione);
4. la soluzione intermedia fra i due reattori a bolle;
5. la soluzione di ammina 5M rigenerata proveniente dalla colonna di rigenerazione (un campione per ogni ciclo di assorbimento/rigenerazione).

Le configurazioni impiantistiche adottate per la fase di assorbimento sono:

1. un solo reattore a bolle;
2. due reattori a bolle in serie lato liquido e in controcorrente rispetto alla alimentazione del gas.

La miscela gassosa viene inviata alla pressione di 200-250 mbar al/i reattore/i di assorbimento della CO₂ in maniera diretta e attraversa dei tubicini forati. Il livello di liquido all'interno del/i reattore/i a bolle è impostato a circa 360-370 mm (valori riferimento).

La portata di solvente viene regolata per mantenere un livello costante all'interno dei reattori a bolle con un'immersione dei tubicini nel solvente di circa 30-35 mm (massima immersione 80 mm).

La portata di solvente uscente viene convogliata al serbatoio di pescaggio della pompa di carico del sistema di rigenerazione. In questa configurazione l'impianto di rigenerazione e l'impianto di assorbimento lavorano in anello chiuso e vengono eseguiti più cicli di assorbimento e rigenerazione.

L'inizio di ciascun ciclo coincide con l'avvio della pompa di alimentazione del solvente alla sezione di assorbimento (tramite la pompa CF004 nella configurazione 1 e CF004 e CF005 nelle altre) che aspira dal serbatoio dove scarica la pompa di uscita solvente dell'unità di rigenerazione.

La portata di solvente utilizzato nei reattori a bolle è pari a circa 85 l/h e la portata di gas pari a circa 20 kg/h (rapporto L/G pari a 3-4).

Il campionamento riguarda:

1. ingresso della miscela gassosa al sistema di assorbimento;
2. uscita della miscela gassosa dal primo assorbitore;
3. uscita della miscela gassosa dal secondo assorbitore (quando impiegato);
4. solvente rigenerato in uscita dalla sezione di rigenerazione e solvente esausto in uscita dalla sezione di assorbimento.

7.2 Sezione di rigenerazione

Nel seguito si riporta una sintesi delle procedure operative per la gestione dei test sperimentali sulla sezione di rigenerazione durante il funzionamento in continuo con l'unità di assorbimento della CO₂.

Le principali azioni da svolgere sono le seguenti:

1. verifica del corretto posizionamento delle valvole manuali;
2. accensione del quadro di controllo del sistema ed invio aria strumenti;
3. riempimento della colonna con la soluzione amminica da rigenerare, fino ad un livello iniziale di circa 155 mm;
4. verifica e regolazione dei set-point dei principali parametri di processo (**Tabella 3**);
5. invio acqua di raffreddamento;
6. accensione del ribollitore con una regolazione della temperatura di set point pari a 50 °C;
7. aumento graduale della temperatura del ribollitore fino al 120-122 °C (in fase di avviamento tale parametro sarà modificato per garantire la gestione ottimale per la sezione di impianto);
8. aumento graduale della pressione in colonna fino al valore di set-point;
9. verifica dell'aumento della temperatura del ribollitore al di sopra dei 120 °C;
10. accensione del quadro di controllo del preriscaldatore della soluzione in alimentazione con set point della temperatura a 40 °C;
11. avviamento delle pompe di aspirazione e mandata dell'ammina all'impianto di rigenerazione.

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

Tabella 3 Parametri di set-point impiegati per i test di rigenerazione.

Set point livello liquido in colonna	155 (mm)
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	120-122 C°
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150 °C
Set point temperatura controllo prodotto	30 °C
Set point temperatura di sicurezza	90 °C
Set point temperatura controllo scarico gas	30 °C
Set point portata controllo alimentazione	60-85 dm ³ /h
Set point pressione in colonna	800/850 mbar
Temperatura preriscaldamento ammina	Min 40-max 70°C
Temperatura in ingresso al condensatore di testa	>100°C /max 120°C

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

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

8. Obiettivi della sperimentazione

Nel presente paragrafo sono elencati, in maniera sintetica, i principali obiettivi della campagna sperimentale relativa alla valutazione delle prestazioni del processo di assorbimento dell'anidride carbonica sia da syngas proveniente dal processo di CO-Shift simulato tramite una miscela bi componente composta da CO₂ e N₂ stoccati in bombole nella percentuale del 30% e 70% rispettivamente, sia da syngas proveniente da gassificazione.

Gli aspetti critici di tale processo sono:

1. velocità di assorbimento e di desorbimento;
2. limite di caricamento (mol CO₂/mol solvente) in funzione del numero di cicli di assorbimento/rigenerazione;
3. energia richiesta per la rigenerazione;
4. comportamento non corrosivo;
5. tendenza del solvente alla degradazione nelle condizioni di lavoro (stabilità del solvente).

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

1. valutazione delle prestazioni del processo di assorbimento della CO₂ (in particolare efficienza di separazione) al variare dei principali parametri di esercizio (in particolare portate di gas e di soluzione solvente);
2. ottimizzazione del processo di assorbimento;
3. valutazione del pH, della densità e del caricamento della soluzione solvente;
4. valutazione complessiva del processo di separazione della CO₂ e rigenerazione del solvente in configurazioni a ciclo chiuso con le due unità di assorbimento e desorbimento funzionanti in continuo.

Sono stati valutati i seguenti parametri:

1. energia consumata per chilogrammo di CO₂ desorbita dall'ammina rigenerata;
2. decadimento delle prestazioni dell'ammina in termini di efficienza di rimozione della CO₂ al variare del numero di cicli;
3. efficienza di abbattimento dell'anidride carbonica al variare del rapporto L/G nella sezione di assorbimento in due tipologie di reattore (colonna a riempimento random e reattori a bolle) in differenti configurazioni impiantistiche.

Inoltre durante le prove è stato verificato il funzionamento del nuovo sistema ABB di analisi del syngas di recente installazione utilizzando contemporaneamente il gascromatografo Agilent 3000 utilizzato nelle precedenti campagne sperimentali.

9. Organizzazione della campagna sperimentale

La campagna sperimentale oggetto del presente studio è stata organizzata a partire dagli obiettivi da perseguire per le varie apparecchiature e dal numero massimo di prove effettuabili, combinando poi tali aspetti al fine di ottimizzare la sperimentazione e di raccogliere il massimo numero possibile di dati nel minimo numero di avviamenti dell'impianto.

Nell'ambito del presente progetto di ricerca sono state eseguite complessivamente 4 prove sperimentali sull'impianto pilota (per un totale di circa ore di sperimentazione), di cui 5 prove sperimentali (per 72 ore complessive) hanno riguardato la separazione della CO₂ pre-combustione e hanno coinvolto la sezione di assorbimento della CO₂, nella linea di trattamento a caldo e il sistema di rigenerazione delle ammine esauste. Le due sezioni sono state esercitate in continuo e in ciclo chiuso. La **Tabella 4** riporta una sintesi schematica di queste quattro prove sperimentali e delle sezioni impiantistiche volta per volta interessate: gassificazione (GSF, comprendente anche lo scrubber), precipitatore elettrostatico (ESP, *electrostatic precipitator*), desolforazione a freddo (CGD, *cold gas desulphurization*), motore a combustione interna (ICE, *internal combustion engine*), trattamento a caldo del syngas (HGT, *hot gas treatment*, comprendente i processi di desolforazione a caldo, CO-shift e separazione dell'anidride carbonica), purificazione dell'idrogeno (HSP, *hydrogen separation*) e sezione di rigenerazione delle ammine (RIG).

Tabella 4 Organizzazione dei test sperimentali.

Data	Obiettivo principale	Sezioni d'impianto interessate						
		GSF	ESP	CGD	ICE	HGT	HSP	RIG
18/04/13	Separaz. CO ₂ da syngas e rigeneraz. ammine	-	-	-	-	X	-	X
30/05/13	Separaz. CO ₂ da syngas e rigeneraz. ammine	X	-	X	-	X	-	X
06/06/13	Separaz. CO ₂ da syngas e rigeneraz. ammine	-	-	-	-	X	-	X
20/06/13	Separaz. CO ₂ da syngas e rigeneraz. ammine	X	-	X	-	X	-	X
11/07/13	Separaz. CO ₂ da syngas e rigeneraz. ammine	X	-	X	-	X	-	X

Nello specifico, le cinque prove di separazione della CO₂ sono state realizzate tutte nella linea a caldo di produzione dell'idrogeno.

10. Considerazioni generali sui test di separazione della CO₂ e rigenerazione dei solventi amminici

Il principale obiettivo della campagna sperimentale sulla rimozione della CO₂ da syngas proveniente dal processo di CO-Shift simulato tramite una miscela bi componente composta da CO₂ e N₂ stoccati in bombole nella percentuale del 30% e 70% rispettivamente e da syngas proveniente da gassificazione è stato quello di valutare le prestazioni delle sezioni di assorbimento dell'anidride carbonica e di rigenerazione dei solventi a base di ammine. Nello specifico per le prove effettuate sono state valutate le prestazioni della sezione di assorbimento della CO₂ utilizzando MEA 5M fresca o MEA rigenerata con diversi carichi iniziali ($\text{moli}_{\text{CO}_2}/\text{moli}_{\text{MEA}}$) ad ogni ciclo ed effettuando test di assorbimento in continuo a ciclo chiuso con la sezione di rigenerazione del solvente. Rispetto alle prove analoghe della precedente annualità di ricerca, è stato valutato il dispendio energetico necessario al processo di rigenerazione. Di seguito nelle tabelle si riporta una sintesi dei range di variabilità dei principali parametri di processo sia dell'unità di assorbimento che di rigenerazione.

Tabella 5 Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂

Portata volumetri gas bombole	15 Nm ³ /h
Portata volumetrica syngas linea a caldo	20 m ³ /h
Portata ammina	85 dm ³ /h
Concentrazione gas da bombole CO ₂	30% vol.
Concentrazione gas da bombole N ₂	70% vol.
Concentrazione syngas CO ₂	8-10% vol.
Concentrazione syngas N ₂	50-60% vol.
Rapporto L/G (solvente/miscela gassosa)	3-4 kg/kg

Tabella 6 principali parametri di processo dell'unità di rigenerazione

Set point livello liquido in colonna	155 (mm)
Set point temperatura di regolazione ribollitore	120-122 °C
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150 °C
Set point temperatura controllo prodotto	30 °C
Set point temperatura di sicurezza	90 °C
Set point temperatura controllo scarico gas	30 °C
Set point portata controllo alimentazione	85 dm ³ /h
Set point pressione in colonna	0,85 barg

11. Risultati dei test sperimentali

Nel presente capitolo vengono riportati i principali risultati dei test di separazione dell’anidride carbonica da fumi di combustione nella colonna a riempimento e nei reattori a bolle utilizzando come solvente monoetanolamina.

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

11.1 Risultati del test sul singolo reattore a bolle con gas da bombole

Nel test considerato, effettuato in data 18/04/2013), il reattore a bolle sulla linea a caldo a valle della desolfurazione è stato utilizzato come sistema di assorbimento della CO₂ per effettuare tre cicli di assorbimento e desorbimento in continuo a ciclo chiuso, della durata di circa 180 minuti ciascuno, per un totale di circa 9 ore. Il livello del reattore è stato mantenuto pressoché costante al fine di avere un tempo di residenza della CO₂ costante nel tempo per i vari cicli.

11.1.1 Sezione di assorbimento

Le caratteristiche in termini di portate (di miscela gassosa e solvente) e concentrazioni della sezione di assorbimento nel corso del test sperimentale sono riportate in **Tabella 7**.

Tabella 7 Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento della CO₂

Portata gas bombole	23 kg/h
Portata ammina sezione di assorbimento	85 dm ³ /h
Portata ammina rigenerata	85 dm ³ /h
Concentrazione CO ₂	30% vol.
Concentrazione N ₂	70% vol.
Rapporto L/G	3,5

Le concentrazioni volumetriche della CO₂ in entrata ed in uscita dalla colonna si sono mantenute pressoché costanti (circa 29-30% in volume per la miscela in ingresso e circa 20-22% in volume per la miscela in uscita dal reattore).

La figura 16 mostra la regolarità della concentrazione della CO₂ in uscita dalla sezione di assorbimento durante i periodi di funzionamento dell'unità stessa, confermando in questo modo che non vi sia stato alcun apparente decadimento delle prestazioni dell'ammina durante i cicli effettuati.

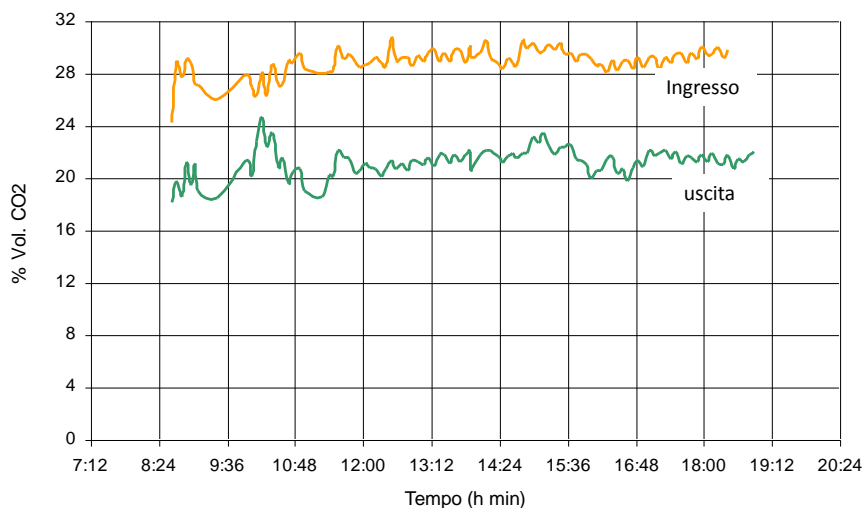


Figura 16 Andamento della concentrazione di CO₂ in ingresso e in uscita dall’assorbitore.

Il rapporto L/G ($\text{kg}_{\text{solvente}}/\text{kg}_{\text{gas}}$) è rimasto costante al valore di 3,5 per ogni ciclo di assorbimento. L'efficienza di assorbimento nei vari cicli si è mantenuta all'incirca costante pari al 26-27%; tali valori sono piuttosto inferiori a quelli tipici reperibili in letteratura per via delle condizioni operative non ottimali del processo. Nella tabella 8 si riportano in sintesi le prestazioni globali del processo di assorbimento nel corso dei vari cicli.

Tabella 8 Prestazioni globali del processo di assorbimento.

	Ciclo 1	Ciclo2	Ciclo 3
Durata (minuti)	180	180	180
<i>Caratteristiche della miscela gassosa</i>			
Portata massica (kg/h)	22/23	22/23	22/23
Concentrazione di CO ₂ (% in vol.)	29/30	29/30	29/30
<i>Prestazioni globali del processo di assorbimento</i>			
Portata di solvente assorbimento (dm^3/h)	85	85	85
Portata di solvente desorbimento (dm^3/h)	85	85	85
L/G (kg solvente/kg gas)	3.5	3.5	3.5
Efficienza di assorbimento della CO₂	26%	26%	27%

11.1.2 Sezione di rigenerazione

Durante il test, il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle seguenti condizioni:

Tabella 9 Set-point dei principali parametri di processo della sezione di rigenerazione

Set point livello liquido in colonna	155 (mm)
Potenza elettrica del ribollitore	90% (del totale)
Temperatura preriscaldamento ammina	70 °C
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150 °C
Temperatura in ingresso al condensatore di testa	116-119 °C
Set point temperatura controllo prodotto	30 °C
Set point temperatura di sicurezza	90 °C
Set point temperatura controllo scarico gas	30 °C
Set point portata controllo alimentazione	85 dm^3/h
Set point pressione in colonna	800 mbar

Durante la prova è stata monitorata la portata della corrente gassosa uscente dall'impianto tramite un rotametro posto a valle della valvola di scarico del gas dalla colonna di rigenerazione; tale portata è risultata in media pari a circa 1,5-2 Nm^3/h .

Al raggiungimento nel sistema di condizioni stabili, a ogni ciclo sono stati prelevati campioni di MEA 5M caricata di CO₂ proveniente dal processo di assorbimento e MEA 5M rigenerata proveniente dalla colonna di rigenerazione. Di seguito si riportano in tabella i risultati delle analisi di laboratorio svolte su tali campioni.

Le misure di pH sono state effettuate mediante un pH-metro (CRISON BASIC 20), mentre le analisi di densità sono state condotte con un densimetro automatico (DENSITY METER DMA35). Per determinare il caricamento delle soluzioni è stata utilizzata una metodica proposta da SINTEF, 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.

Tabella 10 Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati

Descrizione campione	densità (kg/m ³)	pH	moli _{CO2} /dm ³	moli _{CO2} /moli _{MEA}
MEA 5M – di partenza	1031	10,26	0,64	0,129
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 1)	1059	10,23	1,88	0,377
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 1)	1047	10,51	1,64	0,328
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 2)	1063	10,17	2,31	0,463
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 2)	1041	10,60	2,52	0,374
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 3)	1063	10,10	2,45	0,491
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 3)	1038	10,56	1,40	0,280
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 4)	1063	10,03	2,35	0,470
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 4)	1037	10,46	0,98	0,195

Tramite i contatori elettrici sono stati valutati i consumi globali di energia da parte del ribollitore della colonna di rigenerazione e dal sistema di preriscaldamento delle ammine da questo è stata calcolata la potenza media assorbita durante la sperimentazione di cui si riporta il seguente grafico.

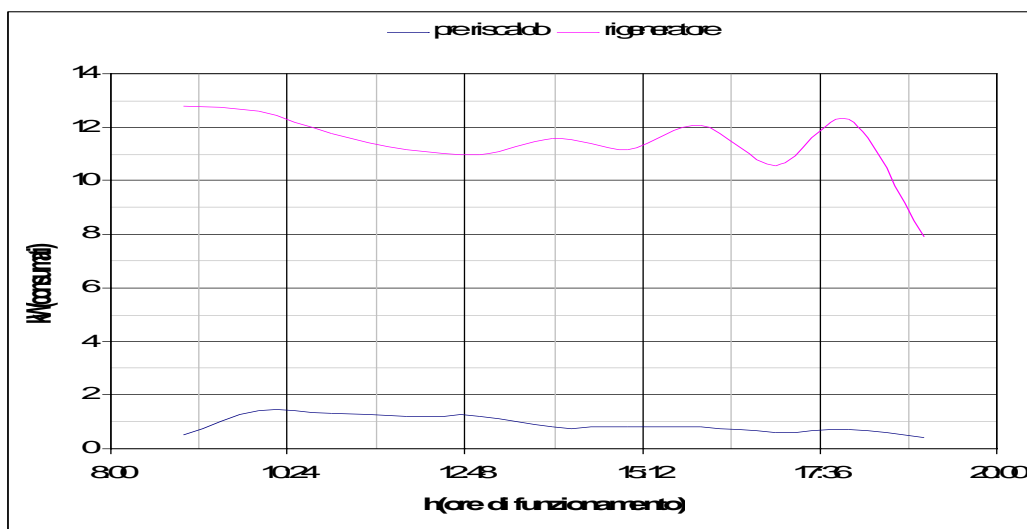


Figura 17 Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre riscaldamento delle ammine

La potenza elettrica assorbita dal sistema di preriscaldamento delle ammine è stata mediamente di circa 1 kW, mentre quella assorbita dal ribollitore è stata pari a circa 12 kW; tali valori sono stati calcolati come medie orarie.

11.2 Risultati del test sui entrambi reattori a bolle con syngas da gassificazione

In tale test (effettuato in data 30/05/2013) entrambi i reattori a bolle sono stati utilizzati come sistema di assorbimento della CO₂ per effettuare tre cicli di assorbimento e desorbimento in continuo a ciclo chiuso, della durata di circa 180 minuti ciascuno, per un totale di circa 9 ore. I due reattori sono stati disposti in serie lato liquido in controcorrente con la corrente gassosa. Il livello dei reattori è stato mantenuto pressoché invariato (350-370 mm) al fine di avere un tempo di residenza della CO₂ costante nel tempo per i vari cicli.

11.2.1 Sezione di assorbimento

Le caratteristiche in termini di portate (di syngas e solvente) e concentrazioni della sezione di assorbimento nel corso del test sperimentale sono riportate in **Tabella 11**.

Tabella 11 Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂

Portata syngas a valle desolforatore a caldo	20 kg/h
Portata ammina sezione di assorbimento	85 dm ³ /h

Portata ammina rigenerata	85 dm ³ /h
Concentrazione CO ₂	8-12% vol.
Concentrazione N ₂	50-60% vol.
Rapporto L/G	4

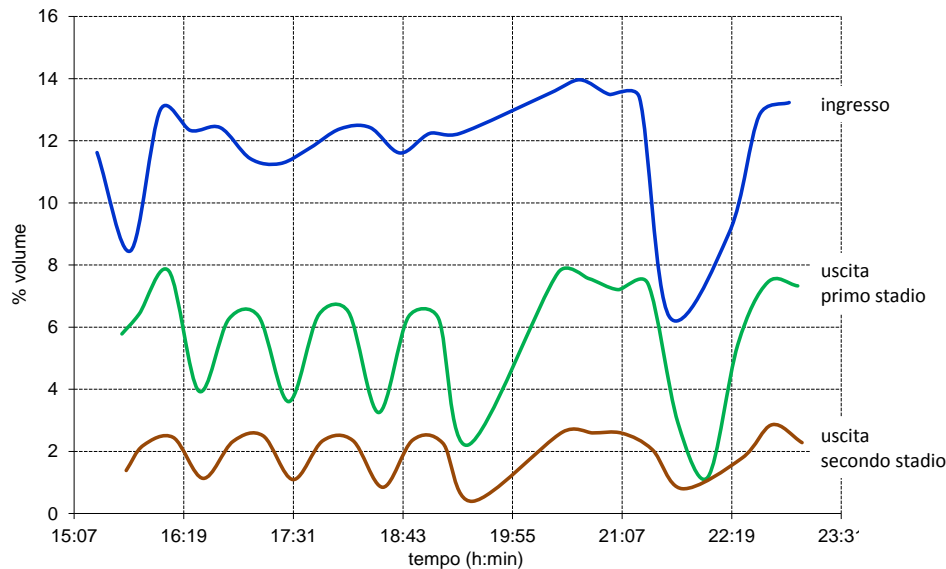


Figura 18 Andamento della concentrazione di CO₂ in ingresso e in uscita da ciascuno stadio di assorbimento

Il grafico di figura 20 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso al sistema di assorbimento (ovvero in uscita dal sistema di desolfurazione a caldo DJ008) e in uscita da ciascuno dei due assorbitori; esse si mantengono tipicamente stabili per tutto il periodo del test sperimentale. Il rapporto L/G ($\text{kg}_{\text{solvente}}/\text{kg}_{\text{gas}}$) è circa 4 per ogni ciclo. L'efficienza di abbattimento nei vari cicli si mantiene all'incirca costante a valori dell'80-84%.

Dalla costanza della concentrazione di CO₂ nella miscela in uscita degli assorbitori e dell'efficienza di abbattimento nei tre cicli si evince che non si è avuto alcun apparente decadimento delle prestazioni dell'ammina.

Nella tabella seguente si riportano in sintesi le prestazioni globali del processo di assorbimento.

Tabella 12 Prestazioni globali del processo di assorbimento

	Ciclo 1	Ciclo2	Ciclo 3
Durata (minuti)	180	180	180
<i>Caratteristiche della miscela gassosa</i>			
Portata massica (kg/h)	20	20	20
Concentrazione di CO ₂ (% in vol.)	8/12%	8/12%	8/12%
<i>Prestazioni globali del processo di assorbimento</i>			
Portata di solvente assorbimento(dm ³ /h)	85	85	85
Portata di solvente desorbimento (dm ³ /h)	85	85	85
L/G (kg solvente/kg gas)	4	4	4
Efficienza di rimozione della CO₂ al primo stadio	51%	51%	51%
Efficienza di rimozione della CO₂ al secondo stadio	67%	68%	64%
Efficienza totale di assorbimento della CO₂	83%	84%	80%

11.2.2 Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle seguenti condizioni:

Tabella 13 Set-point dei principali parametri di processo

Set point livello liquido in colonna	155 (mm)
Temperatura set-point ribollitore	120-122°
Temperatura preriscaldamento ammina	40 °C
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150 °C
Temperatura in ingresso al condensatore di testa	105-119 °C

Set point temperatura controllo prodotto	30 °C
Set point temperatura di sicurezza	90 °C
Set point temperatura controllo scarico gas	30 °C
Set point portata controllo alimentazione	85 dm ³ /h
Set point pressione in colonna	850 mbar

Durante la prova è stata monitorata la portata della corrente gassosa uscente dall’impianto tramite un rotametro posto a valle della valvola di scarico; tale portata è risultata pari a circa 1,5-2,0 Nm³/h. Al raggiungimento nel sistema di condizioni stabili, ad ogni ciclo sono stati prelevati campioni di MEA 5M caricata di CO₂ proveniente dal processo di assorbimento e MEA 5M rigenerata proveniente dalla colonna di rigenerazione. Di seguito di riportano in tabella i risultati delle analisi di laboratori svolte su tali campioni.

Tabella 14 Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati

Descrizione campione	densità (kg/m ³)	pH	moli _{CO2} /dm ³	moli _{CO2} /moli _{MEA}
MEA 5M – di partenza	1036	10,58	0,805	0,161
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 1)	1052	10,30	1,53	0,306
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 1)	1030	10,67	1,157	0,231
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 2)	1053	10,25	1,995	0,391
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 2)	1032	10,57	0,83	0,166
MEA 5M - Campione assorb. finale	1054	10,26	1,33	0,266
MEA 5M - Campione rigener. finale	1033	10,56	1,09	0,219

Tramite i contatori elettrici sono stati valutati i consumi globali di energia da parte del ribollitore della colonna di rigenerazione e dal sistema di preriscaldamento delle ammine; da questo è stata calcolata la potenza media assorbita durante la sperimentazione, di cui si riporta il seguente grafico.

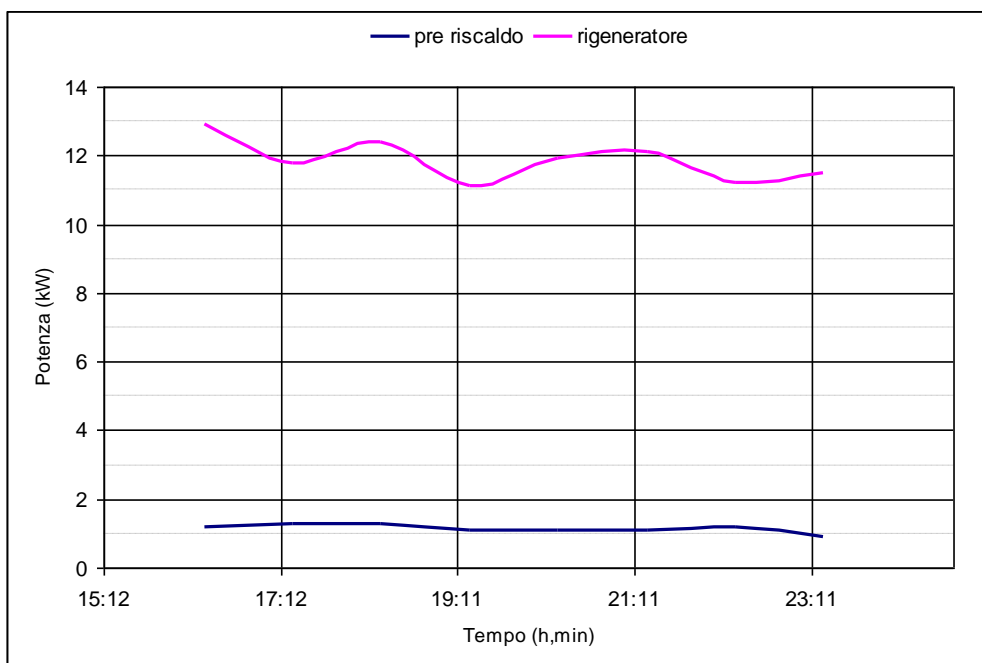


Figura 19 Consumi elettrici dell’unità di rigenerazione e del sistema di pre riscaldamento delle ammine

la potenza elettrica assorbita dal sistema di preriscaldamento delle ammine è stata mediamente di circa 1 kW, mentre quella assorbita dal ribollitore è stata pari a circa 12 kW.

Durante il test in oggetto è stato campionato il solvente a base di ammine uscente dal sistema di assorbimento, inteso come esausto (avendo superato i due cicli di assorbimento) e quello uscente dalla colonna di rigenerazione. Su tali campioni è stata effettuata un analisi di densità, i cui valori sono risultati

essere pressoché costanti intorno a 1055 g/cm^3 per il solvente esausto e 1035 g/cm^3 per il solvente rigenerato.

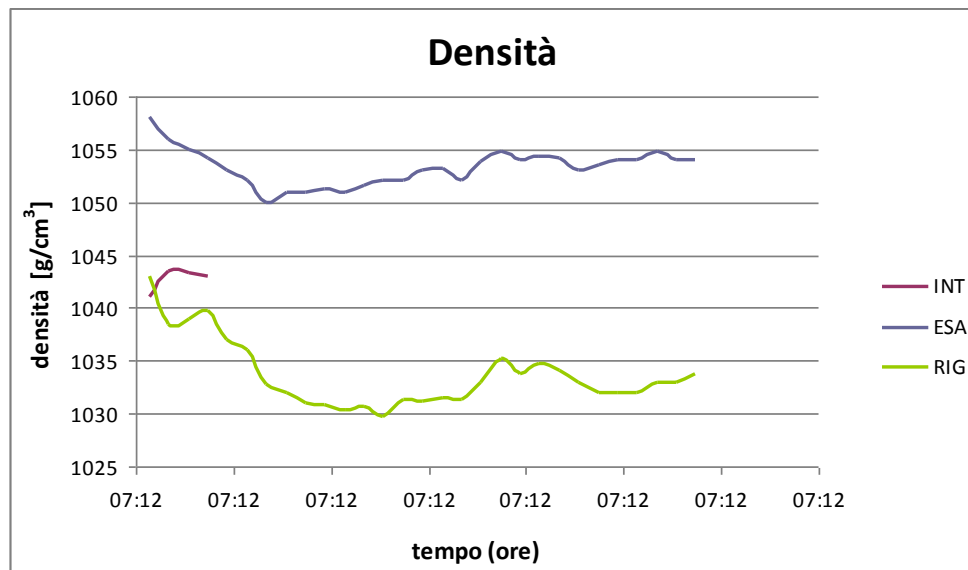


Figura 20 andamento della densità del solvente a base di ammine

11.3 Risultati del test su entrambi i reattori a bolle con gas da bombole

In tale test, effettuato in data 06/06/2013, entrambi i reattori a bolle della linea a caldo sono stati utilizzati come sistema di assorbimento della CO_2 per effettuare tre cicli di assorbimento e desorbimento in continuo e a ciclo chiuso, della durata di circa 180 minuti ciascuno, per un totale di circa 9 ore. I due reattori sono stati disposti in serie lato liquido e in controcorrente con la corrente gassosa. **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** Il livello dei reattori è stato mantenuto invariato (350-370 mm) al fine di avere un tempo di residenza della CO_2 costante nel tempo per i vari cicli.

11.3.1 Sezione di assorbimento

Le caratteristiche in termini di portate (di miscela gassosa e solvente) e concentrazioni della sezione di assorbimento nel corso del test sperimentale sono riportate nella seguente tabella.

Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.

Tabella 15 Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO_2

Portata gas bombole	23 kg/h
Portata ammina sezione di assorbimento	$85 \text{ dm}^3/\text{h}$
Portata ammina rigenerata	$85 \text{ dm}^3/\text{h}$
Concentrazione CO_2	30% vol.
Concentrazione N_2	70% vol.
Rapporto L/G	3,5

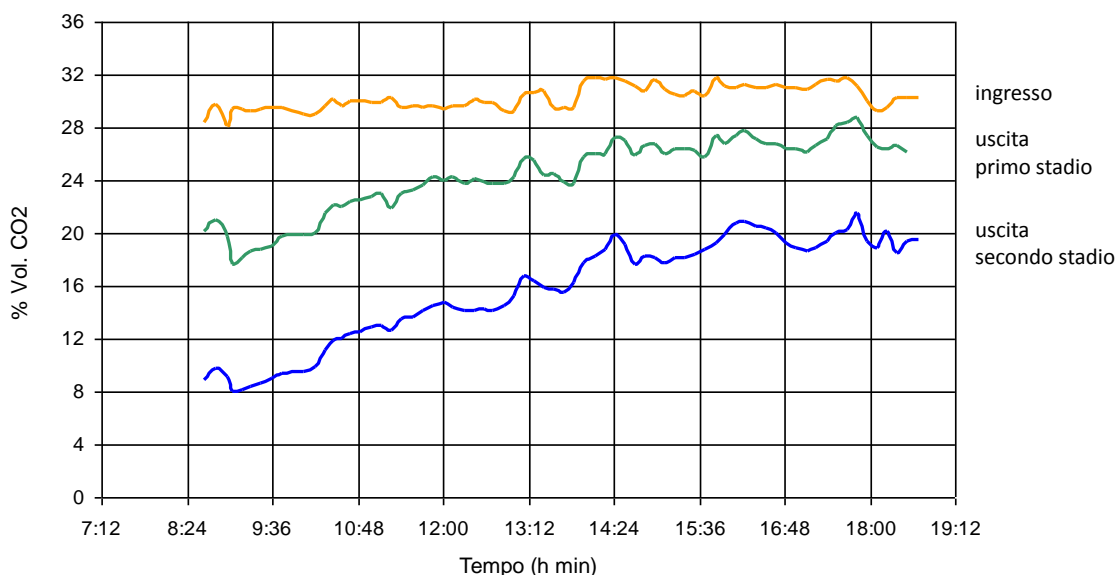


Figura 21 Andamento della concentrazione di CO₂ attraverso il sistema di assorbimento.

Il grafico di figura 21 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso al sistema (uscita dal sistema di miscelazione dei gas da bombole) e in uscita da ciascuno stadio di assorbimento; esse si mantengono all'incirca costanti per tutto il periodo del test sperimentale. Il rapporto L/G (kg_{solvente}/kg_{gas}) è circa 3,5 per ogni ciclo. L'efficienza di abbattimento complessiva del sistema varia da circa il 63% nel primo ciclo al 68% nell'ultimo ciclo. L'efficienza media di assorbimento della CO₂ è stata del 37% circa, date le condizioni di funzionamento non ottimali del sistema.

Nella tabella seguente si riportano in sintesi le prestazioni globali del processo di assorbimento.

Tabella 16 Prestazioni globali del processo di assorbimento.

	Ciclo1	Ciclo2	Ciclo 3
Durata (minuti)	180	180	180
Caratteristiche della miscela gassosa			
Portata massica (kg/h)	23	23	23
Concentrazione di CO ₂ (% in vol.)	30%	30%	30%
Prestazioni globali del processo di assorbimento			
Portata di solvente assorbimento(dm ³ /h)	85	85	85
Portata di solvente desorbimento (dm ³ /h)	85	85	85
L/G (kg solvente/kg gas)	3.5	3.5	3.5
Efficienza di rimozione della CO₂ al primo stadio	30%	19%	13%
Efficienza di rimozione della CO₂ al secondo stadio	48%	35%	28%
Efficienza totale di assorbimento della CO₂	63%	47%	37%

11.3.2 Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle seguenti condizioni:

Tabella 17 Set-point dei principali parametri di processo

Set point livello liquido in colonna	155 (mm)
Temperatura set-point ribollitore	120-122°
Temperatura preriscaldamento ammina	40°C
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150 °C
Temperatura in ingresso al condensatore di testa	105-119 °C
Set point temperatura controllo prodotto	30 °C
Set point temperatura di sicurezza	90 °C
Set point temperatura controllo scarico gas	30 °C
Set point Portata controllo alimentazione	85 dm ³ /h
Set point pressione in colonna	850 mbar

Durante la prova è stata monitorata la portata della corrente gassosa uscente dall'impianto tramite un rotametro posto a valle della valvola di scarico; tale portata è risultata pari a circa 1-2 Nm³/h.

Al raggiungimento nel sistema di condizioni stabili, ad ogni ciclo sono stati prelevati campioni di MEA 5M caricata di CO₂ proveniente dal processo di assorbimento e MEA 5M rigenerata proveniente dalla colonna di rigenerazione. Di seguito di riportano in tabella i risultati delle analisi di laboratori svolte su tali campioni.

Tabella 18 Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati

Descrizione campione	densità (kg/m3)	pH	molico2/dm3	molico2/moliMEA
MEA 5M – di partenza	1032	10,53	0,64	0,129
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 1)	1055	9,96	1,38	0,276
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 1)	1034	10,30	1,298	0,259
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 2)	1065	9,53	2,17	0,43
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 2)	1034	10,10	1,52	0,305
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 3)	1070	9,33	2,28	0,45
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 3)	1036	10,04	1,74	0,349
MEA 5M - Campione assorb. finale	1072	9,31	2,45	0,49
MEA 5M - Campione rigener. finale	1038	10,05	1,787	0,357

Tramite i contatori elettrici sono stati valutati i consumi globali di energia da parte del ribollitore della colonna di rigenerazione e del sistema di preriscaldamento delle ammine; da questo è stata calcolata la potenza media assorbita durante la sperimentazione di cui si riporta il seguente grafico.

Figura 22 Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di preriscaldamento delle ammine

La potenza elettrica assorbita dal sistema di preriscaldamento delle ammine è stata mediamente di circa 0,5 kW, mentre quella assorbita dal ribollitore è stata pari a circa 11 kW.

Durante il test in oggetto sono stati prelevati, ogni 15 minuti, i seguenti campioni: il solvente a base di ammine uscente dal sistema di assorbimento inteso come esausto (avendo superato due cicli di assorbimento), il solvente a base di ammine uscente dal primo stadio di assorbimento e quello uscente dalla colonna di rigenerazione. Su tali campioni è stata effettuata un'analisi di densità, i cui valori sono risultati essere in crescita durante i vari cicli per poi attestarsi a 1072 g/cm³ per il solvente esausto, a 1058 g/cm³ per il solvente intermedio e a 1040 g/cm³ per il solvente rigenerato.

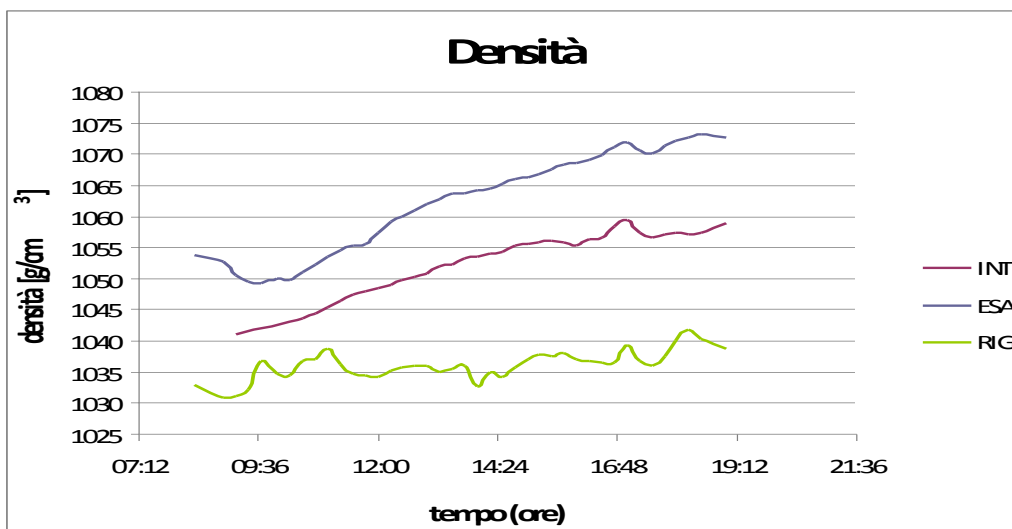


Figura 23 andamento della densità del solvente a base di ammine

11.4 Risultati del test su entrambi i reattori a bolle con syngas da gassificazione

Nel corso del test, effettuato il 20/06/2013, entrambi i reattori a bolle della linea a caldo sono stati utilizzati come sistema di assorbimento della CO₂ per effettuare tre cicli di assorbimento e desorbimento in continuo e a ciclo chiuso, della durata di circa 180 minuti ciascuno, per un totale di circa 9 ore. I due reattori sono stati disposti in serie lato liquido e in controcorrente rispetto al gas. Il livello dei reattori è stato mantenuto pressoché invariato (350-370 mm) al fine di avere un tempo di residenza della CO₂ costante nel tempo per i vari cicli.

11.4.1 Sezione di assorbimento

Le caratteristiche in termini di portate (di syngas e solvente) e concentrazioni della sezione di assorbimento nel corso del test sperimentale sono riportate in tabella 19.

Tabella 19 Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂.

Portata syngas a valle desolforatore a caldo	20 kg/h
Portata ammina sez.assorbimento	85 dm ³ /h
Portata ammina rigenerata	85 dm ³ /h
Concentrazione CO ₂	8-12% vol.
Concentrazione N ₂	50-60% vol.
Raporto L/G	4

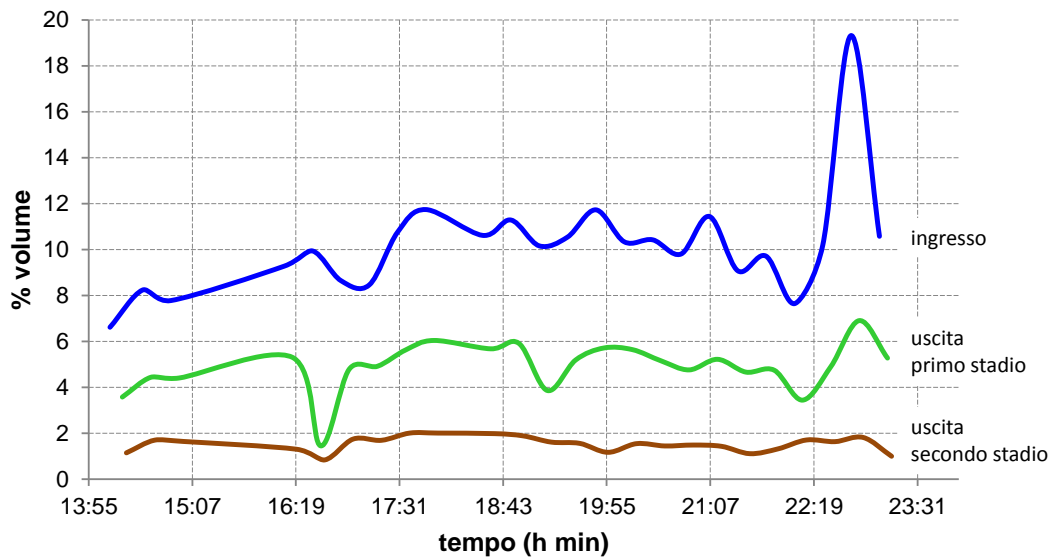


Figura 24. Andamento della concentrazione di CO₂ attraverso il sistema di assorbimento.

Il grafico riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso al sistema (uscita dal desolfatore a caldo) e in uscita da ciascuno dei suoi stadi di assorbimento; esse si mantengono all'incirca costanti per tutto il periodo del test sperimentale. Il rapporto L/G (kg_{solvente}/kg_{gas}) è circa 4 per ogni ciclo. L'efficienza di abbattimento nei vari cicli si mantiene all'incirca costante a valori dell'82-86%.

Dalla costanza della concentrazione di CO₂ nella miscela in uscita degli assorbitori e dell'efficienza di abbattimento nei tre cicli si evince che non si è avuto alcun apparente decadimento delle prestazioni dell'ammina.

Nella tabella seguente si riportano in sintesi le prestazioni globali del processo di assorbimento.

Tabella 20 Prestazioni globali del processo di assorbimento

	Ciclo 1	Ciclo2	Ciclo 3
Durata (minuti)	180	180	180
<i>Caratteristiche della miscela gassosa</i>			
Portata massica (kg/h)	20	20	20
Concentrazione di CO ₂ (% in vol.)	8/12%	8/12%	8/12%
<i>Prestazioni globali del processo di assorbimento</i>			
Portata di solvente assorbimento(dm ³ /h)	85	85	85
Portata di solvente desorbimento (dm ³ /h)	85	85	85
L/G (kg solvente/kg gas)	4	4	4
Efficienza di rimozione della CO₂ al primo stadio	55%	38%	51%
Efficienza di rimozione della CO₂ al secondo stadio	61%	67%	69%
Efficienza totale di assorbimento della CO₂	82%	85%	86%

11.4.2 Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle seguenti condizioni:

Tabella 21 Set-point dei principali parametri di processo

Set point livello liquido in colonna	155 (mm)
Temperatura set-point ribollitore	120-122°
Temperatura preriscaldamento ammina	40 °C
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150 °C
Temperatura in ingresso al condensatore di testa	105-119 °C
Set point temperatura controllo prodotto	30 °C
Set point temperatura di sicurezza	90 °C
Set point temperatura controllo scarico gas	30 °C
Set point portata controllo alimentazione	85 dm ³ /h
Set point pressione in colonna	850 mbar

Durante la prova è stata monitorata la portata della corrente gassosa uscente dall'impianto tramite un rotametro posto a valle della valvola di scarico; tale portata è risultata pari a circa 1,5-2,0 Nm³/h. Al raggiungimento nel sistema di condizioni stabili, a ogni ciclo sono stati prelevati campioni di MEA 5M caricata di CO₂ proveniente dal processo di assorbimento e MEA 5M rigenerata proveniente dalla colonna di rigenerazione. Di seguito di riportano in tabella i risultati delle analisi di laboratori svolte su tali campioni.

Tabella 22 Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati

Descrizione campione	densità (kg/m ³)	pH	molico ₂ /dm ³	molico ₂ /moliME A
MEA 5M - di partenza	1039	10,12	1,4	0,281
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 1)	1054	9,90	1,19	0,239
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 1)	1034	10,19	0,5	0,1
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 2)	1056	9,94	2,21	0,44
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 2)	1038	10,26	1,3	0,26
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 3)	1056	9,99	1,78	0,354
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 3)	1040	10,22	1,77	0,303

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

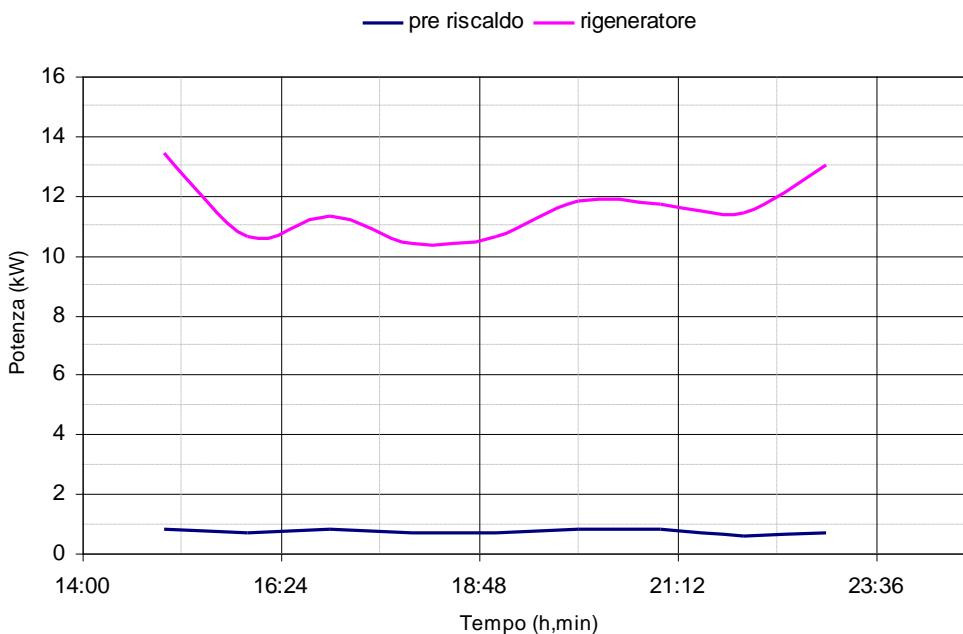


Figura 25 Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre riscaldamento delle ammine

La potenza elettrica assorbita dal sistema di preriscaldamento delle ammine è stata mediamente di circa 1 kW, mentre quella assorbita nel ribollitore è stata pari a circa 11 kW.

Durante il test sono stati prelevati ogni 15 minuti i seguenti campioni: il solvente a base di ammine uscente dal sistema, inteso come esausto (avendo superato due cicli di assorbimento), il solvente uscente dal primo stadio di assorbimento, inteso come intermedio (avendo superato un unico ciclo di assorbimento) e quello uscente dalla colonna di rigenerazione. Su tali campioni è stata effettuata un'analisi di densità i cui valori sono risultati essere in crescita durante i vari cicli per poi attestarsi ai 1058 g/cm³ per il solvente esausto, 1045 g/cm³ per il solvente intermedio e 1030 g/cm³ per il solvente rigenerato.

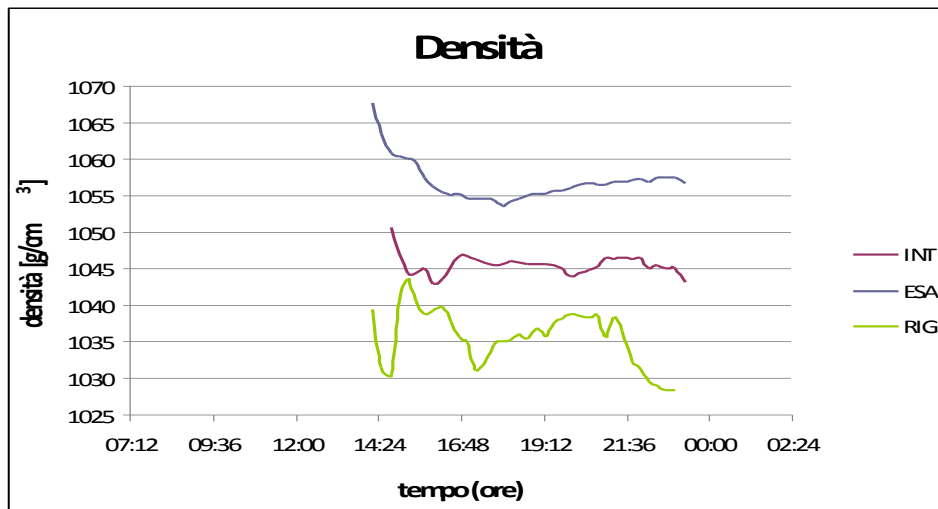


Figura 26 andamento della densità del solvente a base di ammine.

12. Analisi complessiva del processo di separazione della CO₂

Nei paragrafi seguenti si riportano alcune considerazioni di sintesi derivanti dalle analisi dei dati sperimentali.

12.1 Prestazioni del processo di separazione della CO₂

Di seguito si riporta in tabella una sintesi dei dati relativi al processo di separazione della CO₂ nei vari test eseguiti durante la campagna sperimentale oggetto del presente documento.

Tabella 23 Confronto tra le prestazioni riscontrate nelle prove di assorbimento.

Test	18.04.2013	30.05.2013	06.06.2013	20.06.2013
	RO002	RO002/RO001 serie controcorrente	RO002/RO001 serie controcorrente	RO002/RO001 serie controcorrente
Configurazione				
Portata miscela gassosa (kg/h)	23	20	23	20
Concentrazione iniziale di CO ₂ (% in vol.)	30	15	30	16
Solvente	MEA	MEA	MEA	MEA
Portata ammina dm ³ /h	85	85	85	85
Rapporto medio L/G	3.5	4	3.5	4
Numero cicli	3	3	3	3
Durata di un ciclo (min)	180	180	180	180
Efficienza media rimozione al primo stadio	27%	51%	13%	51%
Efficienza media rimozione al secondo stadio		68%	28%	69%
Efficienza media rimozione totale	27%	84%	37%	86%

In data 11/07/2013 è stata effettuata una prova di assorbimento della CO₂ e rigenerazione delle ammine utilizzando syngas da gassificazione. Tale test sperimentale, come conduzione e parametri utilizzati, è simile alla prova effettuata il 20/06/2013, ma a causa di problemi tecnici sul compressore del gas si è potuto raccogliere un numero limitato di dati sperimentali: Tale prova non è dunque stata presa in considerazione per le analisi.

12.1.1 Considerazioni sull'influenza della configurazione impiantistiche sull'efficienza di separazione

L'efficienza di separazione della CO₂ nel caso in cui si utilizzi un solo reattore a bolle è pari al 27%; tale valore risulta essere molto basso se confrontato con le prestazioni di altre apparecchiature di assorbimento o con le prestazioni previste per tale apparecchiatura, anche se è da rilevare che la concentrazione della CO₂ è elevata, pari al 30%. L'efficienza così bassa è da imputare principalmente all'eliminazione dei filtri ceramici presenti nei diffusori; questo ha comportato una superficie delle singole bolle maggiore che in precedenza a fronte di una forte diminuzione del loro numero; in altri termini è diminuita drasticamente la superficie specifica di reazione che ha una forte influenza sull'efficienza di assorbimento. Si ricordi che l'eliminazione dei filtri ceramici è stata necessaria per ridurre le perdite di carico nel sistema.

Nelle configurazioni che utilizzano entrambi i reattori a bolle l'efficienza di separazione aumenta rispetto al caso del reattore singolo, raggiungendo valori prossimi a quelli che potrebbero essere raggiunti utilizzando altre apparecchiature (ad esempio la colonna a riempimento): circa l'84-86%.

In particolare, l'efficienza suddetta è stata ottenuta con una configurazione impiantistica in cui i due reattori sono disposti in serie lato liquido e controcorrente con la miscela gassosa. In tal caso il primo assorbitore è alimentato con ammina rigenerata mentre il secondo è alimentato con una soluzione già carica di anidride carbonica proveniente dal primo reattore; il gas procede in senso opposto ed entra nel secondo reattore e successivamente nel primo. In tale maniera è stato possibile aumentare il caricamento di CO₂ della soluzione di ammina circolante con una bassa portata di ammina, pari a circa 85 l/h.

Occorre tenere conto inoltre che il numero di cicli che sono stati eseguiti è stato pari a tre e solo nel terzo ciclo sono state raggiunte condizioni stazionarie e significative ai fini delle analisi sperimentali.

12.1.2 Considerazioni sull'influenza della concentrazione di CO₂ sulla efficienza di separazione

Nel corso dei test sperimentali sulla cattura della CO₂ pre-combustione sono state condotte due tipologie di test variando la concentrazione della CO₂. Questa è stata assunta pari al 30% in volume, simulando un gas in uscita da un processo di CO-Shift, e al 10-12% in volume come nel caso del syngas in uscita dal gassificatore (passante prima nelle sezioni di desolforazione e rimozione di polveri e tar). A parità di configurazione impiantistica impiegata, l'efficienza, nel primo caso, è risultata essere meno della metà rispetto a secondo caso: 37% contro 80%. Tale risultato era aspettato e rispetta in parte le indicazioni presenti in letteratura anche se dovranno eseguiti degli approfondimenti a riguardo.

12.1.3 Considerazioni sul decadimento delle prestazioni dell'ammina al variare del numero di cicli

Essendo stati eseguiti solo pochi cicli nell'ambito di uno stesso test sperimentale, non si può affermare con esattezza nulla sulle performance dell'ammina al variare del numero di cicli.

Dai risultati dei test (efficienze di assorbimento e analisi dei campioni di MEA) sembra emergere che l'ammina non abbia subito un apparente decadimento al variare del numero di cicli. Allo scopo di verificare questa conclusione occorre eseguire ulteriori test con un maggior numero di cicli, eventualmente utilizzando miscele gassose multicomponente allo scopo di studiare sia il fenomeno del degradamento termico ma anche chimico del solvente.

12.2 Prestazioni del processo di rigenerazione dei solventi

Di seguito è presentata una sintesi dei dati relativi al processo di rigenerazione del solvente nei vari test eseguiti durante la campagna sperimentale oggetto del presente documento.

Tabella 24 Confronto tra le prestazioni riscontrate nelle prove di rigenerazione.

Test	18.04.2013	30.05.2013	06.06.2013	20.06.2013
Portata CO ₂ desorbita (Nm ³ /h)	1.5/2.5	1.5/2	1.5/2.5	1.5/2.5
Portata ammina (dm ³ /h)	85	85	85	85
Set point livello liquido in colonna (mm)	155	155	155	155
Temperatura di regolazione ribollitore (°C)	-	120-122	120-122	120-122
Potenza elettrica preriscaldamento (kW)	1	1	0.5	1
Potenza elettrica ribollitore (kW)	12	12	11	11
Temperatura preriscaldamento ammina (°C)	70	40	40	40
Set point pressione in colonna (mbar)	800	800	800	800
Solvente	MEA	MEA	MEA	MEA
Caricamento MEA (moli CO ₂ /moli MEA)				
MEA 5M - di partenza	0.129	0.161	0,129	0,281
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 1)	0.377	0.306	0,276	0,239
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 1)	0.328	0.231	0,259	0,1
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 2)	0.463	0.391	0,430	0,44
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 2)	0.374	0.166	0,305	0,26
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 3)	0.491	0.266	0,450	0,354
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 3)	0.280	0.219	0,349	0,303
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 4/finale)	0.470		0,490	
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 4/finale)	0.195		0,357	

12.2.1 Considerazioni sull'influenza dei principali parametri operativi

La temperatura dell'ammina in ingresso è stata incrementata utilizzando il preriscaldatore elettrico installato nel corso della precedente campagna sperimentale. Nelle prime campagne sperimentali la temperatura di preriscaldamento è stata di 70 °C, mentre successivamente è stata diminuita sino a 40 °C al fine di ridurre fenomeni di instabilità all'interno della colonna di stripping; in particolare si sono verificate fluttuazioni del livello di ammina in colonna, fenomeni che hanno determinato difficoltà di gestione e controllo del processo.

12.2.2 Considerazioni sul consumo energetico specifico nel processo di rigenerazione del solvente

Di seguito si riporta in tabella una sintesi dei dati relativi all'energia specifica assorbita dal ribollitore nell'impianto di separazione delle ammine, ottenuti a partire dai dati medi registrati durante il funzionamento dell'unità.

Tabella 25 Confronto tra le prestazioni riscontrate nelle prove di assorbimento.

Test	18.04.2013	30.05.2013	06.06.2013	20.06.2013
Configurazione	Singolo assorbitore	Due assorbitori (controcorr.)	Due assorbitori (controcorr.)	Due assorbitori (controcorr.)
Potenza elettrica ribolliture (kW)	12	12	11	11
Portata CO ₂ (kg/h)	3.9	3.9	3.5	3.9
Energia specifica consumata al ribolliture (kWh/kgCO ₂)	3.07	3.07	3.14	2.82

Dalla tabella emerge che il consumo energetico specifico per il desorbimento della CO₂ si discosta dal valore di letteratura (pari a circa 0,8-1 kWh/kgCO₂). Si nota anche che esso migliora passando da un valore molto vicino a 3 kWh/kgCO₂ nel test sperimentale del 30/05/2013 ad un valore pari a 2.8 kWh/kgCO₂ nel test sperimentale del 20/06/2013. Un tale miglioramento è dovuto a una modifica apportata al sistema di controllo della colonna di rigenerazione; infatti nei test condotti fino al 30/05/2013 il ribollitore elettrico della colonna di rigenerazione veniva gestito da un inverter che veniva regolato dal sistema di controllo dell'unità di rigenerazione con un algoritmo ON-OFF. Nei test successivi al 30/05/2013 tale sistema è stato modificato e la gestione dell'inverter del ribollitore elettrico avviene tramite un controllo proporzionale-integrale-derivativo (PID); i risultati di tali modifiche dovranno essere verificati in ulteriori test sperimentali.

13. Conclusioni

La campagna sperimentale sul processo di cattura pre-combustione della CO₂ e sul processo di rigenerazione dei solventi presso la piattaforma pilota Sotacarbo è stata programmata ed effettuata al fine di approfondire le conoscenze del processo e migliorare le prestazioni dell'impianto in condizioni operative generalmente differenti da quelle testate nelle precedenti campagne sperimentali.

Particolare attenzione è stata data all'ottimizzazione del sistema di assorbimento della CO₂ costituito dai reattori a bolle situati lungo la linea a caldo e all'ottimizzazione del processo di rigenerazione dei solventi a base amminica. Le due unità di assorbimento della CO₂ e di rigenerazione dei solventi sono state fatte funzionare in circuito chiuso tramite alcune piccole modifiche sull'impianto e mediante una corretta scelta della configurazione impiantistica ottimale.

Tale configurazione ottimale è risultata essere costituita dai due reattori a bolle posti in serie, con liquido e gas fluenti in controcorrente; infatti tale configurazione permette di massimizzare il caricamento del solvente a base di ammina e l'efficienza di assorbimento e di minimizzare la portata di solvente circolante (riducendo i consumi elettrici necessari per la rigenerazione e per la movimentazione del liquido attraverso le pompe).

Per quanto riguarda l'unità di rigenerazione si è ridotto il consumo elettrico del ribollitore migliorando la gestione e il controllo dello stesso. In particolare è stato modificato il sistema di regolazione e controllo dell'inverter del ribollitore elettrico passando da un sistema di controllo semplice "ON-OFF" a un sistema più complesso con un controllo proporzionale-integrale-derivativo.

Sulla base delle indicazioni e delle principali problematiche emerse nel corso della campagna sperimentale oggetto del presente rapporto è dunque possibile definire quelle che possono essere le principali linee di sviluppo della tecnologia. Esse riguardano principalmente i seguenti aspetti:

1. miglioramento dell'efficienza di assorbimento del sistema costituito dai reattori a bolle effettuando delle modifiche al fine di ottimizzare i parametri fondamentali;
2. ottimizzazione delle analisi sul solvente liquido acquistando nuove strumentazioni che permettano di analizzare "on line" alcuni parametri relativi al solvente che sono risultati essere fondamentali per il controllo dei processi di rigenerazione e assorbimento (ad esempio la densità del solvente rigenerato e di quello esausto);
3. ulteriore ottimizzazione del sistema di gestione e controllo dell'unità di rigenerazione;
4. aumento del numero dei cicli di assorbimento/rigenerazione al fine di valutare il decadimento delle prestazioni del solvente.

14. Riferimenti

1. G. Lozza, P. Chiesa (2007). *Cattura e sequestro della CO₂ nelle centrali a combustibili fossili*. Energia, vol. 3, 2007, pp. 62-80.
2. R. C. Sekar (2005). *Carbon Dioxide Capture from Coal-Fired Power Plants: A Real Options Analysis*. Master's Thesis, Massachusetts Institute of Technology, June 2005.
3. M. Vellini. *La cattura della CO₂: metodologie di separazione e prestazioni tecnico-economiche*. Appunti di Sistemi Energetici Avanzati.
4. R. M. Davidson (2007). *Post-combustion carbon capture from coal fired plants – solvent scrubbing*. IEA Clean Coal Centre, Report CCC/125, July 2007
5. D. Chinn, D. Eimer, P. Hurst (2004). *CO₂ Capture Project: Post Combustion “Best Integrated Technology” (BIT) Overview*. Third National Conference on Carbon Capture and Sequestration, Alexandria.

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