



Ricerca di Sistema elettrico

## Test di separazione della CO<sub>2</sub> da syngas presso impianto pilota

*G. Calì, E. Loria, C. Frau, P. Miraglia, D. Multineddu,  
A. Orsini, F. Tedde*

## TEST DI SEPARAZIONE DELLA CO<sub>2</sub> DA SYNGAS PRESSO IMPIANTO PILOTA

G. Calì, C. Frau, P. Miraglia, D. Multineddu (SOTACARBO)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto B.2: Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo dei combustibili fossili

Obiettivo: Parte B1- a - Cattura della CO<sub>2</sub> in post e pre-combustione, con produzione di combustibili gassosi

Task: a2: Test di separazione della CO<sub>2</sub> da syngas presso impianto Pilota di Sotacarbo

Responsabile del Progetto: ing. 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 CO<sub>2</sub>*"

Responsabile scientifico ENEA: ing. Paolo Deiana

Responsabile scientifico SOTACARBO: ing. Enrico Maggio

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 GENERALITÀ SULLE TECNOLOGIE DI CATTURA DELLA CO <sub>2</sub> .....	5
2.1 LE TECNOLOGIE DI CATTURA DELLA CO <sub>2</sub> .....	5
2.2 PROCESSI DI CATTURA DELLA CO <sub>2</sub> : CHEMIASSORBIMENTO CON SOLUZIONE ACQUOSA DI AMMINE.....	6
2.2.1 <i>Il processo: cattura e rigenerazione del solvente</i> .....	6
2.2.2 <i>Aspetti critici del processo e considerazioni sui solventi impiegati</i> .....	8
3 L'IMPIANTO PILOTA SOTACARBO.....	9
3.1 IMPIANTO PILOTA DI GASSIFICAZIONE E TRATTAMENTO SYNGAS.....	9
3.2 SEZIONI DI CATTURA DELLA CO <sub>2</sub> .....	9
3.2.1 <i>Sistema di cattura dell'anidride carbonica</i> .....	9
3.3 SEZIONE DI RIGENERAZIONE DEL SOLVENTE DI CATTURA.....	10
4 TEST SPERIMENTALI DI CATTURA DELLA CO <sub>2</sub> .....	12
4.1 DEFINIZIONE DELLA CAMPAGNA SPERIMENTALE.....	12
4.2 OBIETTIVO DELLA SPERIMENTAZIONE.....	13
4.3 PROCEDURE OPERATIVE E PARAMETRI DI ESERCIZIO.....	13
4.3.1 <i>Reattori di separazione CO<sub>2</sub></i> .....	13
4.3.2 <i>Unità di rigenerazione</i> .....	14
4.3.3 <i>Campionamento e analisi</i> .....	14
5 RISULTATI DEI TEST SPERIMENTALI.....	15
5.1.1 <i>Risultati dei test sperimentali sulla separazione della CO<sub>2</sub> in post combustione</i> .....	15
<i>Sezione di assorbimento</i> .....	15
<i>Sezione di rigenerazione</i> .....	16
5.1.2 <i>Risultati dei test sperimentali sulla separazione della CO<sub>2</sub> in pre combustione</i> .....	17
<i>Sezione di assorbimento</i> .....	17
<i>Sezione di rigenerazione</i> .....	18
6 ANALISI DEI RISULTATI SPERIMENTALI.....	20
6.1.1 <i>Prestazioni del processo di separazione della CO<sub>2</sub></i> .....	20
6.1.2 <i>Prestazioni del processo di rigenerazione dei solventi</i> .....	20
12.1.1 <i>Considerazioni sul consumo energetico specifico nel processo di rigenerazione del solvente</i> .....	21
7 CONCLUSIONI.....	21
8 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	22
9 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	22

## Sommario

L'obiettivo riguarda la messa a punto di tecnologie per la decarbonizzazione del combustibile, a monte della fase di combustione, e non già sui prodotti della combustione.

Nel dettaglio l'obiettivo prevede l'approfondimento, in Task distinti, di processi di gassificazione e co-gassificazione avanzati, finalizzati alla produzione di energia elettrica, con particolare riferimento allo sviluppo di sistemi di misura/controllo e di componenti innovativi che assicurino un funzionamento stabile e continuo dei dispositivi, nonché l'ottimizzazione energetica del processo di cattura, operata sul syngas, con solventi. Nell'ambito dei test sperimentali svolti della presente annualità è stato ottimizzato il consumo energetico relativo all'unità di rigenerazione del solvente attraverso un miglioramento della gestione dell'impianto. Inoltre sono state potenziate le analisi On-line sul solvente attraverso l'acquisto di due densimetri. I densimetri sono stati inseriti per l'analisi: del solvente esausto ricco di CO<sub>2</sub> e del solvente rigenerato povero di CO<sub>2</sub>.

## Introduzione

Il Ministero dello Sviluppo Economico e l'ENEA hanno stipulato data 4 marzo 2013 un Accordo di Programma in base al quale è concesso il contributo finanziario per l'esecuzione delle linee di attività del Piano Triennale 2012-2014 della Ricerca e Sviluppo di Interesse Generale per il Sistema Elettrico Nazionale.

Il presente report tecnico afferisce al Piano Annuale di Realizzazione 2013, per quanto attiene all'Area "Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente"; nello specifico, si riferisce all'obiettivo a della parte B1, del progetto B.2 "Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili".

I temi sviluppati nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ENEA e SOTACARBO S.p.A. afferiscono al "Polo Tecnologico per il Carbone Pulito nell'Area del Sulcis", recentemente costituito con accordi siglati dalla Regione Autonoma Sardegna e MiSE. Tali attività sono finalizzate al perseguimento di un doppio interesse strategico, che si concretizza nel contribuire efficacemente alla riduzione delle emissioni italiane di CO<sub>2</sub> e nel consentire al sistema industriale nazionale di competere in campo internazionale con i principali attori tecnologici nel prossimo futuro. In particolare riguardano lo sviluppo e la messa a punto di studi e applicazioni sperimentali funzionali alla dimostrazione, nel sito del Sulcis nel Sud-Ovest della Sardegna, delle soluzioni tecnologiche più mature applicate ad impianti di produzione energetica equipaggiati con cattura e stoccaggio della CO<sub>2</sub>.

In particolare, l'attività sperimentale di assorbimento della CO<sub>2</sub> dal syngas con solventi liquidi a base di ammine, è stata condotta presso l'impianto Pilota della piattaforma sperimentale di Sotacarbo, prevede in primo luogo modifiche impiantistiche e integrazione della strumentazione. Le sezioni di assorbimento della CO<sub>2</sub> e di rigenerazione dei solventi verranno opportunamente modificate ed equipaggiate con nuova strumentazione per migliorare la flessibilità impiantistica e il monitoraggio del processo (con la possibilità di verificare la densità on line).

Verranno successivamente effettuati test sperimentali in differenti condizioni operative e con l'impiego di differenti solventi. Verranno infine analizzati ed elaborati i dati sperimentali ottenuti nel corso dei test al fine di valutare le prestazioni dei processi di assorbimento della CO<sub>2</sub> e di rigenerazione dei solventi.

E' prevista una significativa partecipazione di personale ENEA (tecnici e ricercatori) alla pianificazione e conduzione delle esperienze (rif. Task a.1 delle attività del Polo Tecnologico – Parte B2, a responsabilità ENEA)

## 1 Generalità sulle tecnologie di cattura della CO<sub>2</sub>

### 1.1 Le tecnologie di cattura della CO<sub>2</sub>

Ad oggi, con riferimento alla produzione di energia elettrica da combustibili fossili, è possibile individuare differenti tecnologie utilizzati per la cattura dell'anidride carbonica. In particolare i tre approcci attualmente diffusi sono catalogabili in:

1. processi di cattura post-combustione;
2. processi di cattura pre-combustione;
3. processi di ossicombustione.

Fatta eccezione per i processi di ossicombustione, nei quali la CO<sub>2</sub> presente nella corrente viene separata per semplice condensazione del vapore presente, gli altri approcci considerati prevedono la cattura dell'anidride carbonica da un flusso gassoso costituito da specie non ossidate (approccio pre-combustione) o da specie ossidate (approccio post-combustione).

In particolare, la cattura pre-combustione viene applicata in impianti di gassificazione e prevede il trattamento del syngas prima della combustione nel ciclo combinato: generalmente il syngas prodotto dal gassificatore viene inviato in un reattore di water-gas shift conversion (WGS), in cui il monossido di carbonio, reagendo con vapor d'acqua, dà luogo alla produzione di idrogeno e anidride carbonica. Si ottiene così una corrente gassosa costituita prevalentemente da H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. La Figura 1 riporta la schematizzazione concettuale di una centrale termoelettrica con cattura della CO<sub>2</sub> pre-combustione.

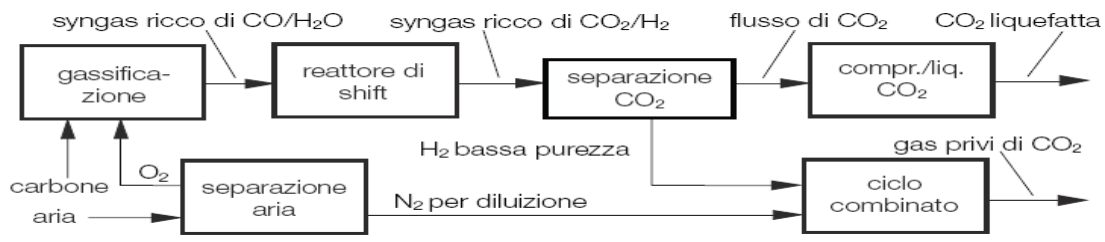


Figura 1 Schema concettuale di un impianto con separazione pre-combustione [1].

Il processo di pre-combustione permette di trattare gas con basse portate e con concentrazioni di CO<sub>2</sub> elevate; inoltre le pressioni alle quali generalmente si opera consentono una separazione efficiente. Questo processo può essere applicabile anche al retrofit di impianti esistenti.

Come precedentemente detto, sono numerose le tecnologie che consentono una tale separazione. In particolare, quelle di maggiore interesse nelle applicazioni industriali sono:

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

Tra queste, ormai ben conosciute dal punto di vista della tecnologia, le uniche di fatto impiegabili negli impianti di produzione di energia di taglia commerciale sono quelle che prevedono la cattura mediante 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.

Nel breve termine la soluzione più efficace ed economicamente accettabile per un'applicazione su larga scala è costituita dalla cattura effettuata mediante il processo di assorbimento con solventi rigenerabili di varia natura. Questa tecnologia, pur essendo già ben consolidata, necessita 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 riguarda principalmente il tipo di equilibrio che si instaura tra il solvente e l'anidride carbonica (equilibrio di fase o equilibrio chimico).

Nei paragrafi successivi verranno descritte più nel dettaglio, dal punto di vista tecnico e ambientale, le principali tecnologie di separazione della CO<sub>2</sub> mediante assorbimento chimico, con particolare riferimento ai solventi costituiti da soluzione acquose di ammine.

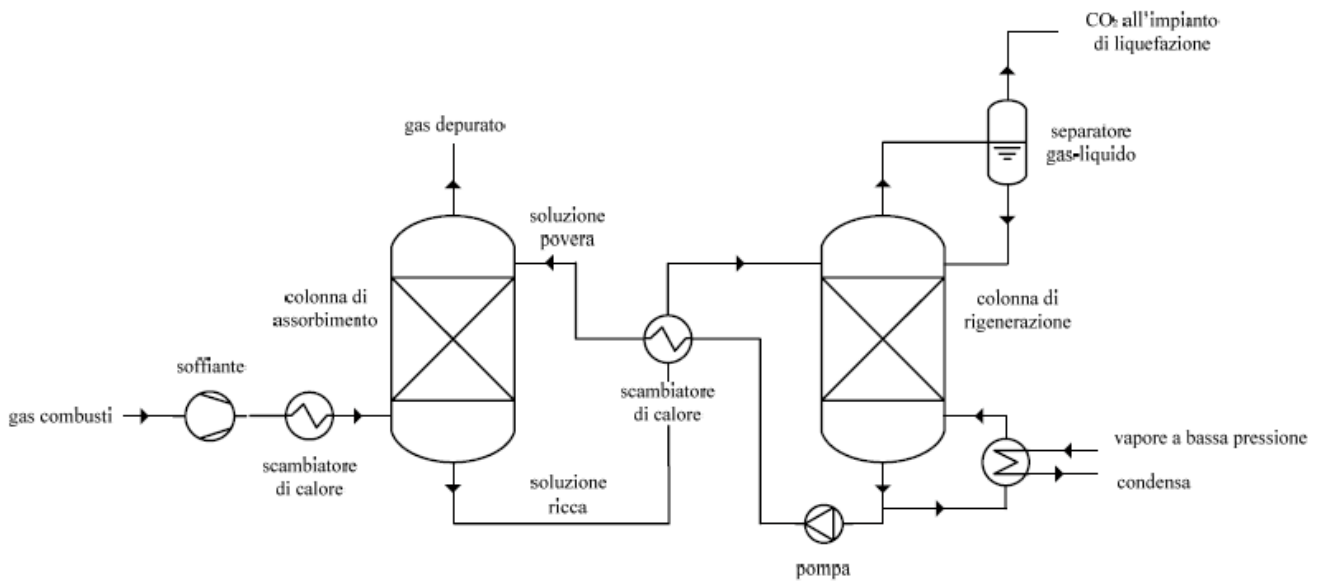
## 1.2 Processi di cattura della CO<sub>2</sub>: chemiassorbimento con soluzione acquosa di ammine

La tecnologia più utilizzata per la cattura della CO<sub>2</sub> prevede l'assorbimento chimico con solventi a base amminica.

Nei paragrafi a seguire verranno brevemente riepilogati alcuni concetti riguardanti il processo di cattura della CO<sub>2</sub> e di rigenerazione del solvente, con particolare riferimento ad un solvente costituito da soluzione acquosa di monoetanolammina (MEA).

### 1.2.1 Il processo: cattura e rigenerazione del solvente

La tipica sezione di cattura della CO<sub>2</sub> per assorbimento chimico è illustrata nella Figura 2: il flusso gassoso generalmente caldo viene in primo luogo inviato a una soffiante al fine di compensare le perdite di carico del sistema, e viene raffreddato fino a raggiungere la temperatura di processo, generalmente prossima a quella ambiente ed in particolare determinata dal solvente impiegato. In tali condizioni viene inviato alla colonna di assorbimento, dove dall'alto fluisce la soluzione solvente che investe in controcorrente i gas combustibili che risalgono dal basso.



**Figura 2. Schema concettuale di un processo di assorbimento chimico della CO<sub>2</sub> [2].**

Nella colonna di assorbimento l'anidride carbonica assorbita nella fase liquida si lega chimicamente con il solvente impiegato mediante reazioni di neutralizzazione acido-base. A livello generale, il solvente ideale per la separazione della CO<sub>2</sub> dovrebbe presentare le seguenti caratteristiche:

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

La monoetanolamina (MEA), in diverse concentrazioni all'interno di una soluzione acquosa, rappresenta il solvente oggi maggiormente utilizzato. La colonna di assorbimento opera tipicamente a pressione atmosferica mentre, nello specifico caso, la temperatura di esercizio è generalmente intorno ai 20-50 °C: tali temperature garantiscono l'instaurarsi di legami chimici tra la CO<sub>2</sub> e la MEA contenuta nella soluzione. Il gas trattato, depurato della CO<sub>2</sub>, fluisce dalla testa della colonna (top) e può essere inviato al successivo trattamento.

La soluzione esausta raccolta nel fondo della colonna, e contenente l'anidride carbonica assorbita, passa attraverso uno scambiatore di calore a recupero (attraversato in controcorrente da un fluido di processo) all'interno del quale si scalda fino a circa 90 °C assorbendo energia termica dalla soluzione rigenerata. Essa viene quindi inviata alla colonna di rigenerazione, nella quale il rilascio di CO<sub>2</sub> è ottenuto mediante lo stripping termico, ovvero rompendo, grazie all'apporto di calore, i legami chimici che si erano creati nella colonna di assorbimento. Il processo di stripping opera tipicamente a una temperatura al reboiler dell'ordine di 120 °C. Tale temperatura è mantenuta generalmente utilizzando vapore a 0,23 MPa e a 150 °C. La CO<sub>2</sub> fuoriesce dalla testa della colonna e viene inviata a un separatore e/o successivamente a una sezione di liquefazione per il successivo stoccaggio, come in un impianto dotato di sistemi Carbon Capture and Storage (CCS).

L'efficienza del processo di rimozione della CO<sub>2</sub> mediante ammine è molto elevata e, nel caso della cattura post-combustione, è tipicamente compresa tra l'85% e il 95% della CO<sub>2</sub> contenuta nei fumi.

Durante il funzionamento del sistema di assorbimento, è necessario introdurre periodicamente nuova soluzione assorbente. Tale make up è necessario per compensare il decadimento della soluzione dovuto sia alle temperature di rigenerazione (degradazione termica) sia alla presenza, nelle correnti di combustione,



di seppur piccole quantità di NOx e SOx, i quali reagiscono con le ammine in maniera pressoché permanente, ostacolandone la rigenerazione [3].

Il principale aspetto critico è proprio il consumo energetico necessario per la rigenerazione delle ammine che, per un tipico sistema CCS operante l'assorbimento con MEA, costituisce più del 70% dei costi operativi ed equivale a circa 3 MJ/kgCO<sub>2</sub> desorbita (0,833 kWh/kgCO<sub>2</sub>).

### 1.2.2 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 1 riporta un confronto tra le prestazioni della MEA e quelle di una serie di solventi a base amminica commerciali in termini di perdita di solvente, di costi e consumo di vapore necessario per la rigenerazione del solvente.

**Tabella 1. Confronto fra solventi chimici a base di ammine [4].**

Brevetto	Solvente	Perdita di solvente (kg/t <sub>CO2</sub> )	Costo (\$/kg)	Costo (\$/t <sub>CO2</sub> )	Vapore utilizzato (t/ t <sub>CO2</sub> )
-	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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>.

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

Oltre alle problematiche di carattere energetico sopra riportate, esistono problemi operativi legati alla formazione di composti corrosivi, alla formazione di schiume e alla degradazione del solvente. I fenomeni corrosivi sono innanzitutto correlati alla presenza di CO<sub>2</sub> che, in ambiente umido, sviluppa ioni carbonato che provocano l'ossidazione del ferro contenuto nei materiali. Inoltre la CO<sub>2</sub>, disciolta nella soluzione sotto forma di carbammato, altera la conducibilità del solvente dando luogo a ulteriori fenomeni corrosivi. Per limitare tale fenomeno è necessario ridurre la concentrazione di CO<sub>2</sub> in soluzione e moderare le temperature del processo di cattura. Infine, anche i prodotti derivanti dalla degradazione delle ammine possono comportare problemi di corrosione.

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

La degradazione del solvente è anche causata, come già accennato, dalla reazione delle ammine con SOx e NOx (composti presenti nelle correnti di gas combustibili), che può dar luogo alla formazione di sali stabili che non sono rigenerabili nella colonna di stripping, e dalla presenza di ossigeno che facilita le reazioni degradative di ossidazione delle ammine, reazioni che producono ammoniaca e sono catalizzate dal ferro. Infine, le ammine possono dar vita a reazioni irreversibili con la CO<sub>2</sub>, con formazione di composti diversi dai carbammati che non possono essere riconvertiti termicamente nella colonna di rigenerazione.

Tipicamente, il maggior contributo alla degradazione del solvente è dato dalla presenza di ossigeno nel gas. Per minimizzare tali problemi (oltre a quelli legati alla corrosione dei materiali) le ammine vengono impiegate a bassa concentrazione in soluzione acquosa, spesso con l'introduzione di opportuni additivi. La concentrazione massima di MEA normalmente utilizzata è pari al 30% in peso [1]. Aumenti di tale concentrazione possono favorire la capacità di assorbimento e ridurre le portate di ricircolo del solvente, e quindi i costi operativi dell'impianto; d'altra parte tale aumento di concentrazione favorisce i problemi suddetti e quindi implica maggiori quantitativi richiesti di make up. Tipicamente, un aumento della



concentrazione di MEA dal 18 al 30% (in peso) porta a un aumento dell'efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> 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 [3].

## 2 L'impianto pilota Sotacarbo

### 2.1 Impianto pilota di gassificazione e trattamento syngas

L'impianto pilota Sotacarbo comprende;

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

La sezione di gassificazione è costituita da un reattore a letto fisso up-draft comprendente un sistema di riscaldamento e adduzione degli agenti gassificanti (aria e vapore), un sistema carico del combustibile e un sistema di scarico ceneri allo stato secco e un sistema di accensione costituito da lampade ceramiche.

Il syngas grezzo prodotto dal gassificatore viene depurato preliminarmente in un sistema integrato con tre differenti componenti disposti in serie: una torre di lavaggio, una colonna impaccata preposta alla 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. Lo stadio di desolforazione a freddo, impiegante generalmente una soluzione acquosa di NaOH, opera una grossolana separazione di H<sub>2</sub>S e COS consentendo l'impiego di combustibili con un elevato contenuto di zolfo, essendo poi seguito da altri sistemi di desolforazione ciascuno su ogni linea. Il precipitatore elettrostatico opera la rimozione delle polveri più sottili e del tar residui.

A valle del precipitatore elettrostatico, il syngas può essere inviato completamente al secondo stadio di desolforazione a freddo, costituito da una colonna a riempimento in cui viene utilizzata 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 Nm<sup>3</sup>/h, può essere inviata a una linea di trattamento a caldo del syngas per produzione di idrogeno. In questa linea il gas è compresso (per vincere le perdite di carico delle apparecchiature a valle), riscaldato (fino a circa 350-400 °C) e inviato a un sistema di desolforazione a caldo, costituita da due reattori in configurazione lead-leg, riempiti con un sorbente a base di ZnO e successivamente a un sistema di arricchimento in H<sub>2</sub> (CO-Shift) e cattura della CO<sub>2</sub>, i cui componenti possono essere eserciti in maniera integrata o separatamente. L'ultimo trattamento prevede che il gas venga inviato all'unità di purificazione dell'idrogeno costituita da un sistema PSA.

Recentemente una unità di rigenerazione dei solventi è stata aggiunta ai componenti dell'impianto pilota, concepita per effettuare la rigenerazione di una soluzione di ammine esausta tramite una colonna di stripping.

### 2.2 Sezioni di cattura della CO<sub>2</sub>

Durante la campagna sperimentale oggetto del presente rapporto, sono state condotte prove di assorbimento con soluzione acquosa di MEA 5 M nella sezione di cattura della CO<sub>2</sub>, utilizzando i reattori a bolle collocati sulla linea di produzione idrogeno.

#### 2.2.1 Sistema di cattura dell'anidride carbonica

La sezione preposta alla cattura della CO<sub>2</sub> è costituita da due reattori a bolle (o a gorgogliamento) RO001 ed RO002.

Il syngas proveniente dalla sezione di desolforazione a caldo (circa 20-25 Nm<sup>3</sup>/h, con un contenuto di composti solforati generalmente inferiore a 1 ppm) è inviato al sistema integrato di CO-shift a doppio stadio termico e assorbimento dell'anidride carbonica. Come si evince dalla Figura 3, a valle del primo stadio di CO-shift, una parte del syngas viene refrigerato e inviato ad un primo stadio di assorbimento della CO<sub>2</sub>, al fine di ridurre la concentrazione di anidride carbonica in ingresso al secondo stadio di CO-shift,

spostando così l'equilibrio verso i prodotti della reazione. Il syngas proveniente dal secondo stadio di CO-shift viene invece inviato per intero al secondo stadio di assorbimento della CO<sub>2</sub>.

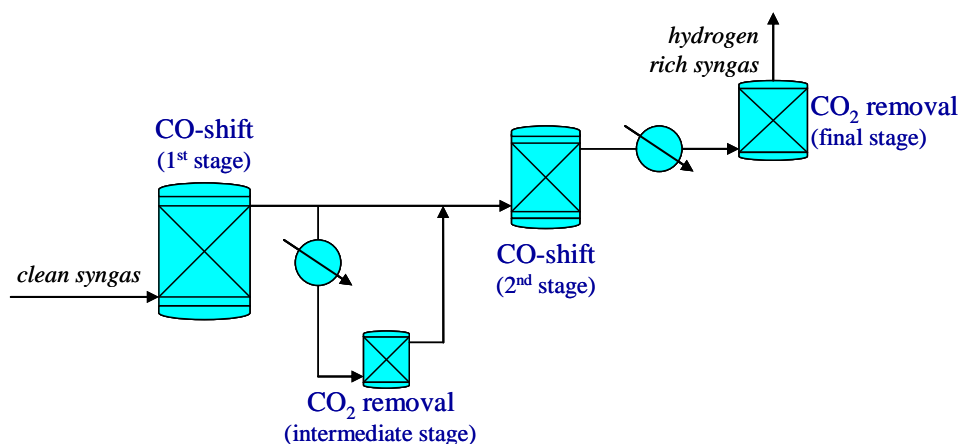


Figura 3. Schema di flusso del sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO<sub>2</sub>.

La separazione della CO<sub>2</sub> dal syngas avviene mediante assorbimento chimico con soluzione acquosa di ammine primarie. I reattori (Figura 4) sono realizzati in acciaio inossidabile (AISI 316L) e hanno forma cilindrica con diametro di 1 m e capacità di 444 dm<sup>3</sup>.



Figura 4. Reattori di assorbimento dell'anidride carbonica.

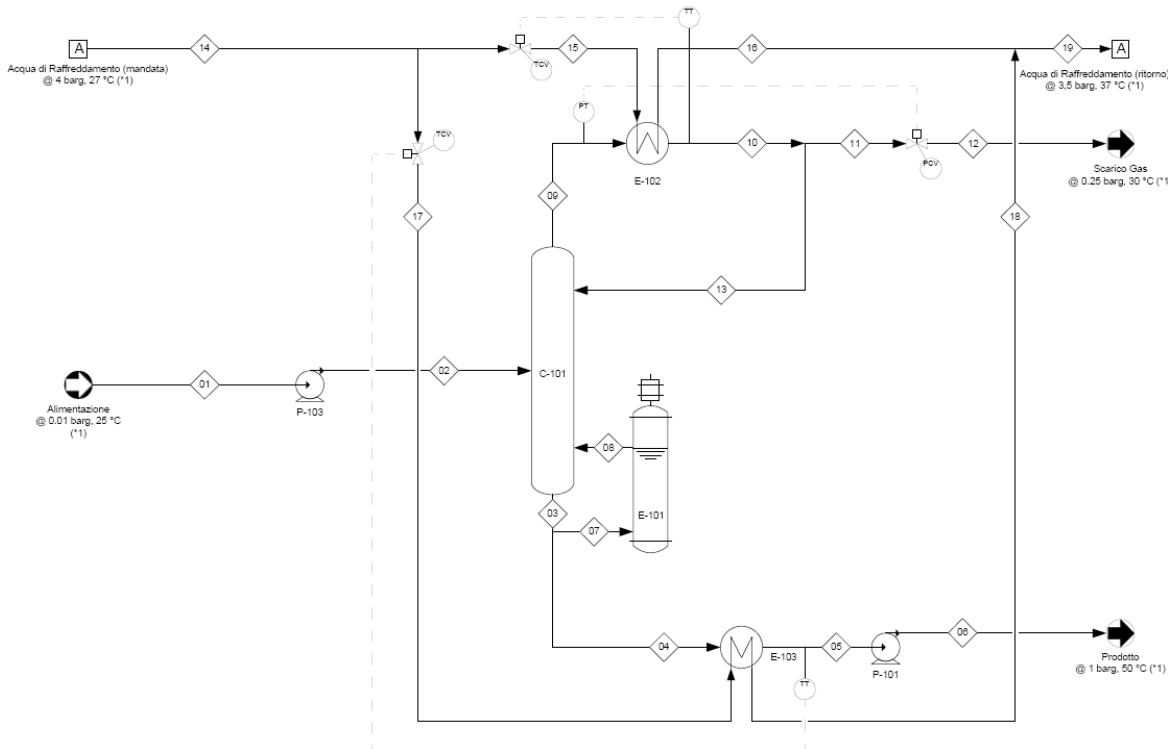
Il gas da trattare, alla temperatura di circa 30 °C, si disperde uniformemente nella fase liquida attraverso 40 diffusori ceramici di forma cilindrica collegati alle estremità di una serie di tubi di piccolo diametro. Al fine di avere un'elevata superficie di contatto gas-liquido i diffusori posseggono 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 CO<sub>2</sub> in fase gassosa viene assorbita dalla fase liquida. Infine il gas povero di CO<sub>2</sub> esce dalla testa del reattore per poi essere inviato alla sezione successiva. In esercizio i due reattori funzionano con un battente di liquido costante in modo da assicurare l'immersione completa dei diffusori nella fase liquida e garantire efficienze di assorbimento ottimali.

### 2.3 Sezione di rigenerazione del solvente di cattura

La rigenerazione dell'ammina consente di abbattere sia i costi relativi alle prove di separazione della CO<sub>2</sub>, 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 sia in continuo sia in batch le soluzioni amminiche provenienti dalle varie sezioni di abbattimento della CO<sub>2</sub>.  
L'unità è stata concepita per effettuare la rigenerazione di una soluzione di ammine carica di CO<sub>2</sub> tramite una colonna di stripping che utilizza, come desorbente, la soluzione da rigenerare. In Figura 5 si riporta lo schema semplificato del sistema di rigenerazione.



**Figura 5. Schema semplificato del sistema di rigenerazione delle ammine.**

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

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

Sul fondo della colonna è posizionato 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 CO<sub>2</sub> e vapor d'acqua, viene scaricato attraverso la valvola di controllo della pressione posta in testa alla colonna.

Il condensatore utilizza per il raffreddamento acqua demi la cui temperatura è pari a 25-30 °C e, durante il processo, subisce un incremento di temperatura pari a circa 10 °C. La colonna C-101 ed il drum D-101 sono

dotati di controlli di livello; un loop di controllo della temperatura comanda il riscaldatore elettrico E-101, mentre un loop di controllo della pressione gestisce la pressione di lavoro della colonna.

Durante la rigenerazione un importante parametro per valutare le prestazioni del processo è rappresentato dall'energia consumata per kg di CO<sub>2</sub> desorbita; al fine di misurare tale parametro sono stati posti due contatori elettrici per misurare rispettivamente:

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

I due contatori digitali misurano l'energia necessaria al sistema di rigenerazione e sono azzerabili ad ogni avviamento.

### 3 Modifiche realizzate in impianto

Al fine di ottimizzare il sistema di misurazione e controllo relativo alle sezioni di assorbimento e rigenerazione sono state inserite delle nuove strumentazioni e densimetri, al fine di effettuare misure on-line la densità dell'ammina saturo di CO<sub>2</sub> in uscita dalla sezione di assorbimento e dell'ammina rigenerata in uscita dalla sezione di rigenerazione. Di seguito è riportata un'immagine dei due densimetri.



Figura 6. Misuratori di densità di nuova installazione.

Come si nota dall'immagine il densimetro possiede un volume noto di calma dell'ammina su cui effettua la misura di densità che si può osservare sull'impianto in maniera diretta. La misura viene poi trasmessa in sala controllo con segnale 4-20 mA e registrata. I densimetri sono stati montati e la misura è stata verificata e tarata in sala controllo.

## 4 Test sperimentali di cattura della CO<sub>2</sub>

### 4.1 Definizione della campagna sperimentale

Nell'ambito del presente progetto di ricerca sono state eseguite complessivamente 4 prove sperimentali sull'impianto pilota di gassificazione e trattamento syngas (per 64 ore complessive, vedi Tabella 2) che hanno riguardato la cattura della CO<sub>2</sub> pre-combustione e la rigenerazione del solvente esausto; mentre è stato effettuato un solo test riguardante la cattura della CO<sub>2</sub> post-combustione, in cui i fumi sono stati

simulati mediante una miscela di gas da bombole di composizione 75 CO<sub>2</sub> e 85% N<sub>2</sub>. Per tale sperimentazione sono state utilizzate le seguenti sezioni di impianto:

- isola di gassificazione (gassificatore + scrubber);
- desolfatore a freddo (assorbimento chimico mediante soluzione acquosa di NaOH);
- sezione di desolfazione a caldo (adsorbimento chimico mediante sorbenti a base di ZnO);
- sezione di cattura CO<sub>2</sub>;
- sezione di rigenerazione del solvente;
- sistemi ausiliari;
- torcia.

Il gassificatore è stato esercito in co-gassificazione, alimentato con una miscela costituita da carbone Sulcis e biomassa (derivati da scarto di legno) in miscela 75-25 wt%, in maniera tale da assicurare una produzione di syngas il più possibile costante in termini di portata e composizione. La corrente gassosa, caratterizzata da alta concentrazione di composti dello zolfo in forma ridotta derivanti dall'utilizzo di carbone ad alto tenore di zolfo, è stata trattata in desolfazione mediante due sezioni in serie, uno ad assorbimento in solvente acquoso per una prima separazione grezza, ed uno ad adsorbimento su solidi, per una desolfazione spinta. Entrambe le sezioni operano una cattura mediante reazione chimica.

Le sezioni di assorbimento CO<sub>2</sub> e rigenerazione solvente esausto sono state esercite a ciclo chiuso. Come solvente è stata utilizzata una soluzione acquosa a base di MEA al 30%wt (5M).

**Tabella 2. Organizzazione dei test sperimentali.**

Data	Obiettivo principale	Sperimentazione (ore)
12 giugno	Cattura CO <sub>2</sub> su syngas da co-gassificazione carbone-biomassa e rigenerazione solvente	16
19 giugno	Cattura CO <sub>2</sub> su syngas da co-gassificazione carbone-biomassa e rigenerazione solvente	16
03 luglio	Cattura CO <sub>2</sub> su syngas da co-gassificazione carbone-biomassa e rigenerazione solvente	16
10 luglio	Cattura CO <sub>2</sub> su syngas da co-gassificazione carbone-biomassa e rigenerazione solvente	16
17 Aprile	Cattura CO <sub>2</sub> su mix gas da bombole 15% CO <sub>2</sub> 85% N <sub>2</sub> e rigenerazione solvente	12

#### 4.2 Obiettivo della sperimentazione

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

- valutazione dell'efficienza di abbattimento;
- valutazione delle prestazioni dei singoli componenti costituenti la sezione di cattura CO<sub>2</sub> e della sezione di rigenerazione del solvente esausto;
- valutazione delle prestazioni del processo complessivo assorbimento-rigenerazione.

#### 4.3 Procedure operative e parametri di esercizio

Di seguito si riportano le procedure operative e i parametri di esercizio adottati per l'esecuzione dei test sperimentali nelle sezioni di cattura e rigenerazione.

##### 4.3.1 Reattori di separazione CO<sub>2</sub>

Il syngas trattato in desolfazione viene inviato ai reattori RO001/2 attraverso il compressore CY001 (linea di generazione idrogeno). Il syngas viene insufflato nel solvente tramite diffusori con una sovrappressione di circa 300÷400 mbar.

I reattori sono attraversati in serie in sequenza RO002 e RO001 al fine di assicurare un'efficienza di separazione complessiva dell'ordine di 80÷85%. Il solvente in arrivo dalla sezione di rigenerazione è inviato al reattore RO001 tramite la pompa CF005 collegata al relativo polmone. Il solvente in uscita dal reattore RO001 viene inviato al serbatoio di pescaggio della pompa CF004, che rilancia al reattore RO002.

La portata di solvente ai reattori è tale da assicurare un rapporto L/G pari a circa 3,5÷4 kg/kg. Entrambi i reattori mantengono al loro interno un battente liquido pari a 350÷370 mm.

La portata proveniente dal RO002 viene convogliata ad un serbatoio e da qui inviata al sistema di rigenerazione.

Altri dettagli sui parametri di esercizio sono riportati in Tabella 3.



**Tabella 3. Sezione di cattura CO<sub>2</sub>: parametri di processo.**

<b>Parametri di processo del sistema di assorbimento CO<sub>2</sub></b>	
Portata di syngas	20 m <sup>3</sup> /h = 20 kg/h
Portata di solvente (soluzione acquosa di MEA 5M)	85 dm <sup>3</sup> /h = 85 kg/h
Temperatura del solvente	30 °C

#### 4.3.2 Unità di rigenerazione

L'unità di rigenerazione viene messa in funzione secondo le seguenti fasi:

- riempimento della colonna con la soluzione amminica da rigenerare, fino ad un livello iniziale di circa 155 mm;
- verifica e regolazione dei set-point dei principali parametri di processo (Tabella 4);
- aumento graduale della temperatura del ribollitore fino al valore di set-point;
- aumento graduale della pressione in colonna fino al valore di set-point;
- avvio delle pompe di carico e scarico dell'ammina (al trascorrere di un'ora dal raggiungimento di una temperatura di circa 100 °C nel ribollitore).

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

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

**Tabella 1. Sezione di rigenerazione ammine: parametri di set point.**

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 <sup>3</sup> /h
Set point pressione in colonna	800/850 mbar
Temperatura preriscaldamento soluzione	Min 40-max 70°C
Temperatura in ingresso al condensatore di testa	>100°C /max 120°C

#### 4.3.3 Campionamento e analisi

Le prese di campionamento utilizzate per il prelievo del syngas allo scopo dell'analisi in composizione tramite gascromatografia sono le seguenti:

DJ008: corrente in ingresso al sistema di cattura CO<sub>2</sub>;

DJ014: corrente in uscita al reattore RO002;

DJ011: corrente in uscita al reattore RO001.

Ogni 15 min viene prelevato un campione di soluzione esausta (proveniente dal processo di assorbimento), e un campione di soluzione rigenerata (proveniente dalla colonna di rigenerazione), su cui eseguire misure di densità. Sui campioni prelevati ad intervalli di tempo di 90 minuti, sono eseguite le analisi per la determinazione del caricamento.



## 5 Risultati dei test sperimentali

Nel presente capitolo vengono riportati i principali risultati dei test di separazione dell'anidride carbonica dal syngas generato dal gassificatore e da fumi di combustione e quelli della sezione di rigenerazione utilizzando come solvente monoetanolamina. Le sezioni di assorbimento e di desorbimento sono state esercitate a ciclo chiuso in continuo.

### 5.1.1 Risultati dei test sperimentali sulla separazione della CO<sub>2</sub> in post combustione

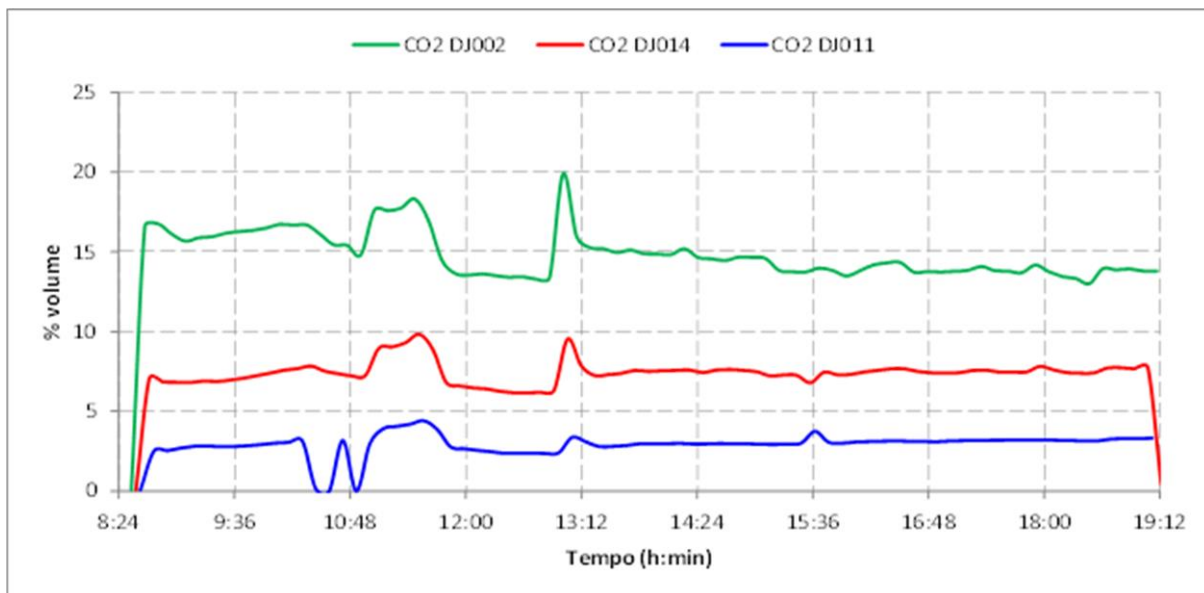
Come già descritto, sulla separazione della CO<sub>2</sub> in post combustione è stato effettuato un test sperimentale il 17/04/2013. Come sistema di assorbimento della CO<sub>2</sub> sono stati utilizzati entrambi i reattori a bolle della linea a caldo per effettuare tre cicli di assorbimento e desorbimento 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 CO<sub>2</sub> costante nel tempo per i vari cicli. Come gas è stato utilizzato un gas sintetico da bombole che simulasse i fumi di combustione con la seguente composizione molare 15% CO<sub>2</sub> e 85% N<sub>2</sub>.

#### Sezione di assorbimento

Le caratteristiche in termini di portate (di gas simulato e solvente) e concentrazioni della sezione di assorbimento nel corso del test sperimentale sono riportate in Tabella 5.

**Tabella 5 Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO<sub>2</sub>.**

Portata syngas a valle desolfatore a caldo	20 kg/h
Portata ammina sez.assorbimento	85 dm <sup>3</sup> /h
Portata ammina rigenerata	85 dm <sup>3</sup> /h
Concentrazione CO <sub>2</sub>	15% vol.
Concentrazione N <sub>2</sub>	85% vol.
Rapporto L/G	4



**Figura 7. Sezione di cattura CO<sub>2</sub>: concentrazione di CO<sub>2</sub>.**

Il grafico in Figura 7 riporta le concentrazioni volumetriche della CO<sub>2</sub> in ingresso al sistema 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<sub>solv</sub>/kg<sub>gas</sub>) è circa 4 per ogni ciclo. L'efficienza di abbattimento nei vari cicli si mantiene all'incirca costante a valori del 78-84% (sul sistema nella sua globalità) confermando i dati dei test della precedente annualità.

I valori pressoché costanti di concentrazione di CO<sub>2</sub> nella miscela in uscita dagli assorbitori e dell'efficienza di abbattimento nei tre cicli, mostra che non si è avuto alcun apparente decadimento delle prestazioni dell'ammina.

Nella Tabella 6 sono riportati i parametri principali relativi alle prestazioni globali della sezione di cattura.

**Tabella 6 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 <sub>2</sub> (% in vol.)	15%	15%	15%
<i>Prestazioni globali del processo di assorbimento</i>			
Portata di solvente assorbimento(dm <sup>3</sup> /h)	85	85	85
Portata di solvente desorbimento (dm <sup>3</sup> /h)	85	85	85
L/G (kg solvente/kg gas)	4	4	4
<b>Efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> al primo stadio</b>	54%	51%	47%
<b>Efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> al secondo stadio</b>	65%	61%	58%
<b>Efficienza totale di assorbimento della CO<sub>2</sub></b>	<b>84%</b>	<b>81%</b>	<b>78%</b>

**Sezione di rigenerazione**

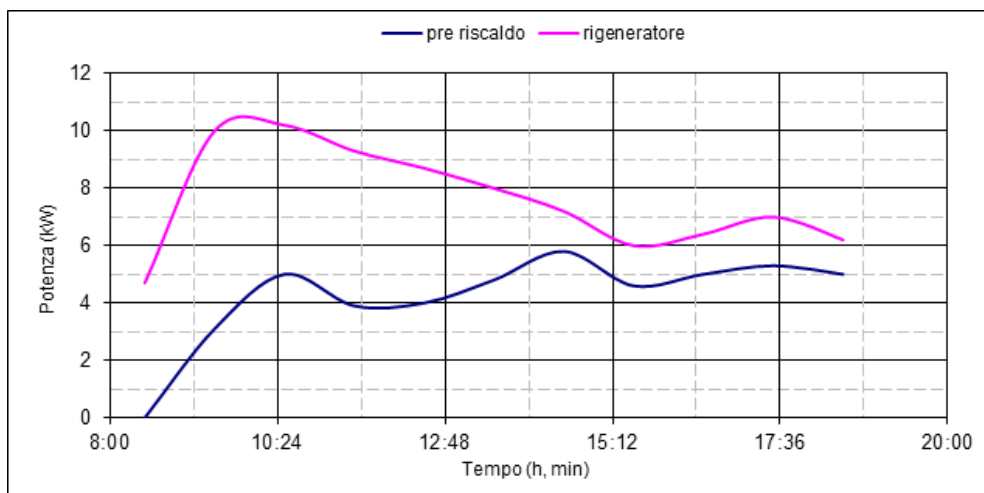
Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle seguenti condizioni:

**Tabella 7 Set-point dei principali parametri di processo**

Set point livello liquido in colonna	155 (mm)
Temperatura set-point ribollitore	120-122°
Temperatura preriscaldamento ammina	80 °C
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150 °C
Temperatura in ingresso al condensatore di testa	105-119 °C
Set point temperatura controllo prodotto	30 °C
Set point temperatura di sicurezza	90 °C
Set point temperatura controllo scarico gas	30 °C
Set point portata controllo alimentazione	85 dm <sup>3</sup> /h
Set point pressione in colonna	800 mbar

Durante la prova è stata monitorata la portata della corrente gassosa di CO<sub>2</sub> desorbita tramite un rotametro posto a valle della valvola di scarico CO<sub>2</sub>; tale portata è risultata pari a circa 1-2,0 Nm<sup>3</sup>/h. Vi è sottolineare che tale risultato potrebbe affetto da un errore importante di misurazione in quanto i valori desunti dai bilanci di materia sull'apparecchiatura, indicano una portata pari a circa 3-3,5 Nm<sup>3</sup>/h.

Tramite i contatori elettrici sono stati valutati i consumi globali di energia dovuti al ribollitore e al sistema di preriscaldamento delle ammine. È stata calcolata quindi la potenza media assorbita durante la sperimentazione di cui si riporta un andamento mostrato in figura.



**Figura 8. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di preriscaldamento delle ammine**

Nel test di riferimento si è evidenziata, rispetto ai test precedenti, una diminuzione del consumo elettrico del ribollitore elettrico della colonna di stripping (con un consumo elettrico medio di circa 7 kWe per la rigenerazione) a fronte di un aumento dei consumi del preriscaldamento del solvente (a circa 4 kWe): ciò è dovuto soprattutto ad un aumento della temperatura di preriscaldamento da 40 °C ad 80 °C.

Durante il test sono stati prelevati ogni 15 minuti i campioni:

- solvente a base di ammine uscente dal sistema, inteso come esausto (avendo superato due cicli di assorbimento),
- solvente uscente dal primo stadio di assorbimento, inteso come intermedio (avendo superato un unico ciclo di assorbimento);
- solvente 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 1060 g/cm<sup>3</sup> per il solvente esausto, 1045 g/cm<sup>3</sup> per il solvente rigenerato.

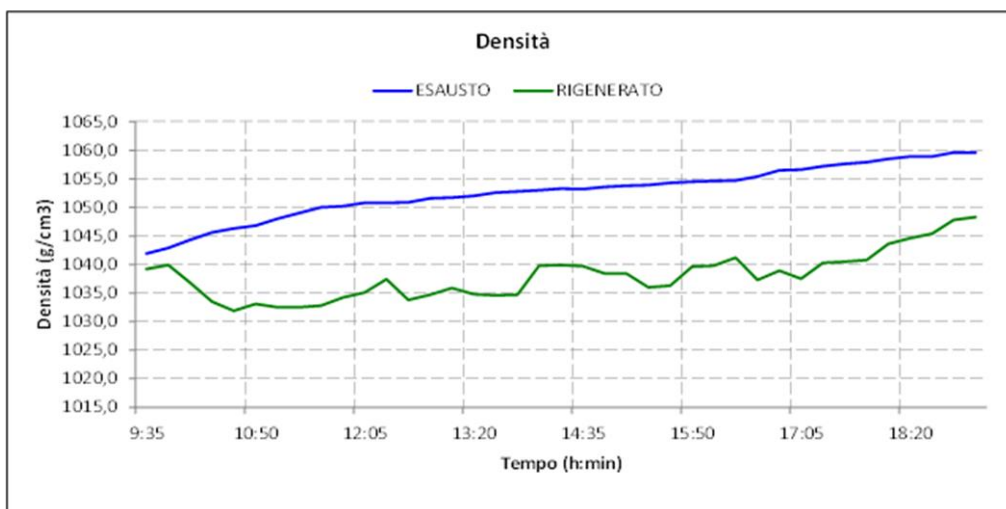


Figura 9 andamento della densità del solvente a base di ammine.

### 5.1.2 Risultati dei test sperimentali sulla separazione della CO<sub>2</sub> in pre combustione

Come già descritto, sulla separazione della CO<sub>2</sub> in pre-combustione sono stati effettuati quattro test sperimentali, nei quali è stato trattato il syngas prodotto dal gassificatore.

Nel corso del test effettuato il 12/06/2013, come sistema di assorbimento della CO<sub>2</sub> sono stati utilizzati entrambi i reattori a bolle della linea a caldo, 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 CO<sub>2</sub> costante nel tempo per i vari cicli.

#### **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 8.

Tabella 8 Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO<sub>2</sub>.

Portata syngas a valle desolfatore a caldo	20 kg/h
Portata ammina sez.assorbimento	85 dm <sup>3</sup> /h
Portata ammina rigenerata	85 dm <sup>3</sup> /h
Concentrazione CO <sub>2</sub>	8-12% vol.
Concentrazione N <sub>2</sub>	50-60% vol.
Rapporto L/G	4

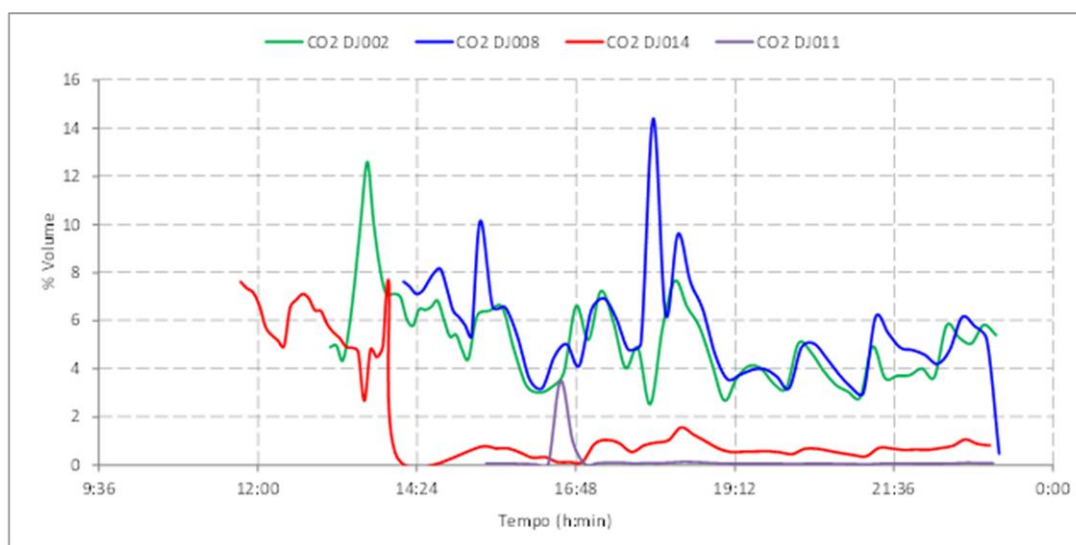


Figura 10. Sistema di assorbimento: concentrazione di CO<sub>2</sub>.

Il grafico di Figura 10 riporta le concentrazioni volumetriche della CO<sub>2</sub> 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<sub>soliv</sub>/kg<sub>gas</sub>) è circa 4 per ogni ciclo. L'efficienza di abbattimento nei vari cicli si mantiene all'incirca costante a valori del 98-99%.

Dalla costanza della concentrazione di CO<sub>2</sub> 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 9 Prestazioni globali del processo di assorbimento

	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
Durata (minuti)	180	180	180
<i>Caratteristiche della miscela gassosa</i>			
Portata massica (kg/h)	20	20	20
Concentrazione di CO <sub>2</sub> (% in vol.)	8/12%	8/12%	8/12%
<i>Prestazioni globali del processo di assorbimento</i>			
Portata di solvente assorbimento (dm <sup>3</sup> /h)	85	85	85
Portata di solvente desorbimento (dm <sup>3</sup> /h)	85	85	85
L/G (kg solvente/kg gas)	4	4	4
Efficienza di rimozione della CO <sub>2</sub> al primo stadio	90%	89%	86%
Efficienza di rimozione della CO <sub>2</sub> al secondo stadio	90%	89%	90%
Efficienza totale di assorbimento della CO <sub>2</sub>	99%	98,6%	98,7%

### Sezione di rigenerazione

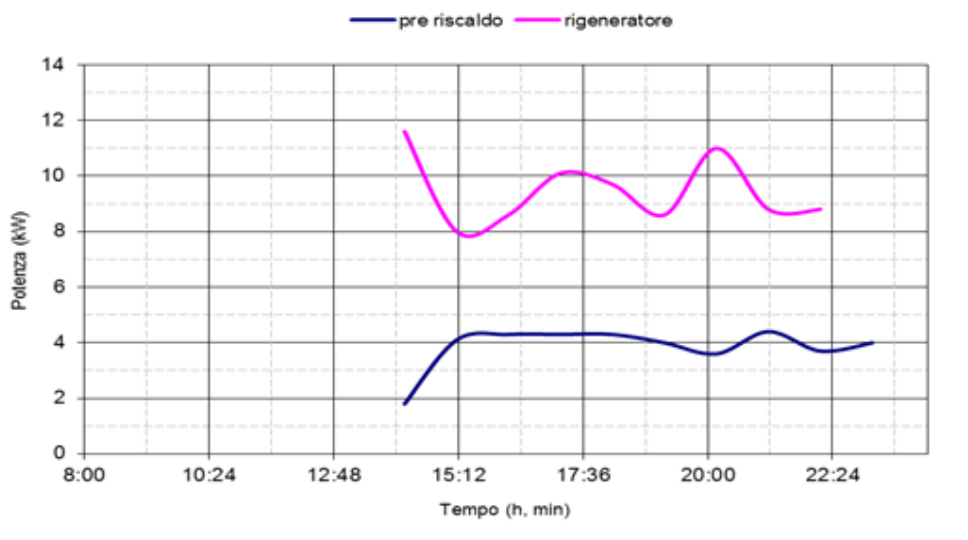
Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle condizioni di processo riportate nella Tabella 10:

Tabella 10 Set-point dei principali parametri di processo

Set point livello liquido in colonna	155 (mm)
Temperatura set-point ribollitore	120-122°
Temperatura preriscaldamento ammina	80°C
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150 °C
Temperatura in ingresso al condensatore di testa	105-119 °C
Set point temperatura controllo prodotto	30 °C
Set point temperatura di sicurezza	90 °C
Set point temperatura controllo scarico gas	30 °C
Set point portata controllo alimentazione	85 dm <sup>3</sup> /h
Set point pressione in colonna	800 mbar

Durante la prova è stata monitorata la portata della corrente gassosa di CO<sub>2</sub> desorbita (tramite un rotometro posto a valle della valvola di scarico CO<sub>2</sub> dall'impianto): tale portata è risultata pari a circa 1-2,0

Nm<sup>3</sup>/h. Vi è da notare come tale risultato risente di un errore importante di misura, infatti secondo stime di calcolo desunte dai bilanci di materia effettuati sulla CO<sub>2</sub>, la portata risulta pari a circa 3 Nm<sup>3</sup>/h. Tramite i contatori elettrici sono stati valutati i consumi globali di energia da parte del ribollitore della colonna di rigenerazione e dal sistema di preriscaldamento delle ammine; da questo è stata calcolata la potenza media assorbita durante la sperimentazione di cui si riporta l'andamento in Figura 11.



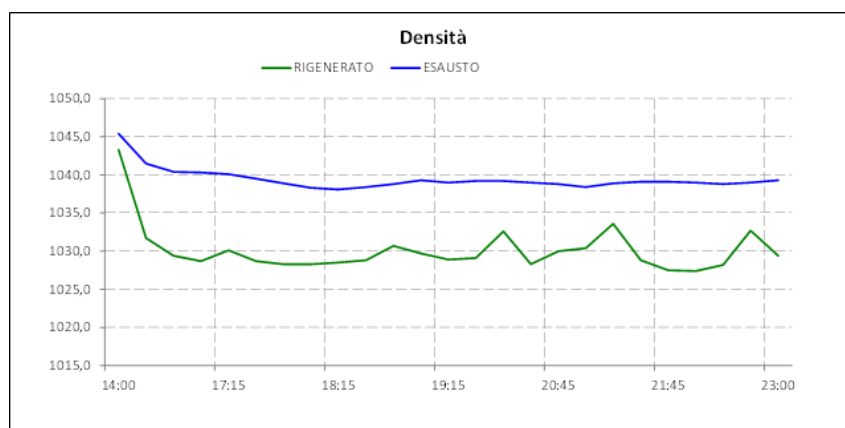
**Figura 11 Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre riscaldamento delle ammine**

Durante tale test sperimentale si è evidenziata (tale aspetto è stato rilevato anche nel test del 17/04/2014) una diminuzione del consumo elettrico del ribollitore elettrico della colonna di stripping (con un consumo elettrico medio di circa 8-9 kW per la rigenerazione) a fronte di un aumento dei consumi del preriscaldamento del solvente (a circa 4 kW); ciò è dovuto soprattutto ad un aumento della temperatura di preriscaldamento da 40 °C ad 80 °C.

Durante il test sono stati prelevati ogni 15 minuti i seguenti campioni:

- solvente a base di ammine uscente dal sistema, inteso come esausto (avendo superato due cicli di assorbimento);
- solvente uscente dal primo stadio di assorbimento, inteso come intermedio (avendo superato un unico ciclo di assorbimento);
- solvente 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 1040 g/cm<sup>3</sup> per il solvente esausto, 1030 g/cm<sup>3</sup> per il solvente rigenerato.



**Figura 12 andamento della densità del solvente a base di ammine.**

I test sperimentali, successivi al test del 12/06/2014, sono stati svolti mantenendo la medesima configurazione impiantistica e gli stessi parametri di processo di impostazione del primo test sperimentale. I dati sperimentali trovati confermano quelli raccolti nel test del 12/06/2014, l'unica eccezione è rappresentata dal test sperimentale eseguito il 19/06/2014 dove a causa di differenti problematiche non è stato possibile raccogliere dati significativi.

## 6 Analisi dei risultati sperimentali

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

### 6.1.1 Prestazioni del processo di separazione della CO<sub>2</sub>

Nella Tabella 11 sono stati riportati i dati sperimentali principali dei test riguardanti la separazione della CO<sub>2</sub> in post-combustione ed in pre-combustione. Da una comparazione dei dati delle due tipologie di test si nota che all'aumentare della concentrazione di CO<sub>2</sub> diminuisce l'efficienza di assorbimento (a parità degli altri parametri di processo: rapporto L/G, configurazione impiantistica, durata del ciclo di assorbimento/rigenerazione).

**Tabella 11. Riassunto delle prestazioni nella sezione di assorbimento.**

Test	17.04.2013	12.06.2013
	Test sperimentale post combustione	Test sperimentale pre combustione
Tipologia		
Portata miscela gassosa (kg/h)	20	20
Concentrazione iniziale di CO <sub>2</sub> (% in vol.)	15	8-12
Solvente	MEA	MEA
Portata ammina dm <sup>3</sup> /h	85	85
Rapporto medio L/G	4	4
Numero cicli	3	3
Durata di un ciclo (min)	180	180
Efficienza media rimozione al primo stadio	51%	86%
Efficienza media rimozione al secondo stadio	61%	90%
Efficienza media rimozione totale	81%	98,7%

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.

### 6.1.2 Prestazioni del processo di rigenerazione dei solventi

Dai dati riportati in Tabella 12 emerge che durante i test sperimentali condotti nell'ambito del presente progetto di ricerca, essendo stata aumentata la temperatura di preriscaldamento dell'ammina portandola dai 40 °C-50°C ad 80 °C, è fortemente diminuita l'energia consumata dal ribollitore di fondo della colonna di rigenerazione ed aumentata l'energia consumata dal riscaldatore elettrico deputato al preriscaldamento.



**Tabella 12 Riassunto delle prestazioni nella sezione di rigenerazione.**

Test	17.04.2014	12.06.2014
Portata CO <sub>2</sub> desorbita (Nm <sup>3</sup> /h)	1.5/2	1.5/2
Portata ammina (dm <sup>3</sup> /h)	85	85
Set point livello liquido in colonna (mm)	155	155
Temperatura di regolazione ribollitore (°C)	120-122	120-122
Potenza elettrica preriscaldamento (kW)	4	4
Potenza elettrica ribollitore (kW)	7	8
Temperatura preriscaldamento ammina (°C)	80	80
Set point pressione in colonna (mbar)	800	800
Solvente	MEA	MEA
Temperatura preriscaldamento ammina	80°C	80°C

### 6.1.3 Considerazioni sul consumo energetico specifico nel processo di rigenerazione del solvente

Di seguito si riporta in Tabella 13 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 13 Confronto tra le prestazioni riscontrate nelle prove di assorbimento.**

Test	17.04.2014	12.06.2014
	Test sperimentale post combustione	Test sperimentale pre combustione
Tipologia		
Potenza elettrica ribolliture (kW)	7	8
Portata CO <sub>2</sub> (kg/h)	3.5	3
Energia specifica consumata al ribolliture (kWh/kgCO <sub>2</sub> )	2	2.7

Dalla tabella emerge che il consumo energetico specifico per il desorbimento della CO<sub>2</sub> si discosta dal valore di letteratura (pari a circa 0,8-1 kWh/kgCO<sub>2</sub>) essendo pari a 2-2.7 kWh/kgCO<sub>2</sub>. La portata di CO<sub>2</sub> riportata in tabella è quella che deriva dai bilanci di materia relativi alla CO<sub>2</sub>, considerando quella misurata dal rotametro affetta da errore. Rispetto ai test sperimentali del precedente anno possiamo affermare che il consumo energetico specifico per kg di CO<sub>2</sub> desorbita è diminuito, anche se è aumentato il consumo energetico per preriscaldare l'ammina. A tal proposito va però specificato che negli impianti di taglia industriale tale energia viene recuperata dal calore presente nell'ammina rigenerata, che deve essere raffreddata dalla temperatura di rigenerazione 110-120 °C a 30 °C attraverso uno scambiatore rigenerativo e non un riscaldatore elettrico.

## 7 Conclusioni

La campagna sperimentale sul processo della cattura della CO<sub>2</sub> 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 ottimizzare le prestazioni dell'impianto in condizioni operative generalmente differenti da quelle testate nelle precedenti campagne sperimentali.

Particolare attenzione è rivolta all'unità di rigenerazione: si è ridotto il consumo elettrico del ribollitore migliorando la gestione e il controllo dello stesso. In particolare è stato testato ed ottimizzato il funzionamento del sistema di regolazione e controllo PID dell'inverter del ribollitore elettrico; inoltre è stata introdotta la misura on-line della densità dell'ammina rigenerata ed esausta.

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

1. Test con differenti solventi nei reattori a bolle;
2. Ulteriore ottimizzazione del sistema di gestione e controllo dell'unità di rigenerazione;
3. Aumento del numero dei cicli di assorbimento/rigenerazione.

## 8 Riferimenti bibliografici

1. G. Lozza, P. Chiesa (2007). Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> nelle centrali a combustibili fossili. Energia, vol. 3, 2007, pp. 62-80.
2. M. Vellini. La cattura della CO<sub>2</sub>: metodologie di separazione e prestazioni tecnico-economiche. Appunti di Sistemi Energetici Avanzati.
3. R. M. Davidson (2007). Post-combustion carbon capture from coal fired plants – solvent scrubbing. IEA Clean Coal Centre, Report CCC/125, July 2007
4. D. Chinn, D. Eimer, P. Hurst (2004). CO<sub>2</sub> Capture Project: Post Combustion “Best Integrated Technology” (BIT) Overview. Third National Conference on Carbon Capture and Sequestration, Alexandria.

## 9 Abbreviazioni ed acronimi

- WGS: Water-Gas Shift conversion
- PSA: Pressure Swing Adsorption)
- TSA: Temperature Swing Adsorption
- MEA: monoetanolamina
- CCS: Carbon Capture and Storage