



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

## Sperimentazione di sistemi di assorbimento dell'anidride carbonica

*A. Pettinau, C. Frau*



Report RdS/2010/13

## SPERIMENTAZIONE DI SISTEMI DI ASSORBIMENTO DELL'ANIDRIDE CARBONICA

Alberto Pettinau, Caterina Frau

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Tecnologie di gassificazione del carbone con cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

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

**PROGETTO DI RICERCA CERSE 2<sup>^</sup> ANNUALITA'**

**OR 3: PROGETTAZIONE E SPERIMENTAZIONE E OTTIMIZZAZIONE DI  
SISTEMI DI CATTURA DELLA ANIDRIDE CARBONICA E RIGENERAZIONE  
DEI SOLVENTI**

**RELAZIONE TECNICA**

**SPERIMENTAZIONE DI SISTEMI DI ASSORBIMENTO  
DELL'ANIDRIDE CARBONICA**

 <b>SOTACARBO</b>		<b>PROGETTO DI RICERCA CERSE 2</b>
<b>Rev.</b>	<b>Data</b>	Alberto Pettinau, Caterina Frau
	30.09.2010	

## **Premessa**

Il presente documento è riferito alle attività indicate nell'allegato tecnico all'Accordo di collaborazione tra ENEA e Sotacarbo "Tecnologie innovative che consentono la riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone".

In particolare, per il raggiungimento dell'obiettivo "OR3 – Studio e sperimentazione di processi di cattura della CO<sub>2</sub> con rigenerazione dei solventi", è prevista l'esecuzione di una serie di attività sperimentali per analizzare le prestazioni del processo di assorbimento, con solventi liquidi, dell'anidride carbonica contenuta nel syngas derivante dalla gassificazione del carbone. I test sperimentali sono stati eseguiti nell'impianto pilota della piattaforma Sotacarbo, utilizzando un processo di gassificazione in letto fisso up-draft.

Le attività descritte nel presente rapporto sono state realizzate sino al 30 settembre 2010. La rendicontazione economica di tali attività è contenuta nel documento economico relativo all'obiettivo OR3.

## Indice

<b>Premessa</b> .....	2
<b>1. Introduzione</b> .....	4
<b>2. Configurazione impiantistica</b> .....	5
2.1 Gassificazione e trattamento del syngas .....	5
2.2 Arricchimento e separazione dell'anidride carbonica nella linea a caldo .....	7
2.3 Separazione dell'anidride carbonica nella colonna a riempimento .....	9
2.4 Sistema di campionamento e analisi .....	10
<b>3. Obiettivi della sperimentazione</b> .....	12
<b>4. Organizzazione della campagna sperimentale</b> .....	13
4.1 Programmazione e obiettivi delle singole prove .....	13
4.2 Combustibile impiegato .....	15
4.3 Caratteristiche del syngas .....	15
<b>5. Prestazioni generali del processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> nella linea a caldo</b> .....	17
<b>6. Prestazioni generali del processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> nella colonna a riempimento</b> .....	19
<b>7. Prestazioni del processo al variare della composizione del solvente</b> .....	21
<b>8. Conclusioni</b> .....	24
<b>9. Riferimenti</b> .....	25

## Sperimentazione di sistemi di assorbimento della CO<sub>2</sub>

### 1. Introduzione

Nell'ambito delle attività di ricerca per lo sviluppo di un processo di gassificazione del carbone e trattamento del syngas per una produzione di idrogeno ed energia elettrica a emissioni estremamente ridotte di agenti inquinanti e di anidride carbonica, Sotacarbo ha recentemente sviluppato una piattaforma pilota (figura 1.1) comprendente due impianti di gassificazione in letto fisso up-draft (tecnologia Wellman-Galusha) e una linea per la depurazione e lo sfruttamento energetico del syngas.



*Figura 1.1. La piattaforma pilota Sotacarbo.*

In particolare, le sperimentazioni di cui è oggetto il presente documento sono state effettuate nell'impianto pilota della piattaforma.

## 2. Configurazione impiantistica

L'impianto pilota, oltre alla sezione di gassificazione, comprende due differenti linee di trattamento del syngas (descritte più nel dettaglio al capitolo 2 del presente documento), dedicate una alla produzione di energia elettrica e una al trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno.

### 2.1 GASSIFICAZIONE E TRATTAMENTO DEL SYNGAS

Con riferimento alla figura 2.1, il syngas è prodotto in un gassificatore pilota in letto fisso up-draft (di tecnologia Wellman-Galusha, opportunamente semplificata per adattarla alla taglia), descritto più dettagliatamente nel documento "Sperimentazione in continuo dei processi di gassificazione" (A. Pettinau, C. Frau, F. Ferrara, 2010), sviluppato nell'ambito del presente progetto di ricerca.

Il syngas prodotto viene successivamente inviato a una unità compatta che è composta da tre differenti colonne: una torre di lavaggio (scrubber) per il raffreddamento del syngas e la prima rimozione di polveri e tar; un primo stadio di desolforazione a freddo (necessario per il funzionamento con carboni ad alto tenore di zolfo), utilizzando una soluzione acquosa di soda; un precipitatore elettrostatico (ESP) per la rimozione delle polveri e del tar residui. A valle del precipitatore elettrostatico, nelle condizioni nominali di funzionamento, il syngas può essere inviato completamente al secondo stadio di desolforazione a freddo, utilizzando una miscela di soda e ipoclorito di sodio in soluzione acquosa e, successivamente, a un motore a combustione interna da circa 24 kW (elettrici) per la produzione di energia elettrica.

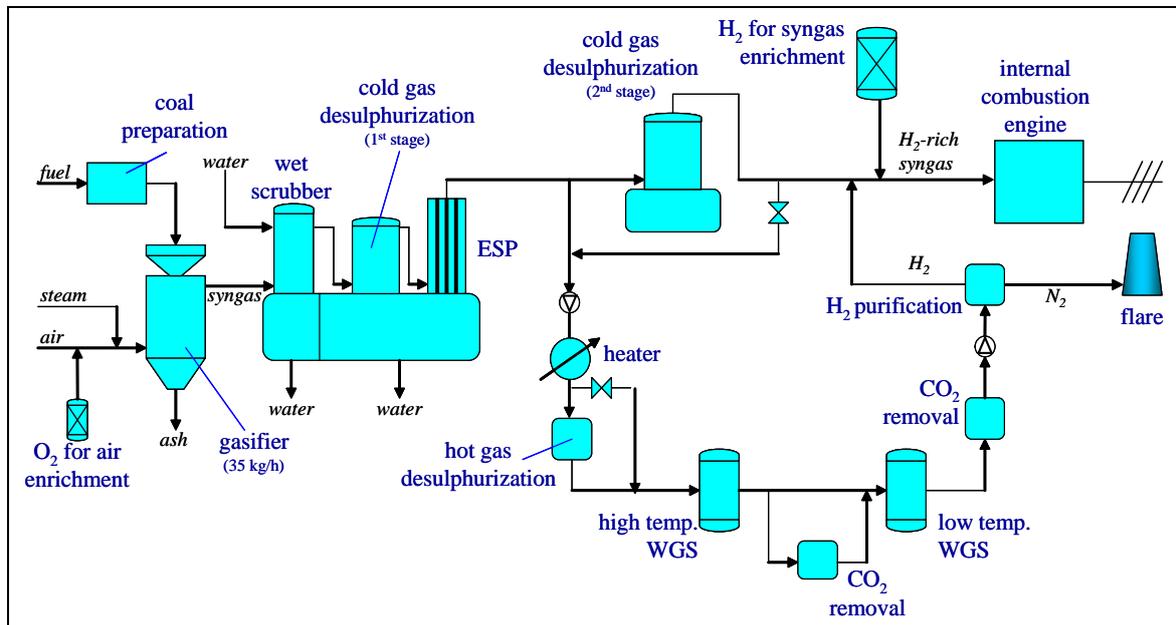


Figura 2.1. Schema di flusso semplificato dell'impianto pilota.

Una porzione del syngas prodotto, pari a circa 20-25 Nm<sup>3</sup>/h, può essere inviata, in alternativa, alla linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno. In tale linea il gas è riscaldato (fino a circa 350-400 °C) e inviato a un sistema di desolforazione a caldo, seguito da un sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO<sub>2</sub>, seguito dall'unità di purificazione dell'idrogeno. In particolare, l'unità di desolforazione a caldo comprende due reattori, in configurazione lead-leg, riempiti con un sorbente a base di ossido di zinco, che consentono una rimozione accurata (fino a 1 ppm) dei composti dello zolfo presenti nel syngas. L'unità di CO-shift e assorbimento della CO<sub>2</sub> consente l'arricchimento in idrogeno del syngas, idrogeno che viene successivamente purificato in una unità PSA (pressure swing adsorption) fino a una purezza dell'ordine del 97%, come è risultato dalla prima campagna sperimentale sull'impianto (Pettinau et al., 2009). Tale purezza, pur essendo significativamente inferiore all'attuale stato dell'arte della tecnologia PSA (Chiesa et al., 2005), è pienamente in linea con il possibile utilizzo dell'idrogeno prodotto per l'arricchimento del syngas da inviare al motore a combustione interna.

La taglia della linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno, sebbene sia molto inferiore rispetto alle taglie degli impianti commerciali, è stata assunta in quanto garantisce un buon compromesso tra i ridotti costi di sperimentazione e l'accuratezza dei risultati, utilizzabili per un futuro scale-up dell'impianto (Amorino et al., 2007).

Una descrizione più dettagliata delle singole sezioni impiantistiche per la produzione di idrogeno ed energia elettrica è presentata nel documento “Sperimentazione di processi di gassificazione con produzione di energia elettrica e idrogeno” (A. Pettinau, C. Frau, F. Ferrara, 2010), sviluppato nell’ambito del presente progetto di ricerca.

## 2.2 ARRICCHIMENTO E SEPARAZIONE DELL’ANIDRIDE CARBONICA NELLA LINEA A CALDO

Il syngas proveniente dalla sezione di desolforazione a caldo (circa 20-25 Nm<sup>3</sup>/h, con un contenuto di composti solforati generalmente inferiore ai 10 ppm) è inviato a un sistema integrato di CO-shift e assorbimento dell’anidride carbonica.

Con riferimento alla figura 2.2, a valle del primo stadio di CO-shift, una parte del syngas (circa il 50%, nelle condizioni di progetto) viene refrigerato e inviato allo stadio intermedio di assorbimento della CO<sub>2</sub>, al fine di ridurre la concentrazione di anidride carbonica in ingresso al secondo stadio di CO-shift, spostando l’equilibrio verso i prodotti della reazione. Il syngas proveniente dal secondo stadio di CO-shift viene invece inviato per intero al secondo stadio di assorbimento della CO<sub>2</sub> (Amorino et al., 2007).

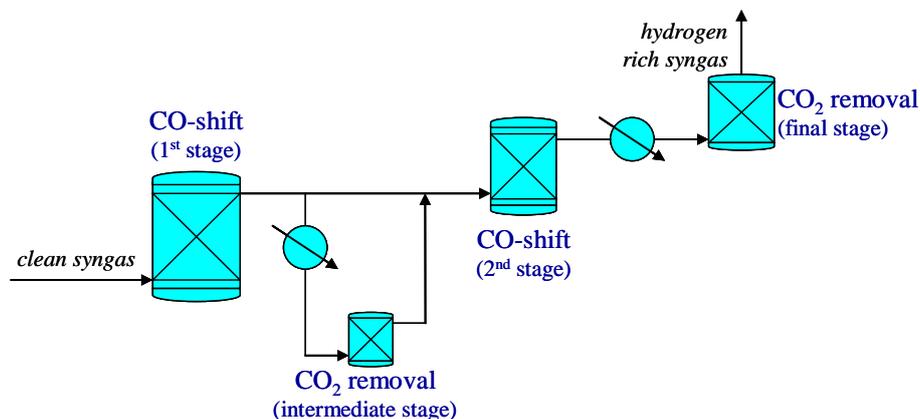


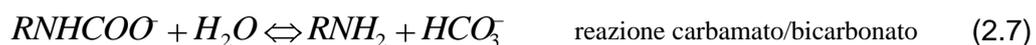
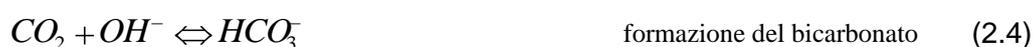
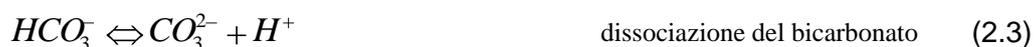
Figura 2.2. Schema di flusso del sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO<sub>2</sub>.

La separazione della CO<sub>2</sub> dal syngas è basata su un processo di assorbimento chimico mediante una soluzione acquosa di monoetanolamina (MEA), che ha luogo in due identici reattori avanzati a membrana idrofoba polimerica (figura 2.3) alla temperatura di circa 30 °C.



Figura 2.3. Reattori di assorbimento dell'anidride carbonica.

In particolare, il gas viene immesso nel reattore attraverso 40 diffusori ceramici di forma cilindrica, mentre la soluzione solvente viene pompata nel reattore, nel quale entra in contatto con la fase gassosa, dando luogo al processo di assorbimento dell'anidride carbonica secondo il seguente meccanismo (Hikita et al., 1977; Dang et al., 2001; Edali et al., 2007; Kim et al., 2009):



in cui R (nelle reazioni 2.5, 2.6 e 2.7) rappresenta il gruppo  $CH_2-CH_2OH$ . Il gas che fuoriesce dal reattore attraversa una membrana idrofoba polimerica, che opera una separazione spinta del liquido dal gas, e viene inviato alle apparecchiature poste a valle (Ferrara et al., 2009).

Su tali reattori sono state effettuate delle importanti modifiche al fine di migliorare l'efficienza del processo; nello specifico è stato modificato il posizionamento della pompa dosatrice della MEA e del relativo misuratore di portata dello stadio finale, è stata realizzata una linea indipendente di alimentazione della MEA al primo reattore inserendo una pompa dosatrice e sono state effettuate delle modifiche ai diffusori di entrambi i reattori. Per una descrizione più dettagliata si rimanda al documento “Migliorie dell'impianto pilota e inserimento della nuova strumentazione” (Caboni, 2010).

Nell'intento di concentrare l'attenzione sul comportamento del processo di assorbimento dell'anidride carbonica, la sperimentazione è stata effettuata utilizzando il solo stadio finale del sistema integrato di CO-shift e assorbimento dell'anidride carbonica.

### 2.3 SEPARAZIONE DELL'ANIDRIDE CARBONICA NELLA COLONNA A RIEMPIMENTO

La separazione della CO<sub>2</sub> può essere inoltre condotta nella colonna a riempimento progettata come secondo stadio di desolforazione a freddo (figura 2.4). Questa colonna è realizzata in polipropilene con diametro pari a 0.6 m e altezza del letto pari a 1.1 m. La colonna è dimensionata per trattare l'intera portata di gas prodotto nel sistema di gassificazione. In questo stadio il syngas entra in contatto, in controcorrente, con un liquido solvente, normalmente costituito da una miscela di soda (NaOH, al 40% in volume) e ipoclorito di sodio (NaOCl, al 13% in volume) in soluzione acquosa. La soluzione di lavaggio è costantemente ricircolata ed irrorata il riempimento realizzato con anellini in polipropilene Eco-Form da 1 pollice con disposizione “random”. In questa sezione si ottiene la rimozione dell'H<sub>2</sub>S fino a concentrazioni dell'ordine di poche decine di ppm.

Nel corso delle prove oggetto del presente documento è stato principalmente utilizzato come solvente una soluzione acquosa di MEA 5M. In queste condizioni operative si ha un simultaneo assorbimento dell'H<sub>2</sub>S e della CO<sub>2</sub> secondo le reazioni (Godini et al., 2008):



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



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

E' stata inoltre effettuata una prova con una soluzione al 28% wt di metildietanolamina (MDEA) e al 2% wt di piperazina (PZ), in cui la piperazina agisce come promotore per la MDEA (Bishnoi et al., 2002 a).

#### *2.4 SISTEMA DI CAMPIONAMENTO E ANALISI*

A supporto delle sperimentazioni, la piattaforma sperimentale è dotata di una serie di strumenti che consentono di monitorare, in modo continuo, i principali parametri in gioco, e principalmente le pressioni, le temperature e le portate dei componenti nelle varie sezioni d'impianto.

La composizione del syngas è misurata mediante un gas cromatografo portatile (figura 2.4), che raccoglie il gas proveniente dai vari punti di campionamento posti a monte e a valle di ciascuna delle sezioni principali dell'impianto. In particolare, il gas cromatografo fornisce una misura, ogni tre minuti circa, della composizione del syngas nelle specie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  and  $\text{C}_3\text{H}_8$  (Ferrara et al., 2009 b)



*Figura 2.4. Gas cromatografo portatile per la misura della composizione del syngas.*

Al termine della prova i campioni di solvente vengono sottoposti a misure di pH e di caricamento. In particolare il caricamento della soluzione viene valutato secondo una metodica analitica proposta da SINTEF (Trondheim, Norvegia) che prevede il trattamento del campione con cloruro di bario che porta alla precipitazione del carbonato di bario, e la successiva titolazione con acido cloridrico e idrossido di sodio.

### **3. Obiettivi della sperimentazione**

Nel presente paragrafo sono elencati, in maniera sintetica, i principali obiettivi della campagna sperimentale relativi alla valutazione delle prestazioni dei processi di assorbimento dell'anidride carbonica.

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

- valutazione delle prestazioni del sistema di assorbimento, sia nel sistema di rimozione della CO<sub>2</sub> presente nella linea a caldo che nella colonna a riempimento presente nella linea a freddo, al variare dei principali parametri operativi;
- valutazione delle prestazioni del sistema al variare della composizione della soluzione solvente;
- analisi del processo di assorbimento fino alla saturazione della soluzione solvente;
- valutazione del caricamento della soluzione solvente;
- ottimizzazione del processo.

## 4. Organizzazione della campagna sperimentale

La campagna sperimentale è stata organizzata a partire dagli obiettivi da perseguire per i vari obiettivi realizzativi del progetto 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.

### 4.1 PROGRAMMAZIONE E OBIETTIVI DELLE SINGOLE PROVE

Relativamente allo studio del processo di assorbimento dell'anidride carbonica, è stata programmata una serie di prove, due delle quali di tipo preliminare, effettuate al fine di mettere a punto il sistema. Le successive sono state pianificate per testare il processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> sia nel sistema di assorbimento presente nella linea a caldo, che nella colonna a riempimento (progettata come secondo stadio di desolforazione a freddo) e di valutare l'effetto della composizione della soluzione solvente sul processo di assorbimento.

Al 30 settembre 2010 sono state effettuate 12 prove sperimentali, due prove preliminari per la verifica della funzionalità dei sistemi, sei prove sul reattore di assorbimento della CO<sub>2</sub>, presente nella linea a caldo e quattro prove di assorbimento della CO<sub>2</sub> nella colonna a riempimento.

In particolare, la tabella 4.1 riporta una sintesi schematica delle prove sperimentali effettuate (relativamente all'assorbimento dell'anidride carbonica), con l'indicazione dei principali obiettivi di ciascuna prova 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) e purificazione dell'idrogeno (HSP, *hydrogen separation*).

Data	Obiettivo principale	Sezioni d'impianto interessate					
		GSF	ESP	CGD	ICE	HGT	HSP
25/03/10*	Gassificazione, sep. CO <sub>2</sub> (MEA 5M) e produzione H <sub>2</sub> (Preliminare: messa a punto del sistema)	X	-	-	-	X	X
01/04/10*	Gassificazione e ass. CO <sub>2</sub> su II CGD con MEA 5 M (Preliminare: messa a punto del sistema)	X	-	X	X	-	-
18/05/10	Gassificazione e ass. CO <sub>2</sub> su II CGD con MEA 5 M	X	-	X	-	-	-
27/05/10	Gassificazione e ass. CO <sub>2</sub> su II CGD con MEA 5 M	X	-	X	-	-	-
17/06/10*	Gassificazione, desolf. con MDEA 3M e ass. CO <sub>2</sub> su II CGD con MEA 5 M	X	-	X	-	-	-
24/06/10	Gassificazione, sep. CO <sub>2</sub> (MEA 5M) e produzione H <sub>2</sub>	X	-	-	-	X	X
01/07/10	Gassificazione, sep. CO <sub>2</sub> (MEA 5M) e produzione H <sub>2</sub>	X	-	-	-	X	X
07/07/10	Gassificazione, sep. CO <sub>2</sub> (MEA 3M) e produzione H <sub>2</sub>	X	-	-	-	X	X
15/07/10	Gassificazione, sep. CO <sub>2</sub> (MEA 3M) e produzione H <sub>2</sub>	X	-	-	-	X	X
20/07/10	Gassificazione, sep. CO <sub>2</sub> (MEA 5M) e produzione H <sub>2</sub>	X	-	-	-	X	X
26/07/10	Gassificazione, sep. CO <sub>2</sub> (MEA 5M) e produzione H <sub>2</sub>	X	-	-	-	X	X
14/09/10	Gassificazione e ass. CO <sub>2</sub> su II CGD con MDEA/PZ	X	-	X	-	-	-

(\*) Prove rendicontate nell'ambito di differenti obiettivi realizzativi, ma i cui dati sono stati ugualmente impiegati per le valutazioni sul processo di assorbimento dell'anidride carbonica.

*Tabella 4.1. Organizzazione dei test sperimentali.*

#### 4.2 COMBUSTIBILE IMPIEGATO

I test sperimentali sulla piattaforma pilota sono stati tutti eseguiti con carbone sudafricano, le cui principali caratteristiche, valutate presso i laboratori Sotacarbo, sono riportate nella tabella 4.2.

<i>Analisi immediata (in massa)</i>	
Carbonio fisso	72.58 %
Umidità	3.64 %
Volatili	8.81 %
Ceneri	14.97 %
<i>Analisi elementare (in massa)</i>	
Carbonio totale	75.56 %
Idrogeno	3.86 %
Azoto	1.40 %
Zolfo	0.57 %
Umidità	3.64 %
Ceneri	14.97 %
<i>Potere calorifico</i>	
Potere calorifico superiore	28.10 MJ/kg
Potere calorifico inferiore	27.18 MJ/kg

*Tabella 4.2. Caratterizzazione del carbone sudafricano.*

Per una descrizione più dettagliata delle analisi effettuate e delle metodologie impiegate, si rimanda al documento “Sperimentazione in continuo dei processi di gassificazione” (Pettinau, Frau, Ferrara, 2010) sviluppato nel corso del presente progetto di ricerca.

#### 4.3 CARATTERISTICHE DEL SYNGAS

Le caratteristiche del syngas in ingresso ai sistemi di assorbimento sono fortemente variabili a seconda dei numerosi parametri in gioco nell’intero processo. La tabella 4.3 riporta, in sintesi, una composizione “standard” del syngas grezzo proveniente dal processo di gassificazione.

<i>Specie chimica</i>	<i>% in volume</i>	<i>% in massa</i>
CO	18.07%	20.69%
CO <sub>2</sub>	9.47%	17.03%
H <sub>2</sub>	18.89%	1.56%
N <sub>2</sub>	51.28%	58.71%
CH <sub>4</sub>	1.51%	0.99%
H <sub>2</sub> S	0.03%	0.04%
COS	0.01%	0.02%
O <sub>2</sub>	0.74%	0.96%

*Tabella 4.3. Composizione “standard” del syngas grezzo.*

Con il termine “standard” si è voluto caratterizzare la situazione in cui il gassificatore ha operato in condizioni ottimali (in termini di efficienza e qualità del syngas) con carbone Sudafricano, mediate in un intervallo temporale sufficientemente ampio entro i quali i parametri operativi hanno potuto essere ritenuti pressoché costanti. Per una descrizione più dettagliata delle condizioni “standard”, si rimanda al documento “Sperimentazione in continuo dei processi di gassificazione” (Pettinau, Frau, Ferrara, 2010) sviluppato nel corso del presente progetto di ricerca.

Il syngas in ingresso al reattore di assorbimento dell’anidride carbonica deriva dal processo di gassificazione del carbone sudafricano e dai successivi trattamenti di lavaggio, desolforazione e CO-shift. Tale syngas, nelle condizioni di funzionamento ottimali, viene desolforato e trattato nel processo di CO-shift, con una efficienza di conversione del CO pari circa al 98.5%. Attualmente, a causa di alcuni problemi legati alle prestazioni dei catalizzatori del processo di CO-shift, l’efficienza di conversione risulta inferiore al valore ottimale e la concentrazione di anidride carbonica in ingresso al reattore di rimozione della CO<sub>2</sub> risulta pari a circa il 10.0-11.0 % vol.

Il syngas in ingresso ai sistemi di pulizia e trattamento a freddo del syngas deriva dal processo di gassificazione del carbone sudafricano. Nello specifico, il syngas prodotto dal gassificatore viene inviato ad uno scrubber per il raffreddamento del syngas e la prima rimozione di polveri e tar; e successivamente ad un primo stadio di desolforazione a freddo che normalmente utilizza una soluzione acquosa di soda. Durante le prove oggetto del presente documento, il primo stadio di desolforazione è stato impiegato con pH non superiore a 10.0 per non alterare significativamente la concentrazione di CO<sub>2</sub> presente nel syngas. La concentrazione di anidride carbonica in ingresso alla colonna a riempimento risulta pari a circa il 10.0 -11.5 % vol.

## 5. Prestazioni generali del processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> nella linea a caldo

Durante la prima prova preliminare di assorbimento della CO<sub>2</sub> effettuata nel corso del presente progetto di ricerca, finalizzata come detto alla verifica della funzionalità delle apparecchiature, è stata utilizzata una soluzione di MEA 5M non fresca, caratterizzata da un pH pari a circa 10.2-10.3 e da un caricamento iniziale pari a 0.240 mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>MEA</sub>. In tali condizioni è stato possibile separare dal syngas circa il 50.0% della CO<sub>2</sub> contenuta (partendo da una concentrazione iniziale di CO<sub>2</sub> dell'ordine del 10% vol.), contro una separazione dell'80.0-85.0% circa ottenuta nel corso delle precedenti campagne sperimentali (Ferrara et al., 2009 a). Tale differenza di prestazioni è connessa al differente pH della soluzione solvente impiegata (e quindi al differente caricamento iniziale della soluzione). Si riporta al tal proposito (figura 2.5) la variazione di concentrazione delle specie presenti nella soluzione di MEA 5M a 30 °C al variare del caricamento della soluzione ottenute mediante un modello di equilibrio liquido-vapore (Ferrara et al., 2009 a). Raggiunto il caricamento di 0.5 mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>MEA</sub>, l'efficienza del processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> si riduce drasticamente [Dang et al., 2001].

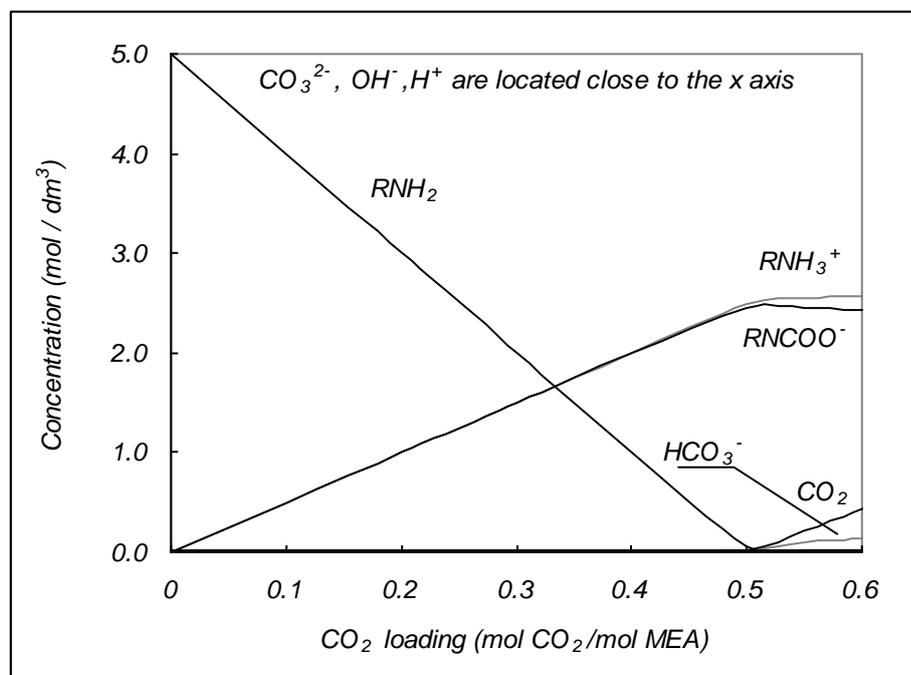


Figura 2.5. Concentrazione delle specie chimiche presenti nella soluzione di MEA 5M a 30 °C al variare del caricamento della soluzione.

Al termine della prova, durata complessivamente otto ore, la MEA presentava un pH pari a 8.94-8.96 ed un caricamento medio pari a 0.302 moli<sub>CO<sub>2</sub></sub>/moli<sub>MEA</sub>. Il decadimento dell'efficienza, riscontrato durante la prova, può essere legato anche alla minore concentrazione iniziale di CO<sub>2</sub> (10% vol. contro 24.7% vol.) dovuta alle condizioni operative dei processi a monte.

Dopo aver realizzato le modifiche sui reattori di assorbimento della CO<sub>2</sub> sono state effettuate sei prove sperimentali, quattro delle quali sono state condotte con MEA 5M e le restanti due prove utilizzando MEA 3M. Come riportato in precedenza, nelle presenti prove, l'attenzione è stata posta sullo studio delle performance del secondo reattore di assorbimento presente nel sistema integrato di CO-shift e rimozione CO<sub>2</sub>. Tale reattore è stato testato per un totale di circa 55 ore di funzionamento utilizzando soluzioni fresche. La corrente gassosa in ingresso al reattore risultava pari a circa 20-25 Nm<sup>3</sup>/h con concentrazione di CO<sub>2</sub> pari a circa il 10.0-11.0 % vol., mentre la soluzione solvente è stata alimentata dal fondo del reattore, da un distributore di liquido, con portata pari a circa 250-260 dm<sup>3</sup>/h. L'hold-up di liquido nel reattore è pari a 272 dm<sup>3</sup>. Nelle attuali condizioni di funzionamento l'apparecchiatura è in grado di fornire un'efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> pari al 98.5-99.0%.

## 6. Prestazioni generali del processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> nella colonna a riempimento

Al fine di valutare le prestazioni del sistema di assorbimento della CO<sub>2</sub> nella colonna a riempimento della linea a freddo sono stati effettuati quattro test sperimentali utilizzando MEA 5M ed una prova utilizzando una soluzione al 30% wt di MDEA (28% wt) e PZ (2% wt) come solventi, per un totale di circa 36 ore complessive di sperimentazione del sistema di assorbimento.

Nel corso del test preliminare, il secondo stadio di desolfurazione a freddo è stato esercito con una soluzione acquosa di MEA già parzialmente utilizzata in test precedenti, semplicemente al fine di verificare le portate in gioco e la funzionalità del sistema.

Durante la prova successiva, nel secondo stadio di desolfurazione a freddo, esercito con MEA 5M fresca, il solvente è stato ricircolato senza reintegro con portata pari a 44.5 dm<sup>3</sup>/min, al fine di poter definire la curva di saturazione e valutare l'efficienza di assorbimento dell'anidride carbonica al variare del pH della soluzione solvente. A tal proposito si riporta un grafico in cui sono indicati l'efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> in funzione del tempo di prova e del pH della soluzione solvente.

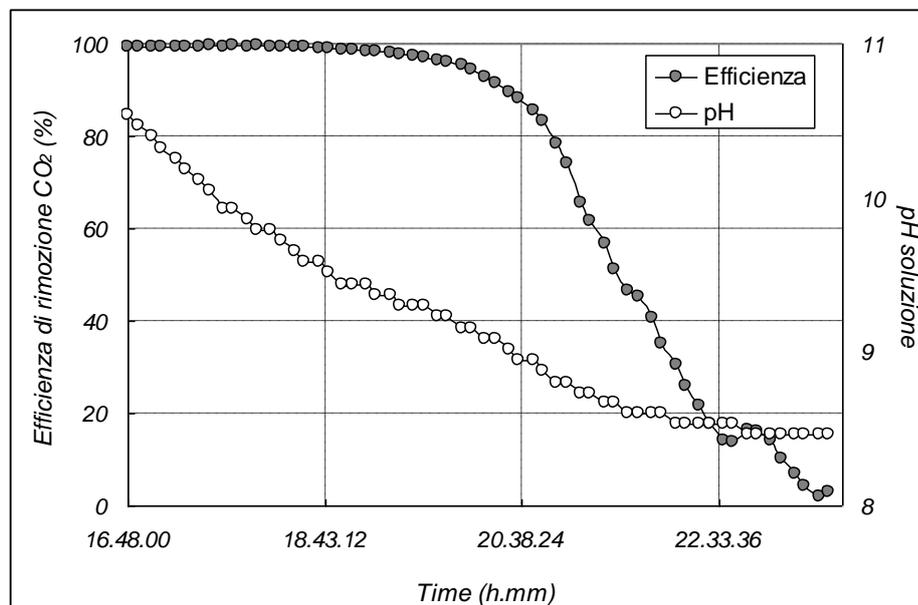


Figura 7.1. Efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> in funzione del tempo di prova e del pH della soluzione solvente (MEA 5M).

Durante tale prova la concentrazione di CO<sub>2</sub> in ingresso risultava mediamente pari al 10 % vol. con portata media di syngas pari a 25 Nm<sup>3</sup>/h. Come si può notare dal grafico, in tali condizioni operative, l'efficienza del processo scende al di sotto del 99.0 % non appena il pH della soluzione solvente scende al di sotto di 9.5.

Nella prova successiva è stata condotta un'indagine volta a valutare l'efficienza di assorbimento dell'anidride carbonica a pH costante (regolato mediante il reintegro di soluzione fresca) e al variare della portata di ricircolo del solvente. Nello specifico, la portata di ricircolo è stata variata tra 6.5 e 44.5 dm<sup>3</sup>/min. Mantenendo il pH della soluzione a circa 9.5 è stato possibile ottenere un'efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> pari a 98.5-99.0% con portata di ricircolo pari a circa 20-22 dm<sup>3</sup>/min. Durante tale prova la concentrazione di CO<sub>2</sub> ingresso risultava pari a circa 11.4 % vol con portata media di syngas pari a 25 Nm<sup>3</sup>/h..

Un ulteriore test sperimentale ha dimostrato che mantenendo il pH della soluzione solvente a valori pari a circa 10.0 è possibile ottenere un'efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> piuttosto alta anche se la concentrazione di CO<sub>2</sub> diminuisce. La concentrazione di CO<sub>2</sub> in questa prova risultava particolarmente bassa poiché il primo stadio di desolforazione è stato esercito con MDEA 3M. Nel corso della prova, in cui la colonna ha operato in condizioni pressoché costanti per circa sei ore, la concentrazione di CO<sub>2</sub> in ingresso risultava pari a circa il 6% vol con portata media di syngas pari a 18.5 Nm<sup>3</sup>/h. Utilizzando una portata di ricircolo pari a 18.5-18.7 dm<sup>3</sup>/min è stato possibile ottenere un'efficienza di rimozione pari a 98.5-99.0%.

Come riportato in precedenza, l'ultima prova sperimentale è stata condotta utilizzando come solvente una soluzione di MDEA/PZ i cui risultati sono discussi nel paragrafo successivo.

## 7. Prestazioni del processo al variare della composizione del solvente

I principali solventi amminici, utilizzati per l'assorbimento chimico rigenerativo della CO<sub>2</sub>, sono la monoetanolammina (MEA), la dietanolammina (DEA), la diisopropanolammina (DIPA), la N-metildietanolammina (MDEA), e la 2-amino-2-metil-1-propanolo (AMP). Tra queste, quella a cui si fa più spesso riferimento, è la MEA in soluzione acquosa al 30% (Lozza et al., 2007, Aaron, et al., 2005). La MEA presenta infatti ottime performance nei confronti dell'assorbimento della CO<sub>2</sub> in termini di velocità di assorbimento ed è caratterizzata da un basso costo. Tuttavia, all'aumentare della concentrazione, diventano sempre più importanti i problemi legati ai fenomeni di corrosione ed essa richiede inoltre ingenti quantità di calore per essere rigenerata pari a circa 3-4 MJ/kg CO<sub>2</sub> (Lozza et al., 2007, Bolea et al., 2009, Lee et al., 2009, Tobiesen et al., 2006). La MDEA può essere rigenerata più facilmente, presenta inoltre una capacità di caricamento della soluzione più alta (1 mole<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mole<sub>MDEA</sub> contro 0.5 mole<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mole<sub>MEA</sub>) ed è meno corrosiva della MEA. Tuttavia la MDEA, essendo un'ammina terziaria, non è in grado di reagire direttamente con la CO<sub>2</sub> poiché manca del legame N-H necessario per la formazione degli ioni carbamati. Si è quindi sviluppato un crescente interesse all'utilizzo di miscele di ammine osservando che l'uso di ammine di diverso tipo in miscela può portare ad un significativo miglioramento della capacità e del tasso di assorbimento, e anche un grande risparmio in termini di costi di rigenerazione. In particolare, si è sviluppato un forte interesse per l'utilizzo di soluzioni di MDEA attivata con piperazina (PZ). In tali soluzioni la velocità di assorbimento migliora notevolmente, poiché la piperazina agisce come promotore per la MDEA, formando rapidamente carbamati con la CO<sub>2</sub> (Bishnoi et al., 2002 a; Closmann et al., 2009; Idem et al., 2009). Il processo di assorbimento dell'anidride carbonica nella soluzione MDEA/PZ ha luogo secondo il seguente meccanismo (Bishnoi et al., 2002 b):





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

Per valutare gli effetti, sul processo di assorbimento dell'anidride carbonica, delle differenti composizioni della soluzione solvente, sono state effettuate prove con MEA in diverse concentrazioni e una prova con una soluzione di MDEA/PZ. Per quanto riguarda le prove realizzate utilizzando soluzioni di MEA in differente concentrazione, da un punto di vista cinetico, l'aumento della concentrazione porta ad un aumento della velocità di reazione perché aumenta la MEA attiva disponibile in soluzione, tuttavia all'aumentare della concentrazione diventano sempre più importanti i possibili fenomeni di corrosione. Come riportato nel paragrafo precedente, la maggior parte delle prove sono state condotte utilizzando MEA 5M. Con questo solvente è stato possibile ottenere, nel reattore presente nella linea a caldo, un'efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> media pari al 99.0 % trattando una portata di syngas pari a 24-25 Nm<sup>3</sup>/h con una concentrazione iniziale di CO<sub>2</sub> pari a circa il 10.1 % vol. Utilizzando come solvente MEA 3M è stato possibile ottenere un'efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> media pari a 98.5% trattando una portata di syngas pari a 24-25 Nm<sup>3</sup>/h con una concentrazione di CO<sub>2</sub> pari a circa il 10.4 % vol. In entrambi i casi è stata utilizzata una portata di solvente pari a 250-260 dm<sup>3</sup>/h. Va sottolineato tuttavia che la concentrazione della soluzione di MEA influenza il processo dipendentemente dalle condizioni operative e dal tipo di reattore utilizzato. Sono quindi necessarie ulteriori indagini volte a comprendere il comportamento delle due soluzioni in differenti condizioni operative.

Inoltre, nella colonna a riempimento della linea a freddo, oltre ai test eseguiti con MEA 5M è stata effettuata una prova con una soluzione al 30% wt di metildietanolammina (28% wt) e piperazina (2% wt). Anche su tale sistema è stato possibile ottenere un'efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> pari a 98.5-99.0% utilizzando MEA 5M. Tale efficienza è stata ottenuta mantenendo il pH della soluzione a circa 9.5 e utilizzando una portata di ricircolo pari a circa 20-22 dm<sup>3</sup>/min. La portata media di syngas in ingresso alla colonna a riempimento, negli intervalli considerati,

risultava pari a circa 25 Nm<sup>3</sup>/h con una concentrazione di CO<sub>2</sub> pari a circa 11.4 % vol.

La soluzione MDEA/PZ ha fornito un'efficienza di rimozione media pari all'85.0% (con punte del 95.0%) utilizzando una portata di ricircolo pari a circa 20 dm<sup>3</sup>/min. Questo risultato è stato ottenuto mantenendo il pH della soluzione a circa 9.5-9.7 e trattando una portata media di syngas pari a 30-31 Nm<sup>3</sup>/h con una concentrazione di CO<sub>2</sub> media pari a 8.9 % vol. Le condizioni di prova nell'utilizzo di questi solventi non sono direttamente confrontabili e ulteriori prove sono necessarie per verificare i risultati ottenuti e per ottimizzare il processo. Tuttavia la soluzione di MDEA/PZ sembra essere un promettente solvente per il processo di assorbimento della CO<sub>2</sub>.

## 8. Conclusioni

I test di assorbimento della CO<sub>2</sub> finora effettuati, sia nel sistema di assorbimento della linea a caldo che nella colonna a riempimento presente nella linea a freddo, hanno consentito di effettuare preliminari considerazioni sulle prestazioni del processo.

In particolare le modifiche apportate sui reattori di assorbimento presenti nella linea a caldo hanno consentito di ottenere un notevole miglioramento dell'efficienza di rimozione. L'efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub>, ottenuta con soluzioni di MEA, è aumentata dall'80.0-85.0% al 98.5-99.0%.

La MEA 5M ha fornito efficienza di rimozione pari a 98.5-99.0% anche nella colonna a riempimento presente nella linea a freddo. Una prova preliminare effettuata su questo sistema, con una soluzione di MDEA/PZ, ha fornito incoraggianti risultati.

Ulteriori prove sono necessarie per ottimizzare il processo sia in termini di portate che di composizione della soluzione solvente.

## 9. Riferimenti

- D. Aaron, C. Tsouris (2005). *Separation of CO<sub>2</sub> from flue gas: a review*. Separation Science and Technologies 40 (2005) 321-348.
- C. Amorino, A. Pettinau, F. Larceri (2007). *The Sotacarbo coal gasification pilot plant for hydrogen production and CO<sub>2</sub> removal*. Proceedings of the 24<sup>th</sup> International Pittsburgh Coal Conference, Johannesburg, South Africa, September 10-14, 2007.
- S. Bishnoi, G.T. Rochelle (2002 a). *Absorption of carbon dioxide in aqueous piperazine/methyldiethanolamine*. A.I.Ch.E. Journal 48 (2002), 2788-2799.
- S. Bishnoi, G.T. Rochelle (2002 b). *Thermodynamics of piperazine/methyldiethanolamine/water/carbon dioxide*. Industrial and Engineering Chemistry Research 41 (2002) 604–612.
- I. Bolea, T. Sampasertparnich, R. Idem, P. Tontiwachwuthikul, D. deMontigny, P. Usabharatana (2009) *Reduction of the Energy Penalty of a Coal-Fired Power Plant by using a Novel Solvent together with an Improved CO<sub>2</sub> Capture Process for Post-Combustion Capture and Compression*. Proceedings of 12<sup>th</sup> Meeting of the International Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Network, Canada, 29<sup>th</sup> Sept – 1<sup>st</sup> Oct, 2009.
- P. Chiesa, S. Consonni, T. Kreutz, R. Williams (2005). *Co-production of hydrogen, electricity and CO<sub>2</sub> from coal with commercially ready technology. Part A: Performance and emissions*. International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 747-767.
- F. Closmann, T. Nguyen, G.T. Rochelle (2009). *MDEA/Piperazine as a solvent for CO<sub>2</sub> capture*. Energy Procedia 1 (2009) 1351–1357.
- H. Dang, G.T. Rochelle (2001). *CO<sub>2</sub> absorption rate and solubility in monoethanolamine/piperazine/water*. Proceedings of the 1<sup>st</sup> National Conference on Carbon Sequestration, Washington, USA, May 14-17, 2001.
- M. Edali, A. Aboudheir, R. Idem (2007). *Kinetics of carbon dioxide absorption into mixed aqueous solutions of MDEA and MEA using laminar jet apparatus and numerically solved absorption-rate/kinetic model*. Proceedings of the COMSOL Conference, Boston, USA, October 5, 2007.
- F. Ferrara, G. Calì, C. Frau, A. Pettinau (2009 a). *Experimental and numerical assessment of the CO<sub>2</sub> absorption process in the Sotacarbo pilot platform*. Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Conference on Sustainable Fossil Fuels for Future Energy, Roma, Italy, July 6-10, 2009.
- F. Ferrara, A. Orsini, G. Calì, A. Pettinau (2009 b). *Coal gasification in the Sotacarbo coal-to-hydrogen experimental plant*. Proceedings of the International Conference HYPOTHESIS VIII, Lisboa, Portugal, April 1-3, 2009.
- H.R. Godini, D. Mowla (2008). *Selectivity study of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> absorption from gaseous mixture by MEA in packed beds*. Chemical Engineering Research and Design 86 (2008) 401-409.
- H. Hikita, S. Asai, H. Ishikawa, M. Honda (1977). *The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method*. Chemical Engineering Journal 13 (1977) 7–12.
- R. Idem, M. Edali, A. Aboudheir (2009). *Kinetics, modeling, and simulation of the experimental kinetics data of carbon dioxide absorption into mixed aqueous solutions of MDEA and PZ using laminar jet apparatus with a numerically solved absorption-rate/kinetic model*. Energy Procedia 1 (2009) 1343–1350.

- I. Kim, E. T. Hessen, T. Haug-Warberg, H. F. Svendsen (2009). *Enthalpies of absorption of CO<sub>2</sub> in aqueous alkanolamine solutions from e-NRTL Model*. Energy Procedia 1 (2009) 829–835.
- J.H. Lee, J.H. Kim, K.R. Jang, I.Y. Lee, J. G. Shim (2009). *Development of Amine Absorbents for Post-Combustion Capture*. Proceedings of 12<sup>th</sup> Meeting of the International Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Network, Canada, 29<sup>th</sup> Sept – 1<sup>st</sup> Oct , 2009.
- G. Lozza, P. Chiesa (2007). *Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> nelle centrali a combustibili fossili*. Energia 3 (2007) 84-102.
- A. Pettinau, C. Amorino, F. Ferrara (2009). *Coal gasification experimental plant for a CO<sub>2</sub>-free hydrogen production*. Proceedings of the 26<sup>th</sup> international Pittsburgh coal conference, Pittsburgh, USA, September 20-23, 2009.
- F. A. Tobiesen, H. F. Svendsen (2006) *Study of a Modified Amine-Based Regeneration Unit*. Industrial & Engineering Chemistry Research 45 (2006) 2489–2496.