



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Progettazione dell'unità di rigenerazione termica del solvente a base amminica

G. Calì, A. Pettinau



Report RdS/2010/14

PROGETTAZIONE DELL'UNITA' DI RIGENERAZIONE TERMICA DEL SOLVENTE A BASE
AMMINICA

Gabriele Calì, Alberto Pettinau

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 CO₂

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

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

PROGETTO DI RICERCA CERSE 2[^] ANNUALITA'

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

RELAZIONE TECNICA

**PROGETTAZIONE DELL'UNITA' DI RIGENERAZIONE
TERMICA DEL SOLVENTE A BASE AMMINICA**

 SOTACARBO		PROGETTO DI RICERCA CERSE 2
Rev.	Data	Gabriele Calì, Alberto Pettinau
	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 – progettazione e sperimentazione e di sistemi di cattura CO₂ e rigenerazione solventi" è prevista progettazione di massima di un sistema di rigenerazione termica del solvente a base amminica. Il presente documento è relativo alla progettazione di tale unità.

La rendicontazione economica di tali attività è contenuta nel documento economico relativo all'obiettivo OR3.

Alla stesura del presente documento ha partecipato tutto il personale dell'area tecnica.

Indice

Premessa	2
1. Introduzione	4
2. Definizione del sistema e integrazione con l'impianto esistente	7
2.1 Configurazione attuale	7
2.2 configurazione integrata	10
3. Bilanci di materia e energia	13
3.1 Bilanci di Materia per il primo reattore di separazione della CO ₂	13
3.2 Bilanci di Materia per il secondo assorbitore della CO ₂	15
3.3 Ipotesi per il dimensionamento della colonna di rigenerazione del solvente	18
3.4 Bilancio di entalpia al ribollitore della colonna di rigenerazione del solvente	18
4. Dimensionamento di massima della colonna di rigenerazione	20
4.1 Dimensionamento di massima della colonna	20
4.2 Consumi	21
5. Valutazione economica	23
6. Riferimenti	24

Progettazione di massima dell'unità di rigenerazione termica del solvente per la separazione della CO₂

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 nella sezione di gassificazione dell'impianto pilota della piattaforma.

Tale impianto, oltre alla sezione di gassificazione, comprende due differenti linee di trattamento del syngas, dedicate una alla produzione di energia elettrica e una al trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno.

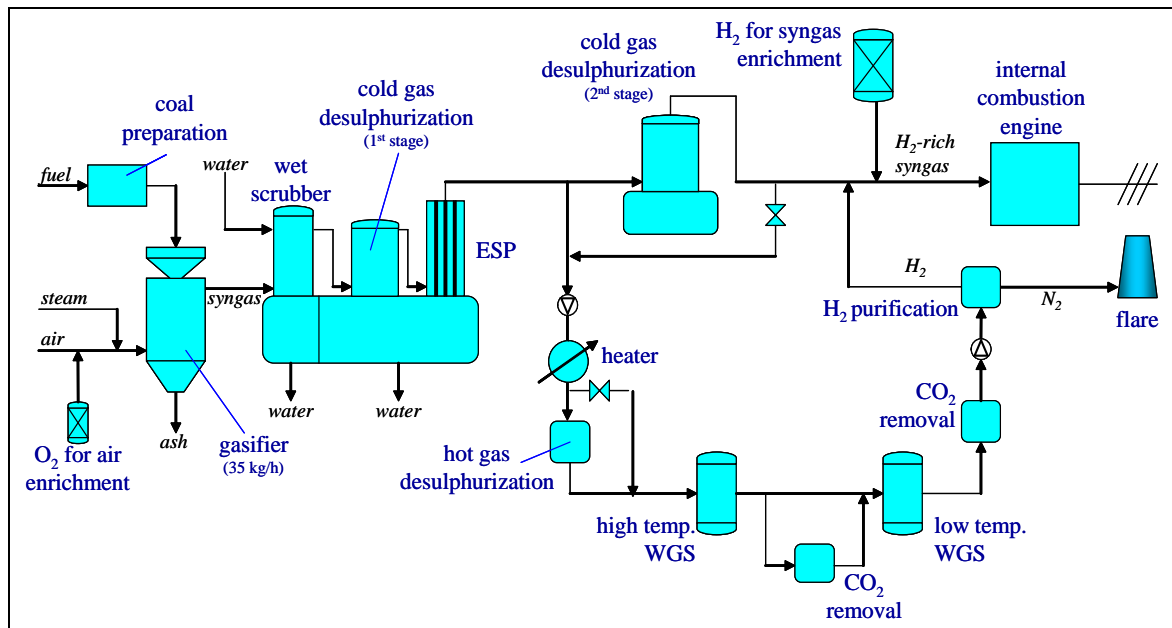


Figura 1.2. Schema di flusso semplificato dell'impianto pilota.

In particolare, con riferimento alla figura 1.2, il syngas proveniente dal gassificatore viene 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 desolfurazione 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 desolfurazione 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.

Una porzione del syngas prodotto, pari a circa 20 Nm³/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 desolfurazione a caldo, seguito da un sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO₂, seguito dall'unità di purificazione dell'idrogeno. In particolare, l'unità di desolfurazione 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 CO₂ (quest'ultimo effettuato mediante una soluzione acquosa di monoetanolammina in un reattore a bolle) 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).

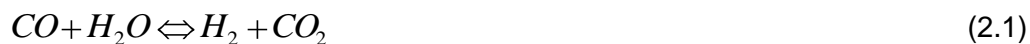
Il presente documento è relativo alla progettazione di massima dell'unità di rigenerazione termica del solvente utilizzato nel processo di assorbimento dell'anidride carbonica, che consentirebbe un utilizzo sia in continuo che in modalità batch del sistema. In particolare, l'unità di rigenerazione è stata concepita per rigenerare diversi solventi e in particolare la monoetanolammina (MEA) in diverse concentrazioni.

2. Definizione del sistema e integrazione con l'impianto esistente

L'unità di rigenerazione termica della soluzione solvente ha la funzione di rigenerare i solventi a base di ammine utilizzati nelle sezioni di assorbimento della CO₂ dell'impianto pilota della piattaforma Sotacarbo.

2.1 CONFIGURAZIONE ATTUALE

Nella configurazione attuale, il syngas proveniente dalla sezione di desolfurazione a caldo viene inviato alla sezione di Water Gas Shift (WGS), nella quale monossido di carbonio e vapore reagiscono per formare anidride carbonica e idrogeno, secondo la reazione seguente:



L'anidride carbonica viene assorbita dalla MEA nelle unità di separazione della CO₂. In particolare il sistema integrato di CO-shift e separazione dell'anidride carbonica della piattaforma Sotacarbo è attualmente costituito dai seguenti componenti principali:

1. reattore di water gas shift ad alta temperatura (HTWGS);
2. assorbitore intermedio della CO₂;
3. reattore di water gas shift a bassa temperatura (LTWGS);
4. assorbitore finale della CO₂.

Lo schema di flusso di detto sistema è riportato in figura 2.1.

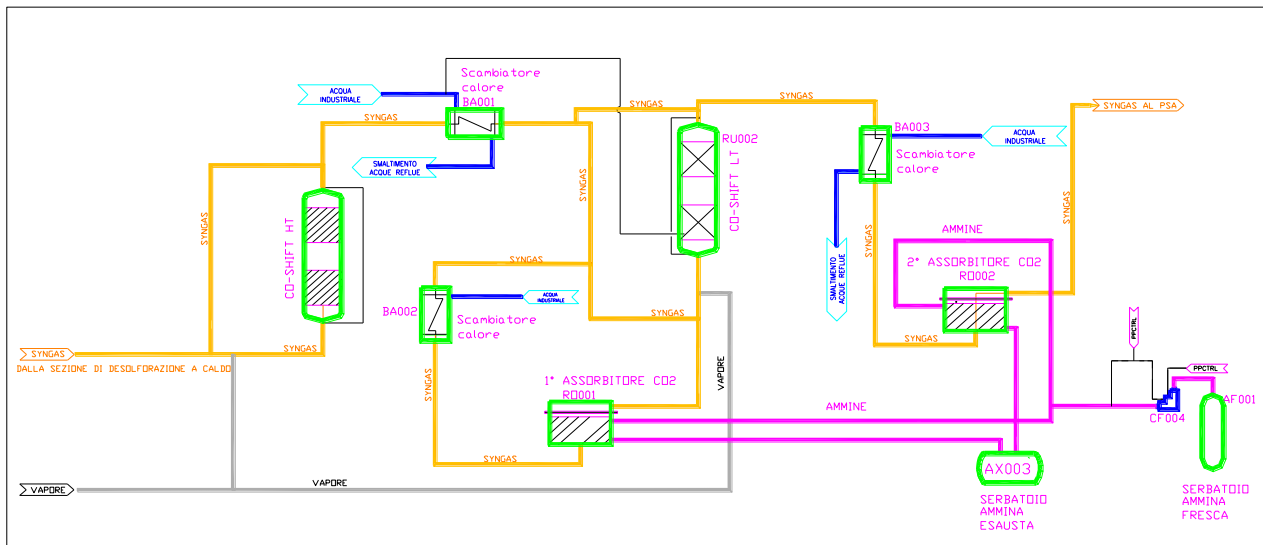


Figura 2.1. Schema di flusso della configurazione attuale.

La sezione di water gas shift ad alta temperatura è costituita da un reattore catalitico a letto fisso operante a 350–400 °C. Il syngas che esce da tale reattore ha, rispetto alle condizioni di ingresso, un maggiore tenore di CO₂ ed un minore tenore di CO.

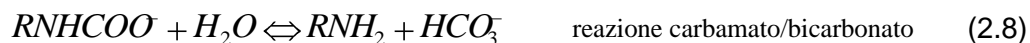
Esso viene raffreddato in uno scambiatore di calore e, dopo tale raffreddamento, una parte del syngas (circa il 50%, nelle condizioni di funzionamento nominali) viene spillata e ulteriormente raffreddata in un ulteriore refrigeratore sino a circa 35 °C, per poi venire alimentata ad un primo assorbitore di separazione di CO₂. In questo, il syngas viene fatto gorgogliare in una soluzione acquosa di un solvente organico (soluzione acquosa di monoetanolamina, MEA) tale da consentire una separazione pari all'85-90% della CO₂ contenuta nella corrente gassosa e un suo assorbimento in fase liquida. La soluzione esausta è inviata al serbatoio di raccolta, mentre il gas uscente viene miscelato alla restante parte del syngas proveniente dal primo scambiatore di calore, al fine di portare la miscela a una temperatura finale di circa 250 °C. Successivamente il syngas viene inviato al reattore di water gas shift di bassa temperatura, operante a circa 250 °C.

Il syngas in uscita dal reattore di water gas shift di bassa temperatura, dopo essere stato raffreddato in uno scambiatore di calore sino a circa 30 °C, viene alimentato al secondo assorbitore di CO₂, del tutto uguale al primo. In questo separatore viene però trattata l'intera corrente gassosa raggiungendo un'efficienza di separazione di CO₂ pari all'85-90%.

I due assorbitori utilizzati per la separazione della CO₂ sono del tipo a bolle, di forma cilindrica e caratterizzati da un diametro interno di 1 m e una capacità di 444 dm³. Il gas viene

disperso uniformemente nella fase liquida attraverso 40 diffusori e il solvente viene inviato, tramite una pompa, nella parte bassa del reattore. La separazione della CO₂ dal syngas avviene facendo gorgogliare questo ultimo nella soluzione solvente 5 molare di MEA.

Il meccanismo della reazione della CO₂ con l'ammina primaria sono rappresentati dalle seguenti reazioni (Hikita et al., 1977; Dang e Rochelle, 2001; Edali et al., 2007; Kim et al., 2009):



in cui R (nelle reazioni 2.6, 2.7 e 2.8) rappresenta il gruppo CH₂-CH₂OH.

Nella figura 2.2 è riportata una schematizzazione dell'assorbitore della CO₂ con indicazione dei flussi in ingresso e in uscita dallo stesso (Ferrara et al., 2009).

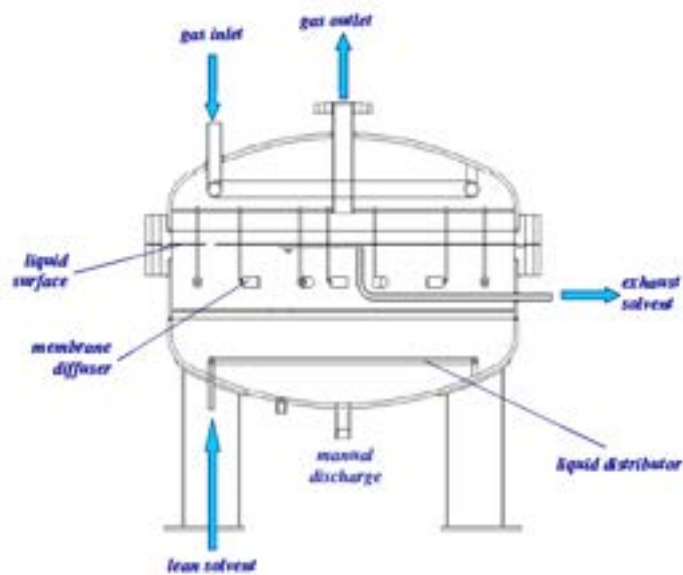


Figura 2.2. Schema reattore di separazione CO₂.

2.2 CONFIGURAZIONE INTEGRATA

Poiché l'attuale sistema (come sopra descritto) non è dotato della sezione di rigenerazione del solvente, il suo impiego sperimentale risulta limitato anche in conseguenza degli elevati costi per l'acquisto e soprattutto per lo smaltimento del solvente stesso.

A tal fine è stata valutata la possibilità di integrare tale sistema con l'inserimento di un'unità di rigenerazione termica del solvente che garantirebbe il funzionamento in continuo degli assorbitori e permetterebbe di testare i cicli di assorbimento/rigenerazione del solvente.

Il sistema integrato potrebbe inoltre consentire di testare entrambi gli assorbitori, secondo la configurazione descritta al paragrafo 2.1, e completare in tal modo la sperimentazione sugli stessi, che finora è stata effettuata solamente impiegando il secondo stadio di assorbimento dell'anidride carbonica.

L'unità di rigenerazione termica della soluzione solvente deve essere progettata e realizzata sia per rigenerare diversi solventi, e in particolare MEA con diverse concentrazioni e diversi additivi (per esempio MDEA e piperazina), che per rigenerare il solvente a base di ammine proveniente dalla colonna di desolfurazione a freddo. In quest'ultimo caso, la colonna di desolfurazione verrà utilizzata (date le analogie del processo) solo come assorbitore di CO₂, su un syngas a ridotto contenuto di H₂S (derivante dalla gassificazione di carboni a basso tenore di zolfo e

preventivamente desolfurato nel primo stadio di desolforazione a freddo, nel quale sarà necessario un attento controllo del pH della soluzione lavante). Infatti, se da un lato la presenza di H₂S interferisce con l'assorbimento dell'anidride carbonica, d'altra parte la rigenerazione di solventi utilizzati per la desolforazione comporta notevoli problemi di natura tecnica (relativi al dimensionamento delle apparecchiature) e ambientale, primo tra tutti la necessità di un apposito sistema di trattamento dei gas acidi, che non possono essere emessi in atmosfera. Conseguentemente, il sistema non sarà neppure in grado di operare un assorbimento combinato (e una rigenerazione dei solventi utilizzati) di H₂S e CO₂.

Lo schema generale di flusso della configurazione d'impianto integrata con l'unità di rigenerazione è riportato nella figura 2.3, mentre in figura 2.4 è riportato un particolare della sola unità di rigenerazione.

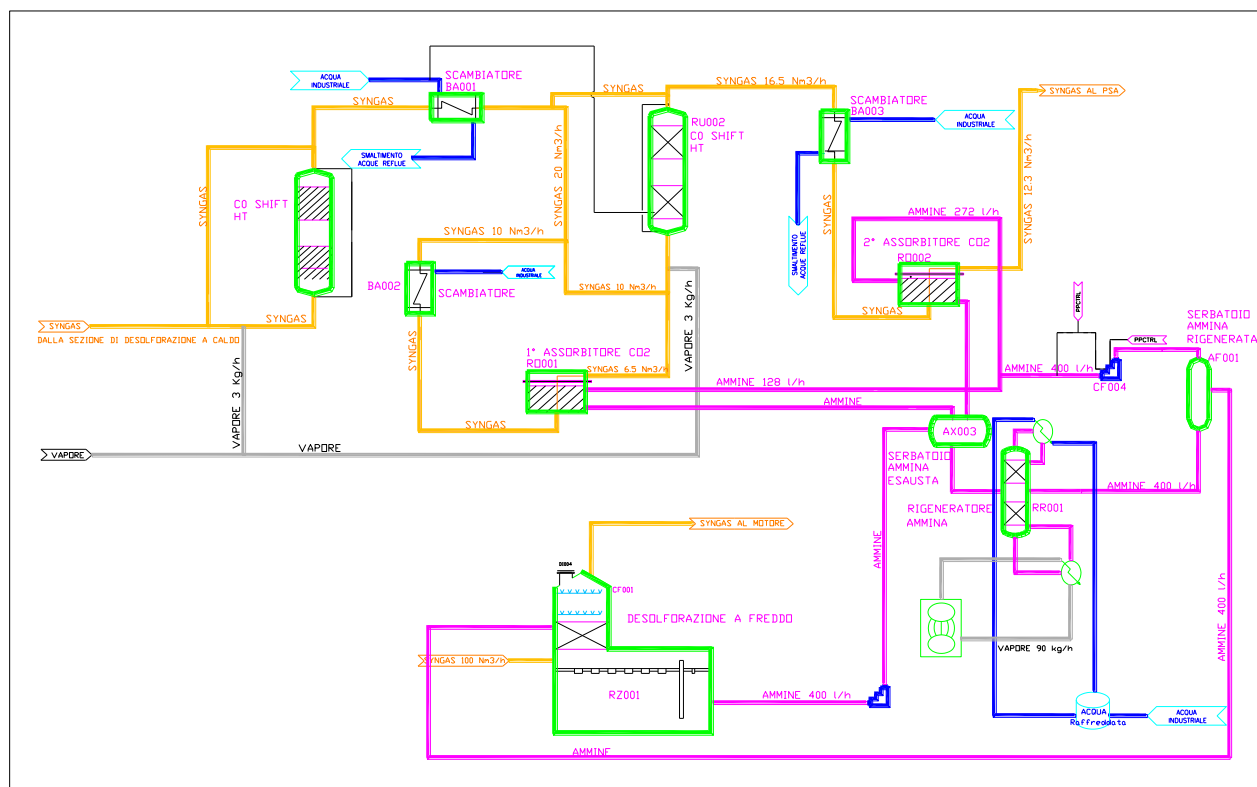


Figura 2.3. Schema di flusso della configurazione integrata.

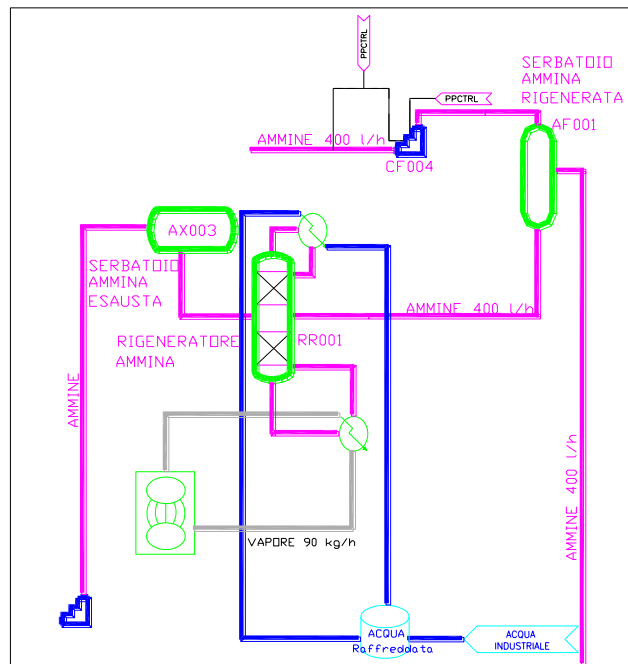


Figura 2.4. Particolare dell'unità di rigenerazione del solvente.

L'unità di rigenerazione termica della soluzione solvente è composta dai seguenti componenti principali:

- una colonna di stripping della soluzione di ammina esausta;
- un condensatore di testa;
- un ribollitore di fondo;
- un recuperatore dell'ammina rigenerata da inviare all'assorbitore;
- un refrigeratore della soluzione di ammina rigenerata;
- una pompa di rilancio ammina;
- le strumentazioni e le valvole necessarie per la regolazione del processo;
- un quadro elettrico di controllo con PLC e relativo software;
- le prese per il campionamento dei gas e della soluzione solvente.

3. Bilanci di materia e energia

Per il dimensionamento di massima dell'unità di rigenerazione termica della soluzione solvente sono stati effettuati i bilanci di materia sul sistema integrato di CO-shift e separazione della CO₂ dell'impianto pilota della piattaforma Sotacarbo.

3.1 BILANCI DI MATERIA PER IL PRIMO REATTORE DI SEPARAZIONE DELLA CO₂

Per poter effettuare i bilanci di materia al primo reattore di separazione di CO₂ sono state effettuate le seguenti assunzioni:

1. portata di syngas inviato al primo assorbitore pari al 50% della portata in uscita dal primo stadio di CO-shift ad alta temperatura (20 Nm³/h);
2. composizione di base del syngas assunta pari alla composizione media ottenuta, a valle del primo stadio di CO-shift, durante le campagne sperimentali precedenti, opportunamente corretta al fine di considerare la massima concentrazione di CO₂ (23%, in volume) prevista in fase di progetto;
3. range di variabilità delle composizioni piuttosto ampi, per garantire una vasta flessibilità operativa dell'impianto;
4. efficienza del separatore di CO₂ pari al 90% (dato di progetto, conservativo ai fini della progettazione dell'unità di rigenerazione del solvente);
5. valori di pressione e temperatura come da progetto (0.14 MPa; 30 °C);
6. unica specie chimica assorbita (CO₂);
7. massa volumica del syngas calcolata in base alla equazione di stato dei gas perfetti nelle condizioni di pressione e temperatura considerate;
8. proprietà dei singoli composti chimici indicate nella tabella 3.1.

<i>Composto</i>	<i>Massa molecolare (kg/kmol)</i>	<i>Calore specifico (kJ/(kg K))</i>	<i>Potere calorifico inf. (MJ/kg)</i>
H ₂	2.02	14.83	119.50
CO	28.01	1.04	10.10
CO ₂	44.01	0.85	0.00
N ₂	28.01	1.04	0.00
CH ₄	16.04	2.24	55.60

Tabella 3.1. Proprietà dei principali composti chimici presenti nel syngas.

Sulla base delle ipotesi su riportate vengono riassunti nelle seguenti tabelle 3.2 e 3.3 i dati di input e di output del primo reattore di separazione della CO₂.

<i>Caratteristiche del syngas in INGRESSO al PRIMO assorbitore della CO₂</i>					
Portata massica syngas (kg/h)					10.38
Portata molare syngas (kmol/h)					0.45
Portata volumetrica syngas (m ³ /h)					8.03
Portata volumetrica in condizioni normali (Nm ³ /h)					10.00
Temperatura (°C)					30
Pressione (MPa)					0.14
Massa volumica (kg/m ³)					1.293
Massa molecolare (kg/kmol)					23.27
Calore specifico (kJ/(kg K))					1.352
Potere calorifico inferiore (MJ/kg)					4.480
Composizioni:					
	<i>Frazione massica</i>	<i>Frazione volumetrica</i>	<i>Variabilità</i>	<i>Portata molare (kmol/h)</i>	<i>Portata massica (kg/h)</i>
H ₂	0.03	0.31	0.20-0.40	0.138	0.279
CO	0.01	0.01	0.00-0.03	0.004	0.125
CO ₂	0.43	0.23	0.15-0.23	0.103	4.516
N ₂	0.51	0.42	0.37-0.47	0.187	5.249
CH ₄	0.02	0.03	0.00-0.04	0.013	0.215
TOTALE	1.00	1.00	-	0.446	10.384

Tabella 3.2. Proprietà del syngas in ingresso al primo assorbitore della CO₂.

<i>Caratteristiche del syngas in USCITA dal PRIMO assorbitore della CO₂</i>						
Portata massica syngas (kg/h)						6.32
Portata molare syngas (kmol/h)						0.35
Portata volumetrica syngas (m ³ /h)						6.37
Portata volumetrica in condizioni normali (Nm ³ /h)						7.93
Temperatura (°C)						30
Pressione (MPa)						0.14
Massa volumica (kg/m ³)						0.99
Massa molecolare (kg/kmol)						17.86
Calore specifico (kJ/(kg K))						1.676
Potere calorifico inferiore (MJ/kg)						7.361
Composizioni:						
	<i>Frazione massica</i>	<i>Frazione volumetrica</i>	<i>Variabilità</i>	<i>Portata molare (kmol/h)</i>	<i>Portata massica (kg/h)</i>	
H ₂	0.04	0.39	0.30-0.50	0.138	0.279	
CO	0.02	0.01	0.00-0.03	0.004	0.125	
CO ₂	0.07	0.03	0.00-0.05	0.010	0.452	
N ₂	0.83	0.53	0.48-0.58	0.187	5.249	
CH ₄	0.03	0.04	0.00-0.05	0.013	0.215	
TOTALE	1.00	1.00	-	0.354	6.319	

Tabella 3.3. Proprietà del syngas in uscita dal primo assorbitore della CO₂.

La massa molecolare della miscela è stata calcolata mediante una media pesata delle masse molecolari dei singoli componenti, mentre la massa volumica è stata calcolata in base all'equazione di stato dei gas:

$$\rho = \frac{p \cdot m}{R \cdot T} \quad (3.1)$$

dove p è la pressione (in Pa), m la massa molecolare (in kg/kmol), R la costante universale dei gas perfetti (R = 8314 Pa m³/(kmol K)) e T la temperatura (in K).

Complessivamente, la quantità di CO₂ assorbita nel primo stadio è pari a 92 mol/h.

3.2 BILANCI DI MATERIA PER IL SECONDO ASSORBITORE DELLA CO₂

Per poter eseguire i bilanci di materia sul secondo reattore di separazione di CO₂ sono state effettuate le seguenti assunzioni:

1. syngas in ingresso al secondo assorbitore dato dalla miscela di quello uscente dal primo assorbitore e del bypass (le cui caratteristiche sono identiche all'ingresso al primo assorbitore);
2. efficienza del separatore di CO₂ pari al 90% (dato di progetto, conservativo ai fini della progettazione dell'unità di rigenerazione del solvente);
3. valori di pressione e temperatura come da progetto (0.14 MPa; 30 °C);
4. unica specie chimica assorbita (CO₂);
5. massa volumica del syngas calcolata in base alla equazione di stato dei gas perfetti nelle condizioni di pressione e temperatura considerate;
6. proprietà dei singoli composti chimici indicate nella tabella 3.1.
7. conversione totale del monossido di carbonio in idrogeno e CO₂ nel secondo stadio di CO-shift a bassa temperatura (ipotesi conservativa ai fini della progettazione dell'unità di rigenerazione del solvente).

Sulla base delle ipotesi su riportate vengono riassunti nelle tabelle 3.4 e 3.5 i dati di input e di output del secondo reattore di separazione della CO₂.

Caratteristiche del syngas in INGRESSO al SECONDO assorbitore della CO₂					
Portata massica syngas (kg/h)					16.86
Portata molare syngas (kmol/h)					0.81
Portata volumetrica syngas (m ³ /h)					14.56
Portata volumetrica in condizioni normali (Nm ³ /h)					18.13
Temperatura (°C)					30
Pressione (MPa)					0.14
Massa volumica (kg/m ³)					1.16
Massa molecolare (kg/kmol)					20.85
Calore specifico (kJ/(kg K))					1.481
Potere calorifico inferiore (MJ/kg)					5.495
Composizioni:					
	<i>Frazione massica</i>	<i>Frazione volumetrica</i>	<i>Variabilità</i>	<i>Portata molare (kmol/h)</i>	<i>Portata massica (kg/h)</i>
H ₂	0.03	0.35	0.30-0.40	0.286	0.576
CO	0.00	0.00	0.00-0.03	0.000	0.000
CO ₂	0.32	0.15	0.10-0.20	0.122	5.360
N ₂	0.62	0.46	0.36-0.56	0.375	10.498
CH ₄	0.03	0.03	0.00-0.05	0.027	0.429
TOTALE	1.00	1.00	-	0.809	16.864

Tabella 3.4. Proprietà del syngas in ingresso al secondo assorbitore della CO₂.

Caratteristiche del syngas in USCITA dal SECONDO assorbitore della CO₂					
Portata massica syngas (kg/h)					12.04
Portata molare syngas (kmol/h)					0.70
Portata volumetrica syngas (m ³ /h)					12.59
Portata volumetrica in condizioni normali (Nm ³ /h)					15.67
Temperatura (°C)					30
Pressione (MPa)					0.14
Massa volumica (kg/m ³)					0.96
Massa molecolare (kg/kmol)					17.22
Calore specifico (kJ/(kg K))					1.734
Potere calorifico inferiore (MJ/kg)					7.696
Composizioni:					
	<i>Frazione massica</i>	<i>Frazione volumetrica</i>	<i>Variabilità</i>	<i>Portata molare (kmol/h)</i>	<i>Portata massica (kg/h)</i>
H ₂	0.05	0.41	0.30-0.50	0.286	0.576
CO	0.00	0.00	0.00-0.03	0.000	0.000
CO ₂	0.04	0.02	0.00-0.05	0.012	0.536
N ₂	0.87	0.54	0.44-0.64	0.375	10.498
CH ₄	0.04	0.04	0.00-0.06	0.027	0.429
TOTALE	1.00	1.00	-	0.699	12.040

Tabella 3.5. Proprietà del syngas in uscita dal secondo assorbitore della CO₂.

Complessivamente, la quantità di CO₂ assorbita nel secondo stadio è pari a 110 mol/h. La quantità totale di CO₂ assorbita dal primo e dal secondo stadio di assorbimento risulta pari a 202 mol/h.

3.3 IPOTESI PER IL DIMENSIONAMENTO DELLA COLONNA DI RIGENERAZIONE DEL SOLVENTE

Il dimensionamento della colonna di rigenerazione del solvente utilizzato per l'assorbimento dell'anidride carbonica è stato effettuato dal fornitore sulla base delle seguenti ipotesi:

- assorbimento effettuato con una soluzione di MEA in concentrazione massima di 5 moli/dm³;
- portata massima di soluzione di solvente pari a 400 dm³/h;
- pressione operativa pari a 20 kPa;

Inoltre, su indicazione del fornitore, le prestazioni attese della colonna sono le seguenti:

- MEA in uscita dal condensatore (nella fase gas) praticamente trascurabile;
- vapore in uscita dal condensatore (nella fase gas) pari ai valori di saturazione;
- massima CO₂ residua nella soluzione di MEA pari allo 0.1% in volume (valore garantito dal fornitore).

3.4 BILANCIO DI ENTALPIA AL RIBOLLITORE DELLA COLONNA DI RIGENERAZIONE DEL SOLVENTE

La colonna di rigenerazione del solvente per rigenerare la soluzione e riportare la CO₂ in fase gassosa ha bisogno di una certa quantità di calore per riscaldare il solvente e portarlo alla temperatura di ebollizione; tale operazione viene effettuata in un ribollitore elettrico. Per poter calcolare la quantità di calore necessaria al processo di rigenerazione è necessario impostare un bilancio entalpico al ribollitore di fondo.

Le ipotesi effettuate per eseguire il bilancio sono le seguenti:

- il flusso molare di CO₂ presente nella soluzione è pari a 202 moli/h;
- le moli di CO₂ devono essere completamente riportate in fase gassosa;
- il flusso di solvente da rigenerare è pari a 400 dm³/h;

L'energia necessaria per rigenerare soluzioni di ammine tradizionali viene assunta pari a 3-4 MJ per ogni kg di CO₂ desorbita nel passaggio dalla fase liquida alla fase gas (Lozza et al., 2007,

Bolea et al., 2009, Lee et al., 2009, Tobiesen et al., 2006); nei conti che seguono è stato assunto conservativamente, con riferimento a una soluzione di MEA 5 molare, un valore pari a 4 MJ/kg.

Di seguito si riporta il bilancio entalpico al ribollitore:

$$\dot{Q}_F = \dot{Q}_R + \dot{Q}_P \quad (3.2)$$

dove \dot{Q}_F rappresenta la potenza termica complessiva fornita dal ribollitore, \dot{Q}_R è la potenza termica effettivamente necessaria per la rigenerazione e \dot{Q}_P rappresenta le perdite al ribollitore. In particolare, il calore assorbito dal solvente può essere espresso come:

$$\dot{Q}_R = \dot{M}_S \cdot C_p \cdot \Delta T + \dot{M}_{CO_2} \cdot \lambda + \dot{M}_{CO_2} \cdot \Delta H_R \quad (3.3)$$

dove il primo termine del secondo membro rappresenta la potenza termica necessaria per riscaldare il solvente fino alla temperatura di ebollizione, \dot{M}_{CO_2} è la portata di anidride carbonica da rilasciare in fase di rigenerazione, λ è il calore latente di evaporazione della CO₂ mentre ΔH_R è l'entalpia necessaria alla reazione.

Considerando, come indicato in precedenza, una portata di CO₂ pari a 202 mol/h, corrispondenti a circa 9 kg/h, il sistema richiede complessivamente, nel funzionamento a regime, una potenza termica pari a 36 MJ/h (10 kW).

Tale potenza potrà essere fornita mediante un tradizionale ribollitore a vapore oppure, date le ridotte dimensioni del sistema, mediante un più semplice ribollitore a resistenza elettrica.

4. Dimensionamento di massima della colonna di rigenerazione

Il presente capitolo riporta il dimensionamento di massima della colonna di rigenerazione termica del solvente utilizzato per l'assorbimento dell'anidride carbonica contenuta nel syngas prodotto nella piattaforma pilota Sotacarbo e un cenno dei consumi legati a tale processo.

4.1 DIMENSIONAMENTO DI MASSIMA DELLA COLONNA

Nel suo complesso, e in accordo con quanto indicato in precedenza, la colonna di rigenerazione termica del solvente utilizzato per l'assorbimento dell'anidride carbonica è composta dai seguenti componenti principali:

- una colonna a riempimento per lo stripping della CO₂ contenuta nella soluzione esausta,
- un condensatore di testa,
- un ribollitore di fondo.

I principali dati e le assunzioni utilizzate per il dimensionamento di tale unità di rigenerazione sono i seguenti:

- rigenerazione dell'ammina sia in continuo durante l'utilizzo della sezione di separazione CO₂, sia in modalità batch;
- portata di soluzione da rigenerare: 400 dm³/h;
- contenuto massimo della CO₂ assorbita: 39 kg/h;
- concentrazione della MEA nella soluzione: 5 moli/dm³ (cautelativo);
- possibilità di rigenerare anche altre tipologie di solvente a base amminica: metildietanolammina (MDEA), trietanolammina (TEA), dietanolammina (DEA) a concentrazioni simili a quelle previste per la MEA;
- possibilità di stripping contemporaneo di CO₂ ed H₂S (in concentrazioni che non superino il 2-3%);
- temperatura massima di ingresso della soluzione nell'unità di rigenerazione: 35 °C;
- temperatura massima di uscita della soluzione nell'unità di rigenerazione: 40 °C;
- sovrappressione della CO₂ uscente dall'unità di rigenerazione: 25 kPa;
- installazione dell'impianto al di fuori della zona a rischio esplosione.

Di seguito sono riportate le apparecchiature che costituiscono l'unità di rigenerazione, con indicate le dimensioni dei principali componenti:

- colonna di distillazione autoportante con diametro di 273 mm. e altezza di 4500 mm;
- ribollitore a termosifone orizzontale, caratterizzato da un'area superficiale di 7 m² e realizzato in acciaio AISI 304L;
- condensatore sopra testa a deflessione, caratterizzato da una superficie di scambio pari a 8 m² e realizzato in acciaio AISI 304L;
- recuperatore a piastre ermetiche;
- refrigerante a piastre dello scarico;
- pompa centrifuga per il rilancio della soluzione a base di ammine, capace di elaborare una portata di 3 m³/h con una prevalenza di 10 m, realizzata in acciaio AISI 316L;
- gruppo di controllo della portata di alimentazione, dotato di valvola di regolazione e trasmettitore di portata;
- gruppo di controllo della portata di soluzione rigenerata, dotato di valvola di regolazione e trasmettitore di portata;
- gruppo di controllo della temperatura di fondo colonna, dotato di valvola di regolazione dell'ingresso del vapore e dello scaricatore di condensa;
- controllo di livello sul fondo della colonna;
- gruppo di controllo del profilo termico della colonna;
- gruppo di controllo della pressione di testa, dotato di valvola di sfiato dei gas;
- valvola di sicurezza in testa alla colonna;
- carpenteria di sostegno e di accesso;
- quadro di controllo con PLC per la completa gestione dell'impianto, comprensivo della predisposizione del sistema per la gestione in remoto dei segnali.

4.2 CONSUMI

Per il funzionamento dell'unità di rigenerazione termica del solvente è necessaria un'alimentazione elettrica in tre fasi, con una tensione di 400 V e una frequenza di 50 Hz, disponibile presso la piattaforma Sotacarbo.

La rigenerazione del solvente richiede una quantità pari a circa 120 kg/h di vapore, che dovrà essere fornito alla temperatura costante di 160 °C e, per consentire il trattamento di ammine alto

bollenti (in particolare la trietanolamina, TEA), alla pressione di 1 MPa. L'acqua industriale necessaria per l'alimentazione del generatore di vapore potrà essere fornita a temperatura ambiente.

Per l'alimentazione della strumentazione pneumatica, infine, è richiesta aria compressa alla pressione di circa 0.55 MPa.

5. Valutazione economica

A seguito del dimensionamento di massima precedentemente descritto, sono state predisposte le richieste d'offerta per la fornitura dell'intero sistema di rigenerazione del solvente impiegato nel processo di separazione della CO₂ dal syngas.

Da un'analisi delle tre offerte ricevute, emerge un costo complessivo dell'apparecchiatura (compresi i montaggi e la messa in esercizio) generalmente compreso tra 155000 e 190000 €; in particolare, la realizzazione della colonna di assorbimento vera e propria incide nel costo totale del sistema per il 75% circa.

Complessivamente, le offerte prevedono una colonna di circa 300-350 mm di diametro e 5000 mm di altezza che, con una potenza assorbita dal ribollitore di 75-100 kW consente una efficienza di rigenerazione superiore all'88%.

6. Riferimenti

- C. Amorino, A. Pettinau, F. Larceri (2007). *The Sotacarbo coal gasification pilot plant for hydrogen production and CO₂ removal*. Proceedings of the 24th International Pittsburgh Coal Conference, Johannesburg, South Africa, September 10-14, 2007.
- I. Bolea, T. Sampasertparnich, R. Idem, P. Tontiwachwuthikul, D. deMontigny, P. Usubharatana (2009) *Reduction of the Energy Penalty of a Coal-Fired Power Plant by using a Novel Solvent together with an Improved CO₂ Capture Process for Post-Combustion Capture and Compression*. Proceedings of 12th Meeting of the International Post-Combustion CO₂ Capture Network, Canada, 29th Sept – 1st Oct, 2009
- P. Chiesa, S. Consonni, T. Kreutz, R. Williams (2005). *Co-production of hydrogen, electricity and CO₂ from coal with commercially ready technology. Part A: Performance and emissions*. International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 747-767.
- H. Dang, G. T. Rochelle (2001). *CO₂ absorption rate and solubility in monoethanolamine/piperazine/water*. Proceedings of the 1st 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. Cali, C. Frau, A. Pettinau (2009). *Experimental and numerical assessment of the CO₂ absorption process in the Sotacarbo pilot platform*. Proceedings of the 1st International Conference on Sustainable Fossil Fuels for Future Energy, Roma, Italy, July 6-10, 2009.
- 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.
- I. Kim, E. T. Hessen, T. Haug-Warberg, H. F. Svendsen (2009). *Enthalpies of absorption of CO₂ 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 12th Meeting of the International Post-Combustion CO₂ Capture Network, Canada, 29th Sept – 1st Oct, 2009.
- G. Lozza, P. Chiesa (2007). *Cattura e sequestro della CO₂ nelle centrali a combustibili fossili*. Energia 3 (2007) 84-102.
- Pettinau, C. Amorino, F. Ferrara (2009 a). *Coal gasification experimental plant for a CO₂-free hydrogen production*. Proceedings of the 26th international Pittsburgh coal conference, Pittsburgh, USA, September 20-23, 2009.
- E. Schmidt (1963). *VDI – Wasserdampf tafeln mit einem Mollier (h,s)-diagramm bis 800 °C und einem T,s-diagramm*. Springer-Verlag, Berlin, 1963.
- F. A. Tobiesen, H. F. Svendsen (2006) *Study of a Modified Amine-Based Regeneration Unit*. Industrial & Engineering Chemistry Research 45 (2006) 2489–2496.