



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 separazione della CO₂ operata sui gas provenienti dal gassificatore della piattaforma pilota Sotacarbo

F. Ferrara, C. Frau, M. Caboni, G. Calì, F. Tedde, A. Pettinau



SPERIMENTAZIONE DI SISTEMI DI SEPARAZIONE DELLA CO₂ OPERATA SUI GAS PROVENIENTI
DAL GASSIFICATORE DELLA PIATTAFORMA PILOTA SOTACARBO

F. Ferrara, C. Frau, M. Caboni, G. Calì, F. Tedde, A. Pettinau (Sotacarbo)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

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

PROGETTO DI RICERCA CERSE 3^a ANNUALITÀ

**OR 1: SPERIMENTAZIONE E OTTIMIZZAZIONE
DI IMPIANTI DI GASSIFICAZIONE**

RELAZIONE TECNICA

**SPERIMENTAZIONE DI SISTEMI DI SEPARAZIONE
DELLA CO₂ OPERATA SUI GAS PROVENIENTI
DAL GASSIFICATORE DELLA
PIATTAFORMA PILOTA SOTACARBO**

 SOTACARBO		PROGETTO DI RICERCA CERSE 3	
Rev.	Data		
0	30.09.2011	Francesca Ferrara Caterina Frau Monica Caboni Gabriele Cali Fabrizio Tedde Alberto Pettinau	

Premessa

Il presente documento è riferito alle attività indicate nell'allegato tecnico all'Accordo di collaborazione tra ENEA e Sotacarbo "Studi e sperimentazione di sistemi e tecnologie applicate ad impianti di produzione energetica da carbone equipaggiati con cattura e sequestro della CO₂".

In particolare, nell'ambito dell'obiettivo OR1 "Sperimentazione e ottimizzazione di impianti di gassificazione: produzione, trattamento e conversione del syngas prodotto dalla gassificazione del carbone in impianti equipaggiati con cattura della CO₂" è prevista l'esecuzione di test sperimentali sui sistemi di cattura della CO₂ operata sui gas provenienti dal gassificatore della piattaforma pilota Sotacarbo.

La rendicontazione economica di tali attività è contenuta nel documento economico relativo all'obiettivo OR1.

Indice

Premessa	2
Indice	3
1. Introduzione	4
2. Le sezioni di rimozione della CO₂ dell'impianto pilota Sotacarbo	5
2.1 Separazione dell'anidride carbonica nella linea a caldo	6
2.2 Separazione dell'anidride carbonica nella colonna a riempimento	8
2.2 Sistema di campionamento e analisi	9
2.3 Sviluppi e adattamenti apportati nel corso del progetto	9
3. Obiettivi della sperimentazione	11
4. Organizzazione della campagna sperimentale	12
4.1 Programmazione e obiettivi delle singole prove	12
4.2 Combustibile impiegato	13
5. Test di separazione della CO₂ dal syngas	15
5.1 Caratteristiche del syngas	15
5.2 Analisi del processo di separazione della CO ₂ nella linea a caldo	15
5.3 Analisi del processo di separazione della CO ₂ nella linea a freddo	17
6. Test di separazione della CO₂ dai fumi di combustione	22
6.1 Condizioni operative del processo di combustione	22
6.2 Caratteristiche dei fumi di combustione e analisi del processo di separazione della CO ₂	24
7. Conclusioni	26
8. Riferimenti	27

1. Introduzione

Al fine di approfondire le conoscenze sul processo di assorbimento chimico dell'anidride carbonica e di migliorare le prestazioni delle sezioni di separazione della CO₂ nell'impianto pilota della piattaforma Sotacarbo, tra dicembre 2010 e luglio 2011 è stata effettuata una campagna sperimentale in cui è stato possibile testare le varie sezioni presenti nell'impianto in diverse condizioni operative.

L'impianto pilota su cui sono state effettuate le sperimentazioni oggetto del presente lavoro è descritto nel dettaglio nel documento "Produzione di energia elettrica e idrogeno dal syngas proveniente dalla gassificazione del carbone" (Frau et al., 2011), elaborato nell'ambito dello stesso progetto di ricerca. In particolare, esso comprende una sezione di gassificazione e due linee di trattamento del syngas per la produzione di idrogeno ed energia elettrica.

Il presente rapporto riporta una sintesi dei principali risultati ottenuti nei test di separazione della CO₂ effettuati nel corso della campagna sperimentale suddetta. In particolare si riporta nel seguito quanto emerso dalle prove sperimentali di assorbimento dell'anidride carbonica in due reattori a gorgogliamento, appositamente realizzati e generalmente alimentati con monoetanolamina (MEA), e in una colonna a riempimento progettata per la desolforazione a freddo del gas e appositamente alimentata, nel corso della campagna sperimentale in esame, con solventi a base di ammine per la separazione della CO₂. In particolare, la colonna a riempimento è stata utilizzata per studiare il processo di separazione della CO₂ sia dal syngas che dai fumi di combustione, entrambi prodotti nella piattaforma pilota Sotacarbo.

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

Come riportato in introduzione, l'impianto pilota Sotacarbo, su cui sono state effettuate le sperimentazioni oggetto del presente lavoro, comprende una sezione di gassificazione e 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.

La sezione di gassificazione è costituita principalmente da un reattore di gassificazione a letto fisso up-draft, impiegante tipicamente aria e vapore come agenti gassificanti, progettato e costruito da Ansaldo Ricerche e successivamente modificato e messo a punto da Sotacarbo. Il reattore è equipaggiato con una serie di apparecchiature ausiliarie per lo svolgimento delle varie funzioni a supporto della gassificazione, quali la produzione e l'immissione degli agenti gassificanti, il caricamento del combustibile e il controllo dei parametri di processo. Per una descrizione più dettagliata di tale sezione si rimanda al documento "Test sperimentali di gassificazione in letto fisso up-draft presso la piattaforma pilota Sotacarbo" (Pettinau et al., 2011), elaborato nell'ambito dello stesso progetto di ricerca.

Il syngas grezzo prodotto dal gassificatore viene depurato preliminarmente in un sistema composto da tre differenti colonne disposte in serie, che operano il raffreddamento e la depolverazione del syngas ed eventualmente, se necessario, una prima desolforazione dello stesso. In particolare una torre di lavaggio (scrubber) opera il raffreddamento del syngas e la prima, rimozione di polveri e del tar in esso presenti. Un primo stadio di desolforazione a freddo, impiegante generalmente una soluzione acquosa di soda, consente una grossolana separazione di H₂S e COS consentendo l'impiego di combustibili con un elevato contenuto di zolfo; contestualmente, a seconda del pH della soluzione impiegata, viene rimossa una certa quantità di anidride carbonica. Infine un precipitatore elettrostatico opera la rimozione delle polveri e del tar residui. A valle del precipitatore elettrostatico, il syngas può essere inviato completamente al secondo stadio di desolforazione a freddo, utilizzando tipicamente una miscela di soda e ipoclorito di sodio in soluzione acquosa e, successivamente, a un motore a combustione interna per la produzione di energia elettrica.

In alternativa, a seconda degli specifici obiettivi di ciascun test sperimentale, una porzione del syngas prodotto, pari a circa 20-25 Nm³/h, può essere inviata a una linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno. In tale 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 e successivamente a un sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO₂, 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 CO₂ consente l'arricchimento in idrogeno del syngas, idrogeno che viene successivamente purificato in una unità PSA (pressure swing adsorption) fino a una purezza massima dell'ordine del 97%, come è risultato dalla prima campagna sperimentale sull'impianto (Pettinau et al., 2009).

2.1 SEPARAZIONE DELL'ANIDRIDE CARBONICA NELLA LINEA A CALDO

Il syngas proveniente dalla sezione di desolforazione a caldo (come anticipato, circa 20-25 Nm³/h, con un contenuto di composti solforati generalmente inferiore a 1 ppm) è inviato al sistema integrato di CO-shift e assorbimento dell'anidride carbonica. Con riferimento alla figura 2.1, 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 CO₂, al fine di ridurre la concentrazione di anidride carbonica in ingresso al secondo stadio di CO-shift, spostando così l'equilibrio verso i prodotti della reazione. Il syngas proveniente dal secondo stadio di CO-shift viene invece inviato per intero al secondo stadio di assorbimento della CO₂ (Amorino et al., 2007).

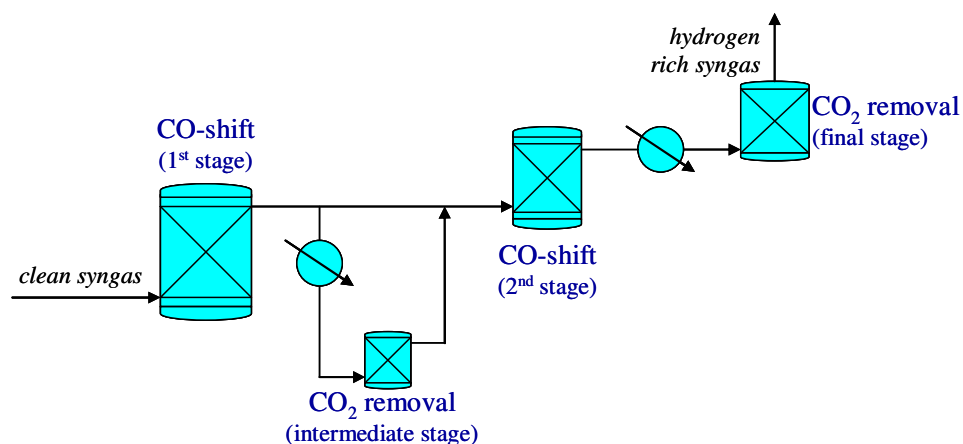


Figura 2.1. Schema di flusso del sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO₂.

La separazione della CO_2 dal syngas avviene all'interno dei due reattori, mediante assorbimento chimico, con una soluzione acquosa di monoetanolamina (MEA). I reattori (figura 2.2) sono realizzati in acciaio inossidabile (AISI 316L) e hanno forma cilindrica con diametro di 1 m e capacità di 444 dm^3 .



Figura 2.2. Reattori di assorbimento dell'anidride carbonica.

La corrente gassosa, alla pressione atmosferica e a una temperatura di circa $30 \text{ }^\circ\text{C}$, si disperde uniformemente nella fase liquida attraverso 40 diffusori ceramici di forma cilindrica; il solvente viene invece alimentato dal fondo del reattore per mezzo di un distributore di liquido. Il gas, gorgogliando nel liquido, consente il contatto gas-liquido e la CO_2 in fase gassosa viene assorbita. Infine il gas povero di CO_2 esce dalla testa del reattore per poi essere inviato alla sezione successiva.

Nell'intento di migliorare l'efficienza del processo, nel corso della precedente campagna sperimentale sono state effettuate delle modifiche ai diffusori di entrambi i reattori, è stato modificato il posizionamento della pompa dosatrice della MEA e del relativo misuratore di portata dello stadio finale ed è stata infine realizzata una linea indipendente di alimentazione della MEA al primo reattore inserendo una pompa dosatrice.

Ulteriori migliorie, legate allo scarico della MEA esausta e alla misurazione della portata di syngas, sono state apportate a tale sezione nel corso della campagna sperimentale oggetto del presente documento.

2.2 SEPARAZIONE DELL'ANIDRIDE CARBONICA NELLA COLONNA A RIEMPIMENTO

La separazione della CO_2 può essere inoltre condotta nella colonna a riempimento, realizzata in polipropilene, e inizialmente progettata come secondo stadio di desolforazione a freddo (figura 2.3). Tale colonna è caratterizzata da un diametro pari a 0,6 m e da una altezza del letto pari a 1,1 m; essa è stata dimensionata per trattare l'intera portata di gas prodotto nel sistema di gassificazione. Nel corso dei test convenzionali di desolforazione, in tale colonna 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 e irrorata il riempimento realizzato con anellini in polipropilene Eco-Form da un pollice con disposizione "random". In tale sezione si ottiene la rimozione dell' H_2S fino a concentrazioni dell'ordine di poche decine di ppm.



Figura 2.3. Colonna a riempimento di desolforazione a freddo del syngas.

Come riportato nell'introduzione, nel corso delle prove oggetto del presente documento la colonna a riempimento è stata utilizzata per studiare il processo di assorbimento della CO₂ sia dal syngas che dai fumi di combustione, con diversi solventi a base di ammine.

2.3 SISTEMA DI CAMPIONAMENTO E ANALISI

A supporto delle sperimentazioni, il sistema è dotato di una serie di strumenti che consentono di monitorare, in modo continuo, i principali parametri in gioco. Nello specifico sono monitorate principalmente le temperature e le pressioni, le portate di gas e di solvente, il pH delle soluzioni e il livello di solvente all'interno dei reattori.

La composizione del gas è misurata mediante un gas cromatografo portatile Agilent 3000, collegato di volta in volta ai vari punti di campionamento posti a monte e a valle di ciascuna delle sezioni d'interesse dell'impianto. In particolare, il gas cromatografo fornisce una misura, ogni tre minuti circa, della composizione del syngas nelle specie CO₂, H₂, O₂, CO, CH₄, N₂, H₂S, COS, C₂H₆ e C₃H₈ (Ferrara et al., 2009).

Al termine della prova i campioni di solvente vengono generalmente sottoposti a misure di pH e di caricamento della soluzione. Quest'ultimo, in particolare, 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. Per approfondimenti su tale metodologia si rimanda al documento "Impianto da banco di assorbimento della CO₂: messa a punto delle apparecchiature e analisi sperimentale del processo" (Ferrara et al., 2011), sviluppato nell'ambito dello stesso progetto di ricerca.

2.4 SVILUPPI E ADATTAMENTI APPORTATI NEL CORSO DEL PROGETTO

Al fine di effettuare le prove sperimentali necessarie per la messa a punto del processo di separazione della CO₂, nel corso del progetto di ricerca oggetto del presente documento sono state apportate alcune modifiche all'impianto, riguardanti i reattori a gorgogliamento presenti nella linea a caldo di trattamento del gas.

Nel seguito è presentata una sintesi di tali interventi e delle problematiche che hanno portato alla loro realizzazione. Per una descrizione più dettagliata si rimanda al documento “Migliorie dell’impianto pilota e inserimento della nuova strumentazione” (Calì et al., 2011) elaborato nell’ambito dello stesso progetto di ricerca.

Modifica della linea di scarico della MEA esausta

Il funzionamento dei reattori a gorgogliamento per la separazione della CO₂, presenti nella piattaforma pilota Sotacarbo, prevede l’alimentazione continua del solvente al reattore e il continuo e contemporaneo scarico del solvente esausto. Tale scarico secondo il progetto originario avviene attraverso il condotto di troppo pieno la cui conformazione determina però, la fuoriuscita di syngas e la sua dispersione nell’area dell’impianto.

La soluzione adottata prevede lo scarico del solvente esausto attraverso la valvola manuale posta sul fondo dell’apparecchiatura, in modo che il battente di liquido (solvente) presente nel reattore impedisca la fuoriuscita del gas. Tale modifica è stata effettuata nel mese di marzo 2011.

Inserimento di un misuratore di portata syngas in uscita dal sistema

Durante la precedente campagna sperimentale è emersa la necessità di installare in uscita dal sistema integrato un nuovo misuratore di portata del syngas al fine di monitorare le prestazioni del reattore di separazione della CO₂ sulla linea a caldo. Il misuratore di portata syngas all’uscita dei reattori di separazione CO₂ è di tipo termico ed è stato installato nel mese di giugno 2011.

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 processo di assorbimento della CO₂ al variare dei principali parametri in gioco (portate di gas e di soluzione solvente);
- valutazione delle prestazioni del processo di assorbimento della CO₂ al variare della composizione del gas;
- valutazione delle prestazioni del processo di assorbimento della CO₂ al variare della composizione della soluzione solvente;
- valutazione del caricamento della soluzione solvente;
- ottimizzazione del processo di assorbimento.

4. Organizzazione della campagna sperimentale

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

4.1 PROGRAMMAZIONE E OBIETTIVI DELLE SINGOLE PROVE

Relativamente al processo di separazione della CO₂, sono state programmate una serie di prove per testare le varie sezioni di impianto in cui è possibile realizzare tale processo. Nell'ambito del presente progetto di ricerca sono state effettuate 19 prove sperimentali (per un totale di circa 320 ore di sperimentazione), di cui 7 prove hanno coinvolto le sezioni di assorbimento della CO₂, sia nella linea di trattamento a freddo del gas che in quella di trattamento a caldo.

La tabella 4.1 riporta una sintesi schematica di queste sette prove sperimentali e delle sezioni impiantistiche volta per volta interessate: gassificazione (GSF, comprendente anche lo scrubber), precipitatore elettrostatico (ESP, *electrostatic precipitator*), desolforazione a freddo (CGD, *cold gas desulphurization*), motore a combustione interna (ICE, *internal combustion engine*), trattamento a caldo del syngas (HGT, *hot gas treatment*, comprendente i processi di desolforazione a caldo, CO-shift e separazione dell'anidride carbonica) e purificazione dell'idrogeno (HSP, *hydrogen separation*).

Data	Obiettivo principale	Sezioni d'impianto interessate					
		GSF	ESP	CGD	ICE	HGT	HSP
03/03/11	Gassificazione + I e II stadio di desolf. a freddo	X	-	X	-	-	-
07/04/11	Gassificazione + linea a caldo	X	-	-	-	X	-
20/04/11	Combustione + rimozione CO ₂	X	-	X	-	-	-
09/06/11	Gassificazione + linea a caldo	X	-	-	-	X	X
15-16/06/11	Gassificazione + I e II stadio di desolf. a freddo	X	-	X	X	-	-
23/06/11	Combustione + rimozione CO ₂	X	-	X	-	-	-
21/07/11	Gassificazione + linea a caldo	X	-	X	X	X	X

Tabella 4.1. Organizzazione dei test sperimentali.

Come può essere osservato in tabella 4.1, cinque prove sperimentali sono state dedicate alla separazione della CO₂ dal syngas proveniente dal processo di gassificazione mentre due prove sperimentali, in cui il reattore è stato impiegato come combustore, sono state realizzate per testare il processo di assorbimento dell'anidride carbonica dai fumi di combustione.

Nello specifico, delle cinque prove di separazione della CO₂ dal syngas, due sono state realizzate nella linea a freddo e tre nella linea a caldo. Le altre due prove, relative all'assorbimento della CO₂ dai fumi, sono state realizzate entrambe nella linea a freddo.

4.2 COMBUSTIBILE IMPIEGATO

I test sperimentali, oggetto del presente documento, sono stati quasi tutti eseguiti con carbone sudafricano, a basso tenore di zolfo, miscelato in alcuni test con carbone Sulcis, ad alto tenore di zolfo. Tali combustibili, nonché le miscele degli stessi, sono stati caratterizzati nei laboratori Sotacarbo. La seguente tabella 4.2 riporta una sintesi dei risultati medi delle analisi effettuate sui campioni di combustibile analizzati nel corso della campagna sperimentale.

<i>Tipologia di combustibile</i>	<i>carb. sudafr.</i>	<i>carb. Sulcis</i>
<i>Analisi immediata (in massa)</i>		
Carbonio fisso	72,58 %	40,65 %
Umidità	3,64 %	7,45 %
Volatili	8,81 %	40,45 %
Ceneri	14,97 %	11,45 %
<i>Analisi elementare (in massa)</i>		
Carbonio totale	75,56 %	66,49 %
Idrogeno	3,86 %	6,18 %
Azoto	1,40 %	1,41 %
Zolfo	0,57 %	7,02 %
Umidità	3,64 %	7,45 %
Ceneri	14,97 %	11,45 %
<i>Potere calorifico</i>		
Potere calorifico superiore	28,10 MJ/kg	22,59 MJ/kg
Potere calorifico inferiore	27,18 MJ/kg	21,07 MJ/kg

Tabella 4.2. Caratterizzazione dei combustibili impiegati.

Per una descrizione più dettagliata delle analisi effettuate e delle metodologie impiegate, si rimanda al documento “Test sperimentali di gassificazione in letto fisso up-draft presso la piattaforma pilota sotacarbo” (Pettinau et al., 2011) sviluppato nel corso del presente progetto di ricerca.

5. Test di separazione della CO₂ dal syngas

Il presente capitolo riporta, in sintesi, i principali risultati dei test di separazione dell'anidride carbonica dal syngas nei due reattori a gorgogliamento e nella colonna a riempimento.

5.1 CARATTERISTICHE DEL SYNGAS

Le caratteristiche del syngas in ingresso ai sistemi di assorbimento presenti nella piattaforma pilota sono fortemente variabili a seconda dei numerosi parametri in gioco nell'intero processo.

Il syngas in ingresso ai reattori di assorbimento dell'anidride carbonica presenti nella linea di trattamento a caldo, deriva dal processo di gassificazione del carbone sudafricano e dai successivi trattamenti di lavaggio, desolforazione e CO-shift, quest'ultimo operante, nelle condizioni di funzionamento ottimali, con una efficienza di conversione del CO pari circa al 98,5%. Nei test considerati, a causa di alcuni problemi legati alle prestazioni dei catalizzatori del processo di CO-shift, l'efficienza di conversione è generalmente risultata significativamente inferiore al valore ottimale.

Il syngas in ingresso ai sistemi trattamento a freddo deriva dal processo di gassificazione del carbone sudafricano, miscelato, nel corso delle prove considerate, con carbone Sulcis. Nello specifico, il syngas prodotto dal gassificatore viene inviato a uno scrubber, per il raffreddamento e la prima rimozione di polveri e tar, e successivamente a un primo stadio di desolforazione a freddo impiegante una soluzione acquosa di soda al 40% in volume.

5.2 ANALISI DEL PROCESSO DI SEPARAZIONE DELLA CO₂ NELLA LINEA A CALDO

L'obiettivo generale delle prove sperimentali sulla linea a caldo è stato quello di testare il funzionamento delle varie sezioni costituenti take linea di trattamento per la produzione di idrogeno da carbone. Nella campagna sperimentale oggetto del presente documento la linea di trattamento a caldo del syngas è stata testata complessivamente per circa 30 ore.

Per quanto riguarda la sezione di rimozione dell'anidride carbonica, nella precedente campagna sperimentale le prove sono state effettuate utilizzando il solo stadio finale del sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO₂ per concentrare l'attenzione sul comportamento del solo processo di assorbimento.

Nella campagna sperimentale oggetto del presente documento le prove sono state programmate per verificare il funzionamento e le prestazioni del processo di assorbimento della CO₂ in entrambi i reattori a gorgogliamento (primo e secondo stadio), con diverse modalità di esercizio, a seguito delle modifiche apportate sulla linea. Tuttavia, poiché tali reattori fanno parte del sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO₂, il loro funzionamento è strettamente connesso con il processo di shift.

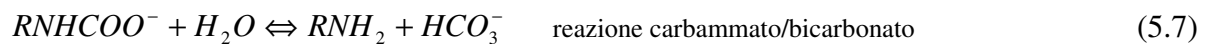
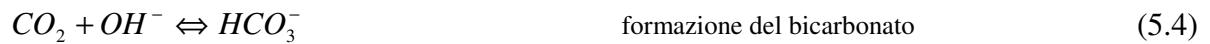
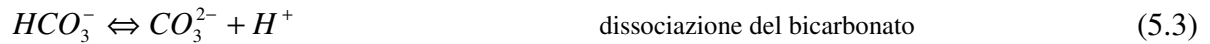
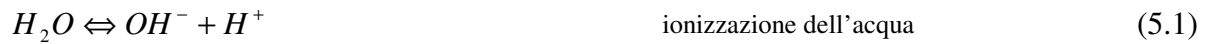
Dal punto di vista operativo, in tutte le prove, dopo aver raggiunto condizioni pressoché stazionarie del processo di gassificazione, si invia il syngas nella linea di trattamento a caldo (preventivamente riscaldata con azoto fino a raggiungere le temperature ottimali dei diversi processi), a partire dal processo di desolforazione per poi arrivare per gradi all'utilizzo del PSA. Le tre prove sperimentali qui presentate sono state tutte eseguite con carbone sudafricano, a basso tenore di zolfo, e utilizzando principalmente aria come agente gassificante. La portata del syngas inviato alla linea a caldo è stata tipicamente pari a circa 18-20 Nm³/h, con una concentrazione di CO₂ mediamente pari all'8-10% in volume.

Durante la prima delle tre prove, nei reattori di CO-shift erano presenti dei catalizzatori non piroforici a base di platino, mentre nelle ultime due prove, visti i risultati non soddisfacenti ottenuti con questi catalizzatori, lo stadio ad alta temperatura è stato riempito con catalizzatori convenzionali a base di ossidi di ferro, cromo e rame.

In uscita dal processo di CO-shift ad alta temperatura, nelle due prove in cui sono stati utilizzati i catalizzatori convenzionali, è stata riscontrata una concentrazione di CO₂ mediamente pari al 13-15% in volume. L'efficienza di conversione della CO in CO₂, nelle attuali condizioni di funzionamento (portata di vapore pari a circa 3,5-4,0 kg/h), risulta mediamente pari al 70-75%.

A valle del primo stadio di CO-shift, una parte del syngas è refrigerato e inviato al primo stadio di assorbimento della CO₂, al fine di ridurre la concentrazione di anidride carbonica in ingresso al reattore di CO-shift a bassa temperatura. Durante le tre prove sperimentali non erano presenti catalizzatori idonei al processo di CO-shift a bassa temperatura. Il syngas proveniente da questo processo è inviato per intero al secondo stadio di assorbimento della CO₂.

I reattori di rimozione della CO₂ sono stati testati entrambi con monoetanolamina (MEA) 5M, in tutte le prove effettuate. Per il processo di assorbimento chimico dell'anidride carbonica con MEA 5M si considera il seguente meccanismo (Hikita et al., 1977; Dang et al., 2001; Edali et al., 2007; Kim et al., 2009):



in cui R (nelle reazioni 5.5, 5.6 e 5.7) rappresenta il gruppo CH₂-CH₂OH.

Nell'intento di ottimizzare il processo, la portata di solvente, alimentata dal fondo del reattore, è stata variata tra 100 e 250 dm³/h, mantenendo il livello di solvente all'interno dei reattori costante e pari a 320 mm. Il primo dei due reattori a gorgogliamento, dopo la prima prova di messa a punto, è stato testato con portata variabile di syngas (fino a raggiungere 15,0 Nm³/h) ed è stato in grado di fornire efficienze di rimozione della CO₂ pari al 98-99%. Le stesse efficienze sono state riscontrate anche nel secondo assorbitore, il quale tuttavia è stato esercito solo per intervalli di tempo limitati, poichè il suo utilizzo ha causato l'instaurarsi di alte pressioni nella linea. Ulteriori prove sono quindi necessarie per la messa a punto e l'ottimizzazione del funzionamento dell'intero sistema integrato.

5.3 ANALISI DEL PROCESSO DI SEPARAZIONE DELLA CO₂ NELLA LINEA A FREDDO

Al fine di valutare le prestazioni del sistema di assorbimento della CO₂ dal syngas nella colonna a riempimento della linea a freddo sono stati effettuati due test sperimentali, utilizzando come solventi monoetanolamina (MEA) 5M e metildietanolamina (MDEA) 3M, per un totale di circa 14 ore complessive di sperimentazione. Tali test sperimentali sono stati eseguiti con carbone sudafricano miscelato con carbone Sulcis.

Nel corso della prima prova, il syngas è stato prodotto dalla gassificazione di una miscela con il 10% in volume di carbone Sulcis. Nell'intervallo di prova (circa 6 ore) in cui sono state utilizzate

le sezioni di interesse, la portata di syngas grezzo è stata mediamente pari a 25 Nm³/h, con una concentrazione di CO₂ mediamente pari al 6% in volume.

Il primo stadio di desolforazione è stato impiegato con pH non superiore a 10 per non alterare significativamente la concentrazione di CO₂ presente nel syngas. All'uscita di tale reattore, esercito con una soluzione acquosa di soda, la concentrazione media di CO₂ è scesa al 5,2% in volume.

Durante la prova in questione, il secondo stadio di desolforazione a freddo è stato esercito con MEA 5M fresca. Il solvente è stato ricircolato senza reintegro con portata pari a 1236 dm³/h per valutare l'efficienza di assorbimento dell'anidride carbonica al variare del pH della soluzione solvente.

In queste condizioni operative si ha un simultaneo assorbimento dell'H₂S residuo e della CO₂ secondo le seguenti reazioni (Godini et al., 2008):



dove R rappresenta il gruppo CH₂-CH₂OH.

In tale prova, poiché il gas è stato preventivamente trattato nel primo stadio di desolforazione, la concentrazione di H₂S è risultata essere piuttosto limitata (2,3 ppm). Per la CO₂ è stata ottenuta un'efficienza media di rimozione pari al 95%. A tal proposito, la figura 5.1 riporta un grafico in cui sono indicati l'efficienza di rimozione della CO₂ in funzione del tempo di prova e del pH della soluzione solvente.

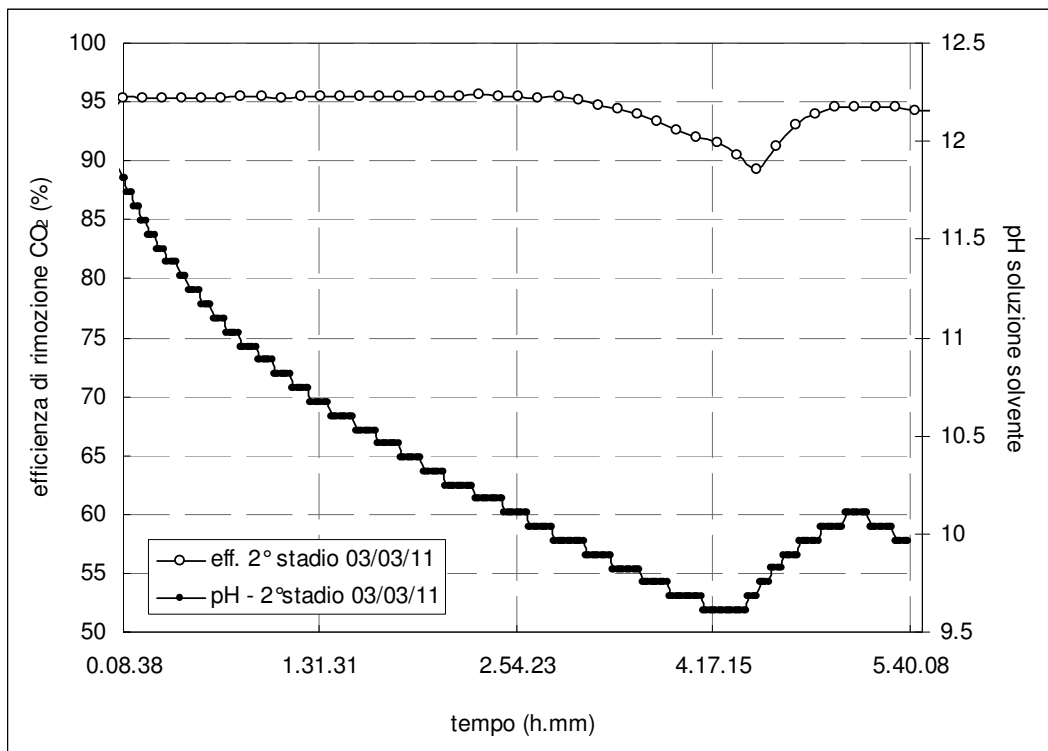


Figura 5.1. Efficienza di rimozione della CO₂ dal syngas in funzione del tempo di prova e del pH della soluzione solvente (MEA 5M).

Come si può notare dal grafico di figura 5.1, in tali condizioni operative l'efficienza del processo scende al di sotto del 95,0% non appena il pH della soluzione solvente scende al di sotto di 10. Quando l'efficienza del processo è scesa sotto il 90%, la soluzione solvente è stata reintegrata per ripristinare le condizioni iniziali di efficienza.

Nel corso della seconda prova, il syngas è stato prodotto dalla gassificazione di una miscela con il 5% in volume di carbone Sulcis. Nell'intervallo di prova (circa otto ore) in cui sono state utilizzate le sezioni di interesse, la portata di syngas grezzo è stata mediamente pari a 30 Nm³/h, con una concentrazione di CO₂ mediamente pari al 12% in volume.

In tali test il primo stadio di desolforazione non è stato utilizzato al fine di valutare l'effetto della separazione dell'H₂S nel secondo stadio, esercito con MDEA 3M fresca; il solvente è stato ricircolato con portata pari a 1320 dm³/h e periodicamente reintegrato con soluzione fresca per circa cinque ore. La MDEA, essendo un'ammina terziaria, non è in grado di reagire direttamente con la CO₂ poiché manca del legame N-H necessario per la formazione degli ioni carbammati (M. Edali et al., 2007). Essa viene normalmente utilizzata per la rimozione selettiva dell'H₂S in presenza di CO₂

(Savane et al.,1981). In queste condizioni operative si ha assorbimento dell'H₂S e della CO₂ secondo le seguenti reazioni (Austgen et al, 1989):



in cui R rappresenta il gruppo CH₂-CH₂OH.

In tale prova è stata ottenuta un'efficienza media di rimozione dell'H₂S pari all'87% e una efficienza media di rimozione della CO₂ pari al 65%. Nelle ultime tre ore di prova il solvente è stato portato a saturazione, come può essere osservato in figura 5.2.

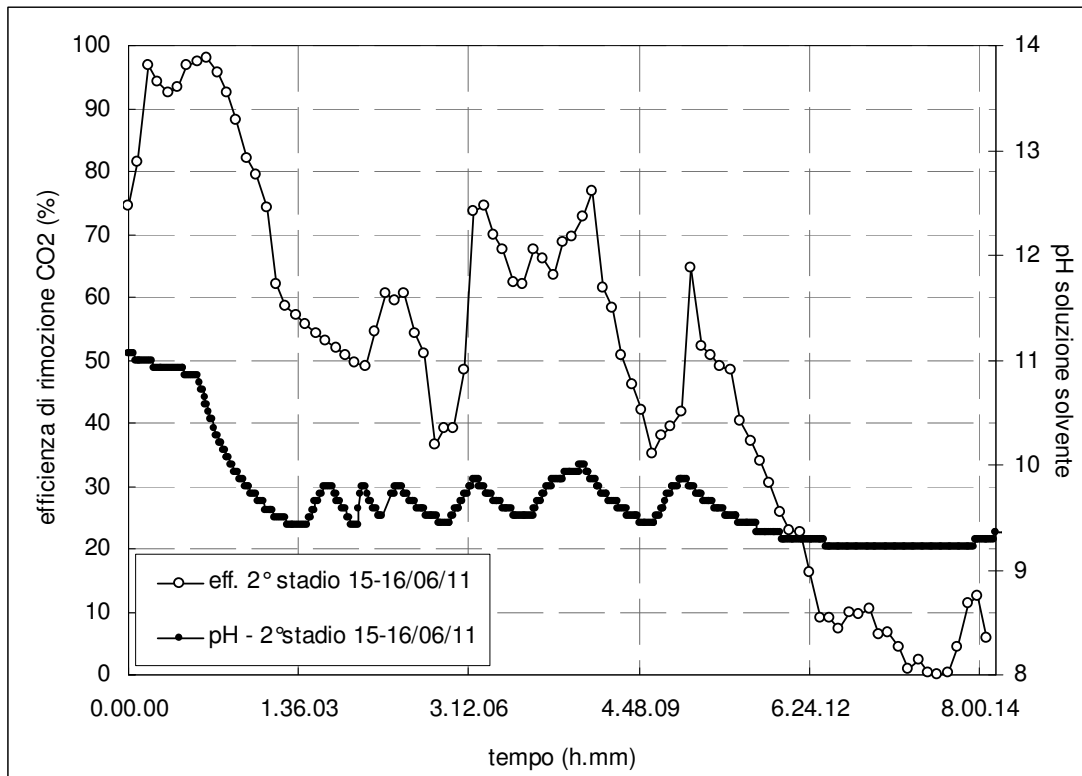


Figura 5.2. Efficienza di rimozione della CO₂ dal syngas in funzione del tempo di prova e del pH della soluzione solvente (MDEA 3M).

6. Test di separazione della CO₂ dai fumi di combustione

Nella campagna sperimentale oggetto del presente documento, oltre ai test di gassificazione sono state effettuate due prove preliminari in cui il reattore è stato impiegato come combustore al fine di testare il processo di assorbimento dell'anidride carbonica dai fumi. Tali test sperimentali sono stati eseguiti entrambi con carbone sudafricano, a basso tenore di zolfo.

Prima di analizzare nel dettaglio il processo di assorbimento della CO₂ dai fumi, il presente capitolo descrive, in maniera sintetica, le condizioni operative impiegate per l'esecuzione dei test sperimentali sul processo di combustione.

6.1 CONDIZIONI OPERATIVE DEL PROCESSO DI COMBUSTIONE

Dopo aver effettuato le consuete verifiche e l'avviamento delle apparecchiature ausiliarie, si è proceduto allo start-up della sezione di gassificazione. Il reattore è stato inizialmente caricato con i consueti 10 dm³ di argilla espansa (introdotta allo scopo di proteggere la griglia di sostegno del letto dal materiale in fase di combustione), 10 dm³ di pellet di legno (al quale viene aggiunto del materiale paraffinico per facilitarne l'ignizione) e 5 dm³ di carbone. Come di consueto, a seguito del caricamento iniziale, l'intero sistema è stato inertizzato mediante una corrente di azoto, inviata per un tempo prestabilito.

L'accensione del reattore di gassificazione è avvenuta secondo le classiche procedure per mezzo delle tre lampade in materiale ceramico poste a contatto con il letto di combustibile in prossimità dello strato di pellet di legno. Più complicata è stata la regolazione della portata di aria, sia dalle lampade che sottogriglia, nelle nuove condizioni di funzionamento. È stato quindi avviato il campionamento del gas, al fine di verificare il comportamento del processo; per il controllo della combustione, infatti, le concentrazioni nei fumi di ossigeno residuo, monossido di carbonio e anidride carbonica rappresentano i principali parametri per la verifica istante per istante del processo.

Terminata la fase di accensione, si è cercato di portare il processo a regime. Durante le prove sono stati effettuati piccoli caricamenti in modo tale da mantenere il più possibile stabile il sistema senza riempire eccessivamente il reattore, così da evitare il presentarsi di fenomeni quali pirolisi e devolatilizzazione del combustibile (oltre ad alterare la composizione tipica dei fumi, tali fenomeni presentano infatti notevoli problemi legati alla sicurezza dell'impianto). La massima temperatura,

nella zona di combustione, è stata mantenuta entro l'intervallo 900-1000 °C e, compatibilmente con le temperature stesse, sono stati limitati al minimo gli scarichi effettuati.

La figura 6.1 mostra i profili termici all'interno del reattore di gassificazione durante una prova di combustione, nella fase iniziale e in una fase stazionaria (successiva di circa tre ore alla precedente).

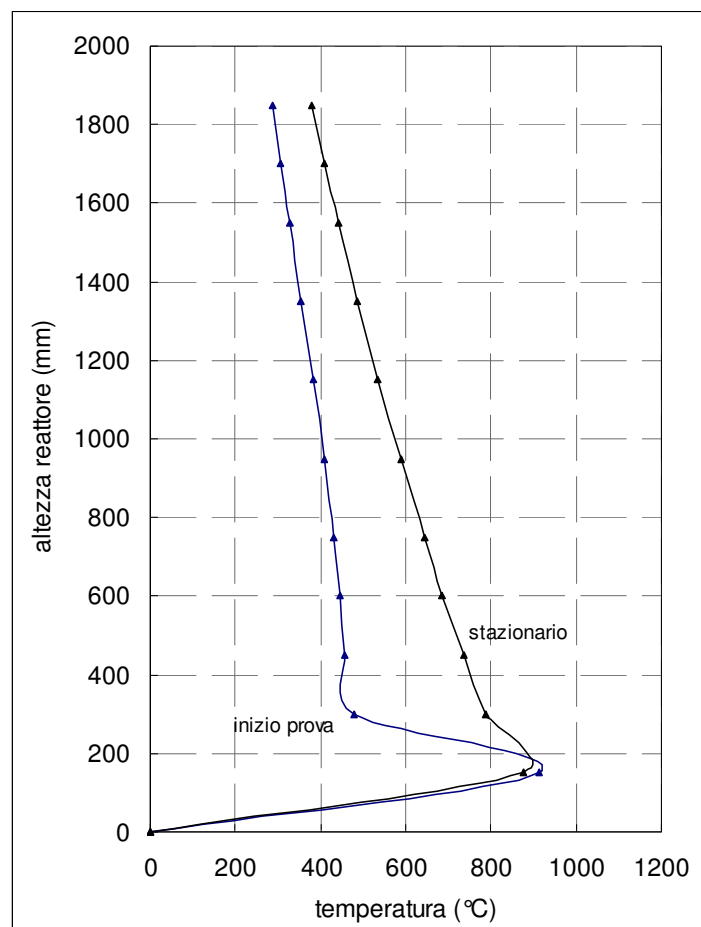


Figura 6.1. Profili termici all'interno del reattore di gassificazione.

La portata di aria durante le prove in oggetto è stata variata spesso al fine di controllare le temperature, mentre non è mai stato inviato vapore. Raggiunta la stabilità del processo, il gas prodotto è stato inviato alla colonna a riempimento per l'assorbimento della CO₂ tramite monoetanolamina in diverse concentrazioni.

6.2 CARATTERISTICHE DEI FUMI DI COMBUSTIONE E ANALISI DEL PROCESSO DI SEPARAZIONE DELLA CO₂

Le caratteristiche dei fumi di combustione in ingresso al sistema di assorbimento, presente nella linea di trattamento a freddo della piattaforma pilota, sono variabili a seconda dei parametri in gioco nel processo. Va sottolineato che nelle prove di combustione le misure di portata del gas sono relativamente poco attendibili, essendo i misuratori di portata calibrati su curve di taratura per syngas da gassificazione.

Nella prima prova di combustione (effettuata il 20/04/2011), la portata di aria (inviata sia da sottogriglia che dalle lampade) è stata variata spesso al fine di controllare le temperature. Solo a fine prova si è riusciti a regolare il valore dell'aria sottogriglia a 40-50 kg/h e a non inviare l'aria dalle lampade. A causa delle difficoltà riscontrate nella regolazione del processo, il gas è stato inviato alla colonna a riempimento per un periodo limitato nella fase conclusiva della prova. La concentrazione di CO₂ è stata pari a circa il 10% in volume, ma la composizione dei fumi non è risultata ottimale. Nel secondo stadio di desolforazione a freddo, esercito con MEA 5M fresca, il solvente è stato ricircolato con portata pari a 1200 dm³/h per circa 1,5 ore ma i risultati ottenuti in tale periodo di prova sono poco significativi.

Nella seconda prova (23/06/2011), una volta verificata l'accensione del letto, l'invio dell'aria attraverso le lampade è stato interrotto e contestualmente è stata inviata aria attraverso la griglia, con portata pari a 35-40 kg/h. Da quando il sistema raggiunge una condizione pressoché stazionaria, i fumi di combustione risultano costituiti principalmente da N₂ e CO₂, con concentrazione di anidride carbonica mediamente pari al 15% in volume.

La separazione della CO₂ dai fumi di combustione è stata effettuata nel secondo stadio di desolforazione a freddo esercito MEA 3M per circa 10 ore, con portata di ricircolo pari a 1200 dm³/h. La portata di solvente è stata regolata valutando il pH della soluzione all'interno del secondo stadio di desolforazione a freddo e controllando l'efficienza di rimozione del processo.

Come si può osservare in figura 6.2, l'efficienza di rimozione media della CO₂ nelle condizioni di funzionamento analizzate risulta pari al 99,6%.

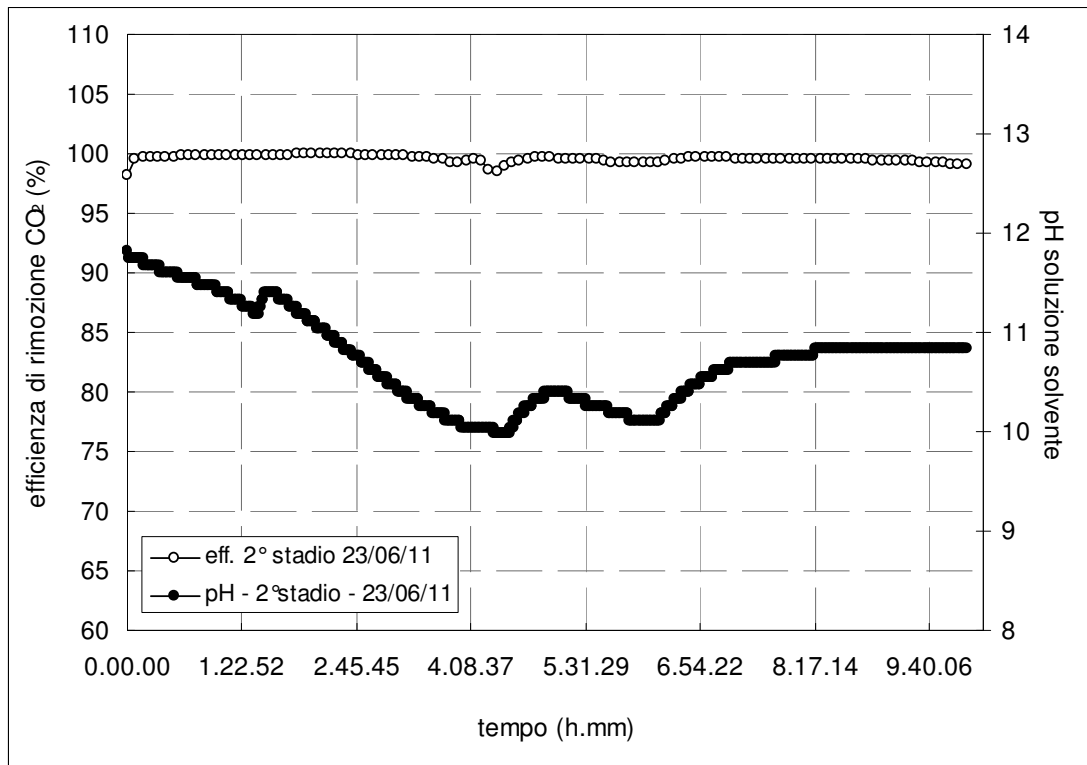


Figura 6.2. Efficienza di rimozione della CO₂ da fumi di combustione in funzione del tempo di prova e del pH della soluzione solvente (MEA 3M).

7. Conclusioni

Al fine di effettuare una valutazione generale delle prestazioni del processo di assorbimento dell'anidride carbonica in differenti condizioni operative è stata effettuata una campagna sperimentale nel corso della quale sono stati testati diversi solventi e differenti tipologie di gas nelle varie sezioni di assorbimento installate nella piattaforma pilota Sotacarbo. In particolare, sono state effettuate prove sperimentali sul syngas prodotto dalla gassificazione del carbone e su fumi di combustione ottenuti esercendo il reattore di gassificazione in condizioni sovrastechiometriche.

I test di assorbimento della CO₂ dai fumi di combustione sono stati effettuati sulla colonna a riempimento originariamente progettata come secondo stadio di desolforazione a freddo del syngas. Tale sistema è stato testato per oltre dieci ore con un solvente a base di monoetanolamina (MEA) 3M; il processo ha presentato una efficienza media di rimozione dell'anidride carbonica pari al 99,6%.

Relativamente al syngas, invece, i test operati con MEA 5M nei reattori a gorgogliamento della linea di trattamento a caldo del gas hanno presentato una efficienza di separazione dell'anidride carbonica dell'ordine del 98-99%; d'altra parte, le prove effettuate sulla colonna a riempimento suddetta hanno presentato efficienze del 95% nel corso delle prove con MEA 5M e del 65% circa (con una contemporanea rimozione dell'87% di H₂S) quando è stata impiegata MDEA.

I risultati riportati nel presente rapporto sono in ogni caso soggetti tipicamente a una notevole variabilità, per via della limitata stabilità dei sistemi a monte dei reattori impiegati per la separazione della CO₂. Per tale motivo uno studio più accurato del processo in esame necessita di una ulteriore messa a punto dell'impianto e di specifiche campagne sperimentali.

8. 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.
- D. M. Austgen, G. T. Rochelle, X. Peng, C. C. Chen. *Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems using the electrolyte-NRTL equation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 28, 1989, pp. 1060-1073.
- 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, A. Orsini, G. Calì, A. Pettinau (2009). *Coal gasification in the Sotacarbo coal-to-hydrogen experimental plant*. Proceedings of the International Conference HYPOTHESIS VIII, Lisboa, Portugal, April 1-3, 2009.
- H. Godini, D. Mowla (2008). *Selective study of H₂S and CO₂ absorption from gaseous mixtures by MEA in packed beds*. Chemical Engineering Research and Design, vol. 86, 2008, pp. 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, vol. 13, 1977, pp. 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, vol. 1, 2009, pp. 829-835.
- A. Pettinau, C. Amorino, F. Ferrara (2009). *Coal gasification experimental plant for a CO₂-free hydrogen production*. Proceedings of the 26th International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, USA, September 20-23, 2009.
- D. W. Savage, E. W. Funk (1981). *Selective Absorption of H₂S and CO₂ into aqueous solutions of Methyl-diethanolamine*. AIChE meeting, Houston, Texas, April 5-9, 1981.