



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Sperimentazione dei processi di separazione della CO₂ con ammine

F.Ferrara, G.Cali, M.Caboni, E.Maggio, D.Multineddu, A.Pettinau



Report RdS/2012/187

SPERIMENTAZIONE DEI PROCESSI DI SEPARAZIONE DELLA CO₂ CON AMMINE

F.Ferrara, G.Cali, M.Caboni, E.Maggio, D.Multineddu, A.Pettinau

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: 2.2 – Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili, la cattura ed il sequestro della CO₂

Responsabile del Progetto: Ing. Stefano Giammartini, ENEA

Indice

Sommario	4
1. Introduzione	5
2. Le sezioni di rimozione della CO₂ dell'impianto pilota Sotacarbo	6
2.1 Separazione dell'anidride carbonica nella colonna a riempimento.....	6
2.2 Separazione dell'anidride carbonica nella linea a caldo.....	7
2.3 Sistema di rigenerazione dei solventi a base di ammine.....	8
2.4 Sistema di campionamento e analisi.....	10
2.5 Sviluppi e adattamenti apportati nel corso del progetto	12
3. Obiettivi della sperimentazione	14
4. Obiettivi e organizzazione della campagna sperimentale.....	15
5. Analisi del processo di separazione della CO₂ dal syngas – reattori a gorgogliamento.....	16
5.1 Considerazioni generali sui test di separazione della CO ₂ dal syngas.....	16
5.2 Test sulla linea a caldo del 14/06/2012.....	16
5.3 Test sulla linea a caldo del 28/06/2012.....	17
5.4 Test sulla linea a caldo del 5/07/2012.....	18
5.5 Analisi complessiva delle prestazioni del processo.....	18
6. Analisi del processo di separazione della CO₂ dal syngas – colonna a riempimento	20
6.1 Considerazioni generali sui test di separazione della CO ₂ dal syngas.....	20
6.2 Test sulla colonna a riempimento del 26/07/2012.....	20
6.3 Test sulla colonna a riempimento del 02/08/2012.....	21
7. Analisi del processo di separazione della CO₂ dai fumi di combustione	22
7.1 Considerazioni generali sui test di rimozione della CO ₂ dai fumi di combustione	22
7.2 Test di rimozione della CO ₂ da fumi di combustione simulati del 7/12/2011.....	22
7.3 Test di rimozione della CO ₂ da fumi di combustione simulati del 15/02/2012.....	24
7.4 Test di rimozione della CO ₂ da fumi di combustione simulati del 1/03/2012	26
7.5 Test di rimozione della CO ₂ da fumi di combustione simulati del 22/03/2011	26
Conclusioni	29

Sommario

Le campagne sperimentali svolte sull'impianto pilota della piattaforma Sotacarbo nel corso delle precedenti annualità hanno consentito di mettere a punto le apparecchiature e le procedure sperimentali e di approfondire la conoscenza dei diversi processi. Sulla base dell'esperienza maturata sono state apportate alcune modifiche a diverse sezioni dell'impianto nell'intento di ottimizzare l'intero apparato sperimentale.

Il presente documento riporta una sintesi dei principali risultati ottenuti nei test di separazione della CO₂ effettuati nel corso della campagna sperimentale oggetto del presente progetto di ricerca. Nello specifico si riporta quanto emerso dalle prove sperimentali di assorbimento dell'anidride carbonica in due reattori a gorgogliamento, integrati con la sezione di CO-shift nella linea di trattamento "a caldo" del syngas, e in una colonna a riempimento originariamente progettata per la desolforazione a freddo del gas e appositamente alimentata, nel corso della campagna sperimentale in esame, ancora con monoetanolamina.

I due reattori a gorgogliamento della linea di trattamento "a caldo" del syngas sono stati alimentati, nel corso di tre differenti prove sperimentali, con il syngas prodotto dal gassificatore e preventivamente depurato da polveri, tar e composti dello zolfo nelle apposite sezioni d'impianto. Tale sistema ha presentato una efficienza media di rimozione della CO₂ pari al 94,4%.

La colonna a riempimento inizialmente progettata come secondo stadio di desolforazione a freddo è stata invece alimentata sia con fumi di combustione simulati mediante miscele bicomponente di N₂ e CO₂ stoccati in bombole, sia direttamente con il syngas prodotto dal gassificatore. I test su tale colonna sono stati effettuati in abbinamento al sistema di rigenerazione dei solventi. Dalle analisi risulta che la rimozione della CO₂ dai fumi di combustione è stata effettuata con un'efficienza massima dell'82,6%, mentre un'efficienza massima dell'84,2% è stata ottenuta rimuovendo l'anidride carbonica dal syngas prodotto dal gassificatore pilota.

1. Introduzione

Le campagne sperimentali svolte sull'impianto pilota della piattaforma Sotacarbo nel corso delle precedenti annualità hanno consentito di mettere a punto le apparecchiature e le procedure sperimentali e di approfondire la conoscenza dei diversi processi. Sulla base dell'esperienza maturata sono state apportate alcune modifiche a diverse sezioni dell'impianto nell'intento di ottimizzare l'intero apparato sperimentale. Rimane la necessità di proseguire l'ottimizzazione con sperimentazioni volte a integrare gli aspetti operativi delle varie sezioni, garantire l'accuratezza delle misure effettuate e approfondire le conoscenze relative alle sezioni di recente acquisizione.

Nello specifico, per quanto riguarda il processo di assorbimento chimico dell'anidride carbonica mediante solventi a base di ammine, nell'impianto pilota Sotacarbo sono state apportate delle modifiche ai reattori di separazione della CO₂ ed è stata installata e testata una nuova sezione di rigenerazione delle ammine. L'impianto pilota su cui sono state eseguite le sperimentazioni oggetto del presente lavoro è descritto nel dettaglio nel documento "Produzione di energia elettrica e H₂" (Miraglia et al., 2012), elaborato nell'ambito dello stesso progetto di ricerca.

Il presente documento riporta una sintesi dei principali risultati ottenuti nei test di separazione della CO₂ effettuati nel corso della campagna sperimentale oggetto del presente progetto di ricerca. Nello specifico si riporta di seguito quanto emerso dalle prove sperimentali di assorbimento dell'anidride carbonica in due reattori a gorgogliamento, appositamente realizzati e generalmente alimentati con monoetanolammina (MEA), presenti nella linea di trattamento "a caldo" del syngas, e in una colonna a riempimento originariamente progettata per la desolfurazione a freddo del gas e appositamente alimentata, nel corso della campagna sperimentale in esame, ancora con monoetanolammina. Nella linea di trattamento a caldo dell'impianto pilota è stata studiata la separazione della CO₂ dal syngas prodotto nella piattaforma pilota, mentre la colonna a riempimento è stata utilizzata per studiare il processo di separazione della CO₂ sia dallo stesso syngas, sia dai fumi di combustione simulati mediante una miscela bicomponente, composta da CO₂ e N₂ stoccati in bombole. La soluzione di MEA ricca in CO₂, proveniente dalle diverse prove, è stata inviata alla colonna di desorbimento della nuova sezione di rigenerazione, sia in discontinuo che in continuo con la colonna di desolfurazione.

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

L'impianto pilota Sotacarbo, su cui sono state eseguite le sperimentazioni oggetto del presente lavoro, comprende una sezione di gassificazione e due differenti linee di trattamento del gas, 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, 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 (aria e vapore), il caricamento del combustibile e il controllo dei parametri di processo.

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

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

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 questa linea il gas è compresso (per vincere le perdite di carico delle apparecchiature a valle), riscaldato (fino a circa 350-400 °C) e inviato a un sistema di desolforazione a caldo, costituito da un filtro catalitico che opera l'idrogenazione del COS e da due assorbitori dell'H₂S disposti in configurazione lead-leg, riempiti con un sorbente a base di ossido di zinco, e successivamente a un sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO₂. Infine il gas viene inviato all'unità di purificazione dell'idrogeno costituita da un sistema PSA (Pressure Swing Adsorption).

2.1 Separazione dell'anidride carbonica nella colonna a riempimento

Come precedentemente accennato, la separazione della CO₂ può essere effettuata nella colonna a riempimento (figura 2.1), inizialmente progettata come secondo stadio di desolforazione a freddo e dimensionata per trattare l'intera portata di syngas prodotta nella sezione di gassificazione.

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



Figura 2.1. Secondo stadio di desolforazione a freddo.

Nel corso di alcuni test di assorbimento della CO_2 oggetto del presente rapporto, tale colonna è stata alimentata con il syngas prodotto dal gassificatore o con fumi di combustione (simulati mediante bombole), impiegando come solvente una soluzione acquosa di ammine (in particolare MEA, monoetanolamina).

2.2 Separazione dell'anidride carbonica nella linea a caldo

Il syngas proveniente dalla sezione di desolforazione a caldo (circa $20\text{-}25 \text{ Nm}^3/\text{h}$, con un contenuto di composti solforati generalmente inferiore a 1 ppm) è inviato al sistema integrato di CO-shift e assorbimento dell'anidride carbonica. Come si evince dalla figura 2.2, a valle del primo stadio di CO-shift, una parte del syngas viene refrigerato e inviato allo stadio intermedio di assorbimento della CO_2 , al fine di ridurre la concentrazione di anidride carbonica in ingresso al secondo stadio di CO-shift, spostando così l'equilibrio verso i prodotti della reazione. Il syngas proveniente dal secondo stadio di CO-shift viene invece inviato per intero al secondo stadio di assorbimento della CO_2 (Amorino et al., 2007).

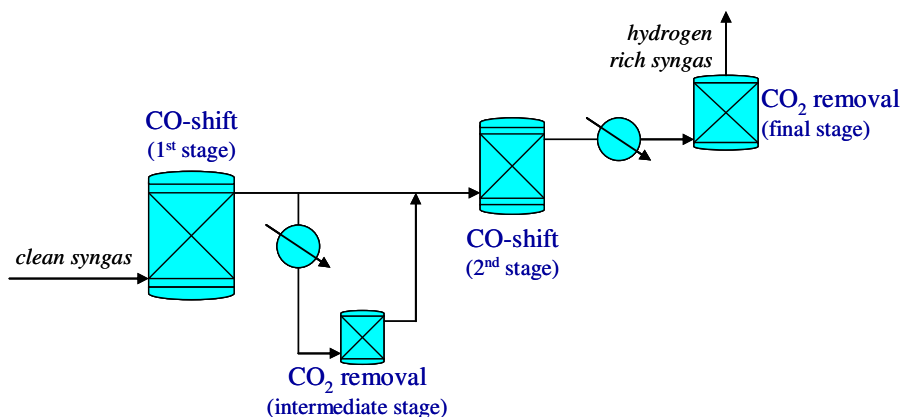


Figura 2.2. Schema di flusso del sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO_2 .

La separazione della CO₂ dal syngas avviene all'interno dei due reattori, mediante assorbimento chimico, con soluzioni acquose di ammine. I reattori (figura 2.3) sono realizzati in acciaio inossidabile (AISI 316L) e hanno forma cilindrica con diametro di 1 m e capacità di 444 dm³.



Figura 2.3. Reattori di assorbimento dell'anidride carbonica.

La corrente gassosa, alla temperatura di circa 30 °C, si disperde uniformemente nella fase liquida attraverso 40 diffusori ceramici di forma cilindrica; il solvente viene invece alimentato dal fondo del reattore. Il gas, gorgoglia nel liquido e la CO₂ in fase gassosa viene assorbita dalla fase liquida. Infine il gas povero di CO₂ esce dalla testa del reattore per poi essere inviato alla sezione successiva.

2.3 Sistema di rigenerazione dei solventi a base di ammine

Nel mese di agosto 2011 è stato installato, presso la piattaforma pilota Sotacarbo, un sistema di rigenerazione termica di solventi a base amminica in grado di rigenerare in continuo e in batch le soluzioni amminiche provenienti dalle varie sezioni di abbattimento della CO₂.

L'unità è stata concepita per effettuare la rigenerazione di una soluzione di ammine carica di CO₂ tramite una colonna di stripping che utilizza, come desorbente, la soluzione da rigenerare. In figura 2.4 si riporta lo schema semplificato del sistema di rigenerazione.

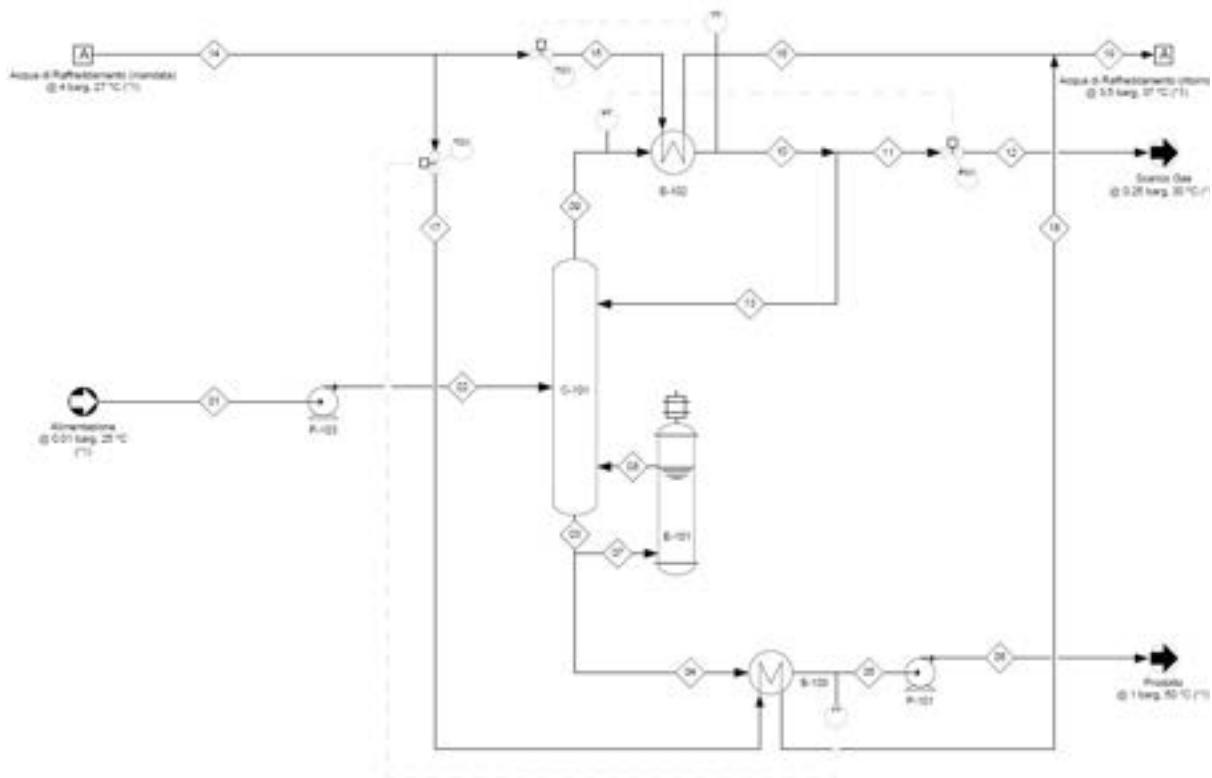


Figura 2.4. Schema semplificato del sistema di rigenerazione delle ammine.

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

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

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

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

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

Il condensatore utilizza, per il raffreddamento, acqua tecnica (la cui temperatura è pari a 25-30 °C) e, durante il processo, subisce un incremento di temperatura pari a circa 10 °C.

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

colonna. Le variabili di controllo e le temperature principali sono visualizzabili a pannello e in sala controllo, tramite il sistema di regolazione e controllo (SRC) della piattaforma pilota.

Tutti i loop di controllo possono essere comandati, impostati e monitorati sul quadro attraverso i diversi moduli di controllo, interruttori, pulsanti e spie luminose poste su di esso. Gli allarmi di malfunzionamento sono visualizzati tramite apposite spie applicate sul quadro.

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

2.4 Sistema di campionamento e analisi

A supporto delle sperimentazioni, l'impianto 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 CO_2 , H_2 , O_2 , CO , CH_4 , N_2 , H_2S , COS , C_2H_6 e C_3H_8 (Ferrara et al., 2009).

Sulla soluzione, in ingresso e in uscita dal sistema, sono stati effettuati campionamenti a intervalli prestabiliti, al fine di valutare il grado di efficienza del processo. I campioni raccolti durante la sperimentazione sono stati in seguito caratterizzati, nei laboratori Sotacarbo, in termini di pH, densità e caricamento di CO_2 , espresso come rapporto tra le moli di CO_2 e le moli di ammina. Le misure di pH sono state eseguite mediante un pHmetro (WTW- InoLab pH720), mentre le analisi di densità sono state condotte con un densimetro dotato di termometro, che presenta campo scala $1,000 - 1,200 \text{ g/cm}^3$ (divisione $0,002 \text{ g/cm}^3$) e con zavorra in piombo.



Figura 2.5. pHmetro (WTW- InoLab pH720).



Figura 2.6. Densimetro.

Per determinare il caricamento delle soluzioni è stata utilizzata la metodica proposta da *SINTEF* (Trondheim, Norvegia), che si basa sul trattamento del campione con cloruro di bario che porta alla precipitazione del carbonato di bario e alla sua titolazione con acido cloridrico e idrossido di sodio. Per approfondimenti su tale metodologia si rimanda al documento “Impianto da banco per la separazione della CO₂ e la rigenerazione di solventi a base di ammine: messa a punto delle apparecchiature e analisi sperimentale del processo” (Ferrara et al., 2012), sviluppato nell’ambito del presente progetto di ricerca.



Figura 2.7. Fase di titolazione della metodica SINTEF.

2.5 Sviluppi e adattamenti apportati nel corso del progetto

Come anticipato, il secondo stadio di desolfurazione a freddo è stato progettato per effettuare la desolfurazione del syngas mediante 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. Il solvente, contenuto nel serbatoio posto nel fondo della colonna, viene pompato nella parte alta della colonna mediante due pompe centrifughe che funzionano alternativamente e diffuso sulla superficie del riempimento mediante ugelli spruzzatori. Il reintegro della soluzione solvente è valutato mediante i valori di pH e pOH che vengono rilevati in continuo.

Come precedentemente anticipato, la colonna a riempimento è stata utilizzata anche per lo studio del processo di separazione della CO₂ sia da fumi di combustione (simulati mediante una miscela bicomponente, composta da CO₂ e N₂ stoccati in bombole) che da syngas prodotto nel gassificatore pilota. Al fine di rendere la colonna più adatta allo svolgimento di tali test sperimentali, sono state apportate alcune modifiche al sistema di ricircolo delle soluzioni solventi.

La configurazione iniziale di progetto prevedeva l'invio della soluzione solvente, mediante le due pompe di cui sopra, dal fondo della colonna alla parte alta della stessa, seguendo un ciclo chiuso. Le modifiche apportate consentono ora l'utilizzo della colonna anche con una configurazione a ciclo aperto del circuito di rilancio. In particolare, con riferimento alla figura 2.8, la pompa P2 continua a prelevare solvente dal fondo della colonna consentendo, quindi, di utilizzare la colonna secondo le condizioni di progetto, mentre la pompa P1 è collegata a un serbatoio esterno da cui preleva soluzione fresca per inviarla agli ugelli spruzzatori. Lo scarico della soluzione avviene tramite una valvola manuale posta nel fondo del serbatoio (fondo colonna).

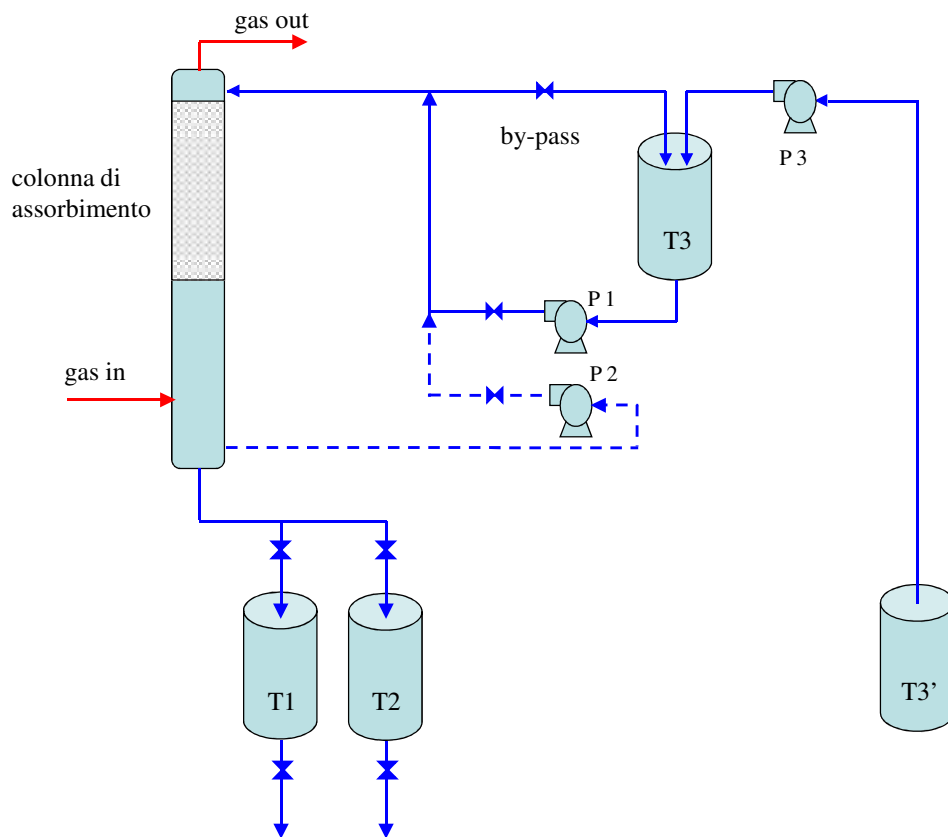


Figura 2.8. Schema di funzionamento a ciclo aperto del II stadio di desolforazione.

Come si può osservare nello schema riportato in figura 2.8, la soluzione amminica fresca viene caricata nel serbatoio T3 da cui è immessa nella parte alta della colonna di assorbimento, mediante la pompa P3. La soluzione incontra il gas in controcorrente, e viene quindi inviata per caduta dal fondo della colonna ad uno dei due serbatoi T1 o T2.

3. Obiettivi della sperimentazione

Nel presente paragrafo sono elencati, in maniera sintetica, i principali obiettivi della campagna sperimentale relativi alla valutazione delle prestazioni del processo di assorbimento dell'anidride carbonica nelle diverse sezioni. 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;
- valutazione complessiva dei cicli di assorbimento della CO₂ e rigenerazione delle ammine.

4. Obiettivi e 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.

Relativamente al processo di separazione della CO₂, sono state programmata 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 eseguite complessivamente 26 prove sperimentali sull'impianto pilota (per un totale di circa 420 ore di sperimentazione), di cui 9 prove hanno coinvolto la sezione 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), purificazione dell'idrogeno (HSP, *hydrogen separation*) e sezione di rigenerazione delle ammine (RIG).

Figura 4.1. Organizzazione dei test sperimentali.

Data	Obiettivo principale	Sezioni d'impianto interessate						
		GSF	ESP	CGD	ICE	HGT	HSP	RIG
07/12/11	Separaz. CO ₂ da fumi e rigeneraz. ammine	-	-	X	-	-	-	X
15/02/12	Separaz. CO ₂ da fumi e rigeneraz. ammine	-	-	X	-	-	-	X
01/03/12	Separaz. CO ₂ da fumi e rigeneraz. ammine	-	-	X	-	-	-	X
22/03/12	Separaz. CO ₂ da fumi e rigeneraz. ammine	-	-	X	-	-	-	X
14/06/12	Gassificazione + linea a caldo	X	-	-	-	X	X	-
28/06/12	Gassificazione + linea a caldo	X	-	-	-	X	X	-
05/07/12	Gassificazione + linea a caldo	X	-	-	-	X	X	-
26/07/12	Separaz. CO ₂ da syngas e rigeneraz. ammine	X	-	X	-	-	-	X
02/08/12	Separaz. CO ₂ da syngas e rigeneraz. ammine	X	-	X	X	-	-	X

Nello specifico, delle nove prove di separazione della CO₂, tre sono state realizzate nella linea a caldo di produzione dell'idrogeno e sei sono state realizzate nella linea a freddo. Di queste, una è stata effettuata trattando syngas prodotto dal gassificatore, mentre nelle altre quattro sono stati trattati fumi di combustione simulati attraverso una miscela bicomponente di N₂ e CO₂.

5. Analisi del processo di separazione della CO₂ dal syngas – reattori a gorgogliamento

Il presente capitolo riporta, in sintesi, i principali risultati dei test di separazione dell’anidride carbonica dal syngas negli appositi reattori a gorgogliamento presenti nella linea di trattamento a caldo del gas mediante assorbimento chimico con monoetanolamina.

5.1 Considerazioni generali sui test di separazione della CO₂ dal syngas

L’obiettivo generale delle prove sperimentali sulla linea a caldo è stato quello di testare il funzionamento delle varie sezioni costituenti tale linea di trattamento per la produzione di idrogeno. In particolare, le prove sono state programmate, tra l’altro, per verificare il funzionamento e le prestazioni del processo di assorbimento della CO₂ nei reattori a gorgogliamento, 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 CO-shift stesso. 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 desolfurazione per poi arrivare per gradi all’utilizzo del PSA.

Le caratteristiche del syngas in ingresso ai sistemi di assorbimento della CO₂ presenti nella piattaforma pilota sono fortemente variabili a seconda dei numerosi parametri in gioco nell’intero processo. In particolare il gas che arriva nei reattori a gorgogliamento, deriva dal processo di gassificazione e dai successivi trattamenti di lavaggio, desolfurazione e CO-shift. Quest’ultimo, nelle condizioni di funzionamento ottimali, opera con una efficienza di conversione del CO pari circa al 98,5%.

È inoltre opportuno specificare che, una volta riempiti i reattori di solvente fresco, questo viene reintegrato via via che il processo avanza; il reintegro è regolato manualmente sulla base del pH della soluzione all’interno del gorgogliatore.

Infine, nel corso dei test oggetto del presente capitolo, non è stato impiegato il sistema di rigenerazione (come risulta dalla tabella 4.1).

5.2 Test sulla linea a caldo del 14/06/2012

La prima prova sperimentale impiegante l’intera linea di trattamento a caldo del syngas è stata eseguita alimentando al gassificatore carbone russo, a basso tenore di zolfo, miscelato con piccole percentuali (5%) di carbone Sulcis, ad alto tenore di zolfo. Tali combustibili sono stati caratterizzati nei laboratori Sotacarbo e la tabella 5.1 riporta una sintesi dei risultati medi delle analisi effettuate.

Tabella 5.1. Caratterizzazione dei combustibili impiegati.

Tipologia di combustibile	Carbone russo	Carbone Sulcis	Miscela (5% Sulcis)
<i>Analisi immediata (in massa)</i>			
Carbonio fisso	80,19	40,65 %	78,21
Umidità	2,38	7,45 %	2,63
Volatili	4,81	40,45 %	6,59
Ceneri	12,62	11,45 %	12,56
<i>Analisi elementare (in massa)</i>			
Carbonio totale	81,55	66,49 %	80,80
Idrogeno	1,64	6,18 %	1,87
Azoto	0,79	1,41 %	0,82
Zolfo	1,01	7,02 %	1,31
Ossigeno	n.d.	n.d.	n.s.
Umidità	2,38	7,45 %	2,63
Ceneri	12,62	11,45 %	12,56
<i>Potere calorifico (MJ/kg)</i>			
Potere calorifico superiore	29,39	22,59	29,05
Potere calorifico inferiore	28,96	21,07	28,57

Il test è stato realizzato utilizzando aria come agente gassificante e la portata del syngas inviato alla linea a caldo è stata mediamente pari a 19,4 Nm³/h, con una concentrazione di CO₂ mediamente pari al 13,3% in volume.

Lo stadio di CO-shift ad alta temperatura è stato esercito impiegando catalizzatori convenzionali a base di ossidi di ferro, cromo e rame, mentre non sono stati impiegati catalizzatori idonei al processo di CO-shift a bassa temperatura. Principalmente per tale motivo, con una portata di vapore pari a 3,4 kg/h, l'efficienza del processo di CO-shift (valutata come rapporto tra le moli di CO che si convertono in H₂ e CO₂ e quelle iniziali) è stata pari al 23,3%.

Il syngas proveniente dal processo di CO-shift (con una concentrazione di CO₂ mediamente pari al 12,3% in volume) è stato quindi inviato per intero al secondo stadio di assorbimento della CO₂, alimentato con monoetanolamina (MEA) 5M in maniera tale da mantenere il livello di solvente all'interno del reattore costante e pari a 320 mm. Di tale sistema non è possibile determinare l'efficienza di rimozione in quanto la composizione del gas, misurata dal gas cromatografo in uscita dall'assorbitore, non risulta essere attendibile.

5.3 Test sulla linea a caldo del 28/06/2012

A causa dei problemi riscontrati nel corso della prima prova di assorbimento della CO₂ sulla linea a caldo, la seconda prova sperimentale su tale linea è stata eseguita con analoghe condizioni operative. Il gassificatore è dunque stato alimentato con la stessa miscela di carbone della prova precedente (95% di carbone russo e 5% di carbone Sulcis). Il test è stato realizzato utilizzando aria come agente gassificante e la portata del syngas inviato alla linea a caldo è stata mediamente pari a circa 18 Nm³/h, con una concentrazione di CO₂ mediamente pari al 15% in volume.

Lo stadio di CO-shift ad alta temperatura è stato esercito impiegando catalizzatori convenzionali a base di ossidi di ferro, cromo e rame, mentre, come per la prova precedente, non sono stati impiegati catalizzatori idonei al processo di CO-shift a bassa temperatura. Principalmente per tale motivo, con una portata di vapore pari a 2,9 kg/h, l'efficienza del processo di CO-shift (valutata come rapporto tra le moli di CO che si convertono in H₂ e CO₂ e quelle iniziali) è stata pari al 9,02%.

Il syngas proveniente dal processo di CO-shift (con una concentrazione di CO₂ mediamente pari al 9,2% in volume) è stato quindi inviato per intero al secondo stadio di assorbimento della CO₂, alimentato con monoetanolamina (MEA) 5M in maniera tale da mantenere il livello di solvente all'interno del reattore costante e pari a 320 mm. Tale sistema è stato in grado di fornire una efficienza di rimozione della CO₂ pari al 94,4% (calcolata come rapporto tra le moli di CO₂ separate dall'assorbitore e quelle in ingresso allo stesso).

La tabella 5.2 riporta in sintesi le composizioni del syngas a monte e a valle delle sezioni di CO-shift e di separazione della CO₂.

Tabella 5.2. Caratterizzazione dei combustibili impiegati.

	Ingresso CO-shift	Uscita CO-shift	Uscita assorbim. CO ₂
Portata volumetrica (Nm ³ /h)	17.94	17.94	15.71
Portata molare (kmol/h)	0.8004	0.8004	0.7007
<i>Composizione del syngas</i>			
H ₂	14,76%	16,35%	18,68%
O ₂	0,00%	0,86%	1,73%
N ₂	56,04%	60,56%	66,26%
CH ₄	0,55%	0,58%	0,65%
CO	13,64%	12,41%	12,09%
CO ₂	15,01%	9,24%	0,59%
etano	0,00%	0,00%	0,00%
H ₂ S	0,00%	0,00%	0,00%
COS	0,00%	0,00%	0,00%
propano	0,00%	0,00%	0,00%

Il decremento, apparentemente assurdo, che si riscontra nella concentrazione di CO₂ tra monte e valle del reattore di CO-shift è dovuto presumibilmente alla combinazione di due effetti: da un lato, per via delle pressioni decrescenti, si è rilevata una piccola infiltrazione d'aria nella presa di campionamento a valle della stessa sezione di CO-shift, che altera leggermente le composizioni rilevate dal gas cromatografo; d'altra parte, i valori riportati in tabella non sono istantanei, ma mediati in un intervallo temporale di poco meno di cinque ore.

5.4 Test sulla linea a caldo del 5/07/2012

La terza prova sperimentale impiegante l'intera linea di trattamento a caldo del syngas è stata eseguita alimentando il gassificatore con una miscela composta per l'80% (in volume) da carbone sudafricano e per il restante 20% da pellet di legno. Tali combustibili sono stati caratterizzati nei laboratori Sotacarbo e la tabella 5.3 riporta una sintesi dei risultati medi delle analisi effettuate.

Tabella 5.3. Caratterizzazione dei combustibili impiegati.

Tipologia di combustibile	Carbone		Miscela
	sudafricano	Pellet di legno	(20% pellet)
<i>Analisi immediata (in massa)</i>			
Carbonio fisso	72,58	17,70	61,604
Umidità	3,64	8,57	4,626
Volatili	8,81	73,32	21,712
Ceneri	14,97	0,42	12,06
<i>Analisi elementare (in massa)</i>			
Carbonio totale	75,56	79,51	76,35
Idrogeno	3,86	11,18	5,324
Azoto	1,40	0,32	1,184
Zolfo	0,57	0,00	0,456
Ossigeno	n.d.	n.d.	n.d.
Umidità	3,64	8,57	4,626
Ceneri	14,97	0,42	12,06
<i>Potere calorifico (MJ/kg)</i>			
Potere calorifico superiore	28,10	18,45	26,17
Potere calorifico inferiore	27,18	16,85	25,11

Come di consueto, il test è stato realizzato utilizzando aria come agente gassificante e la portata del syngas inviato alla linea a caldo è stata mediamente pari a circa 23,6 Nm³/h, con una concentrazione di CO₂ mediamente pari al 12,6% in volume.

Come per le prove precedenti, nel processo di CO-shift è stato impiegato solo lo stadio di ad alta temperatura, con catalizzatori convenzionali a base di ossidi di ferro, cromo e rame. L'efficienza di tale processo (valutata come rapporto tra le moli di CO che si convertono in H₂ e CO₂ e quelle iniziali) è stata pari al 11,02%, con una portata di vapore pari a 3,3 kg/h,

Il syngas proveniente dal processo di CO-shift è stato quindi inviato per intero al secondo stadio di assorbimento della CO₂, alimentato con monoetanolamina (MEA) 5M in maniera tale da mantenere il livello di solvente all'interno del reattore costante e pari a 320 mm. Come nel caso della prima prova sulla linea a caldo, non è possibile determinare l'efficienza di rimozione della CO₂ in quanto la composizione del gas, misurata dal gas cromatografo in uscita dall'assorbitore, non risulta essere attendibile.

5.5 Analisi complessiva delle prestazioni del processo

La seguente tabella 5.4 riporta una sintesi delle prestazioni dei processi di CO-shift e di separazione dell'anidride carbonica nel corso delle prove sperimentali effettuate con syngas prodotto nella sezione di gassificazione della piattaforma pilota Sotacarbo.

Tabella 5.4. Confronto tra le prestazioni riscontrate nelle prove.

Test	1. 14/06/2012	2. 28/06/2012	3. 05/07/2012
Portata syngas (Nm ³ /h)	19,38	17,94	23,60
Concentrazione iniziale di CO ₂ (% in vol.)	13,3	15,0	12,6
Solvente	MEA 5M	MEA 5M	MEA 5M
Portata vapore CO-shift (kg/h)	3,40	2,92	3,28
Efficienza conversione CO	23,29%	9,02%	11,02%
Efficienza rimozione CO ₂	n.s.	94,41%	n.s.

6. Analisi del processo di separazione della CO₂ dal syngas – colonna a riempimento

Analogamente al capitolo precedente, il presente capitolo riporta i principali risultati dei due test di separazione dell’anidride carbonica dal syngas nella colonna a riempimento (originariamente dimensionata come secondo stadio di desolforazione a freddo del syngas) mediante assorbimento chimico con monoetanolamina.

6.1 Considerazioni generali sui test di separazione della CO₂ dal syngas

L’obiettivo principale dei due test effettuati sulla colonna a riempimento è stato quello di testare il processo di separazione della CO₂ associato al sistema di rigenerazione del solvente.

Il syngas che giunge alla colonna a riempimento proviene dal gassificatore e, successivamente dal lavaggio nello scrubber e da un successivo lavaggio nel primo stadio di desolforazione a freddo, dove vengono rimossi quasi completamente i composti dello zolfo (H₂S e COS). Non essendo trattato in alcun sistema di CO-shift, il gas in ingresso alla colonna a riempimento è caratterizzato da una concentrazione di CO₂ tipicamente inferiore a quella riscontrata nei test di cui al capitolo precedente.

A differenza di quanto effettuato nei reattori a gorgogliamento, nella colonna a riempimento il syngas viene lavato con una corrente continua di ammina (fresca o rigenerata), con portata nota, che attraversa una sola volta la colonna per poi essere raccolta e inviata al sistema di rigenerazione.

6.2 Test sulla colonna a riempimento del 26/07/2012

La prima prova sperimentale, nell’ambito della campagna sperimentale oggetto del presente rapporto, in cui il secondo stadio di desolforazione a freddo è stato alimentato con monoetanolamina 5M come separatore della CO₂ (congiuntamente al sistema di rigenerazione) è stata eseguita alimentando al gassificatore una miscela composta per il 60% da carbone russo, a basso tenore di zolfo, e per il restante 40% da carbone Sulcis, ad alto tenore di zolfo (dal momento che i due combustibili, considerati in mucchio, hanno densità pressoché identiche, tali percentuali, misurate in termini volumetrici, possono essere intese anche in termini massici). Tali combustibili sono stati caratterizzati nei laboratori Sotacarbo e la tabella 6.1 riporta una sintesi dei risultati medi delle analisi effettuate.

Tabella 6.1. Caratterizzazione dei combustibili impiegati.

Tipologia di combustibile	Carbone russo	Carbone Sulcis	Miscela (40% Sulcis)
<i>Analisi immediata (in massa)</i>			
Carbonio fisso	80,19	40,65 %	64,37
Umidità	2,38	7,45 %	4,41
Volatili	4,81	40,45 %	19,07
Ceneri	12,62	11,45 %	12,15
<i>Analisi elementare (in massa)</i>			
Carbonio totale	81,55	66,49 %	75,53
Idrogeno	1,64	6,18 %	3,46
Azoto	0,79	1,41 %	1,04
Zolfo	1,01	7,02 %	3,41
Ossigeno	n.d.	n.d.	n.s.
Umidità	2,38	7,45 %	4,41
Ceneri	12,62	11,45 %	12,15
<i>Potere calorifico (MJ/kg)</i>			
Potere calorifico superiore	29,39	22,59	26,67
Potere calorifico inferiore	28,96	21,07	25,80

Il test è stato realizzato utilizzando aria come agente gassificante e la colonna a riempimento per la rimozione della CO₂ è stata impiegata per tre differenti fasi di assorbimento (per una durata complessiva di circa 220 minuti), intervallate dalle fasi di rigenerazione.

La tabella 6.2 mostra, per ciascuna delle tre fasi di assorbimento suddette, le caratteristiche medie del syngas in ingresso all'assorbitore, la portata di solvente e l'efficienza di rimozione della CO₂.

Tabella 6.2. Prestazioni globali del processo di assorbimento.

	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>	<i>Fase 3</i>
<i>Durata (minuti)</i>	79	71	71
<i>Caratteristiche del syngas in ingresso</i>			
Portata massica (kg/h)	27,7	22,9	11,8
Potere calorifico inferiore (MJ/kg)	3,97	2,88	2,87
Concentrazione di CO ₂ (% in vol.)	7,40	3,93	4,92
<i>Prestazioni globali del processo di assorbimento</i>			
Portata di solvente (dm ³ /h)	113,4	107,6	111,7
Efficienza di assorbimento della CO ₂	84,9%	78,6%	76,6%

6.3 Test sulla colonna a riempimento del 02/08/2012

Così come la prima, anche la seconda prova sperimentale, nell'ambito della campagna sperimentale oggetto del presente rapporto, in cui il secondo stadio di desolforazione a freddo è stato alimentato con monoetanolamina 5M come separatore della CO₂ (congiuntamente al sistema di rigenerazione) è stata eseguita alimentando al gassificatore una miscela composta per il 60% da carbone russo, a basso tenore di zolfo, e per il restante 40% da carbone Sulcis, ad alto tenore di zolfo (tabella 6.1). Anche in tale prova la colonna a riempimento per la rimozione della CO₂ è stata impiegata per tre differenti fasi di assorbimento (per una durata complessiva di circa 230 minuti), intervallate dalle fasi di rigenerazione.

La tabella 6.3 mostra, per ciascuna delle tre fasi di assorbimento suddette, le caratteristiche medie del syngas in ingresso all'assorbitore, la portata di solvente e l'efficienza di rimozione della CO₂.

Tabella 6.3. Prestazioni globali del processo di assorbimento.

	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>	<i>Fase 3</i>
<i>Durata (minuti)</i>	78	85	68
<i>Caratteristiche del syngas in ingresso</i>			
Portata massica (kg/h)			
Potere calorifico inferiore (MJ/kg)	3,74	3,36	3,13
Concentrazione di CO ₂ (% in vol.)	5,24	9,21	8,97
<i>Prestazioni globali del processo di assorbimento</i>			
Portata di solvente (dm ³ /h)	56,2	97,6	71,7
Efficienza di assorbimento della CO ₂	70,4%	74,2%	74,1%

Dalla tabella emerge che nel corso della prova in esame sono state ottenute efficienze di rimozione leggermente più basse di quelle riscontrate nella prova precedente, di cui al paragrafo 6.1.

7. Analisi del processo di separazione della CO₂ dai fumi di combustione

Nella campagna sperimentale oggetto del presente documento, oltre ai test di gassificazione sono state eseguite quattro prove per studiare il processo di assorbimento della CO₂ dai fumi di combustione.

7.1 Considerazioni generali sui test di rimozione della CO₂ dai fumi di combustione

Il principale obiettivo dei di rimozione della CO₂ dai fumi di combustione è quello di valutare, nelle tipiche condizioni operative delle centrali termoelettriche a carbone, le prestazioni delle sezioni di assorbimento dell'anidride carbonica e di rigenerazione dei solventi a base di ammine. Nello specifico per le prove effettuate ci si è posto l'obiettivo di valutare le prestazioni della sezione di assorbimento della CO₂ utilizzando MEA 5M con diversi caricamenti iniziali ($\text{moli}_{\text{CO}_2}/\text{moli}_{\text{MEA}}$), valutare le prestazioni della sezione di rigenerazione e valutare complessivamente i cicli di assorbimento-rigenerazione in continuo. I fumi di combustione sono stati simulati mediante una miscela sintetica bicomponente di CO₂ (15%) e N₂ (85%, entrambi in volume). La separazione della CO₂ dai fumi di combustione è stata effettuata nella colonna a riempimento progettata come secondo stadio di desolforazione a freddo e la portata di solvente è stata regolata valutando il pH della soluzione all'interno della stessa colonna e controllando l'efficienza di rimozione del processo.

Nel seguito sono sintetizzati i principali risultati dei singoli test effettuati.

7.2 Test di rimozione della CO₂ da fumi di combustione simulati del 7/12/2011

Durante la prima prova è stata trattata una miscela gassosa, con portata volumetrica di circa 22,5 m³/h, impiegando come solvente circa 700 dm³ di MEA 5M, precedentemente rigenerata, che presentava le caratteristiche specificate in tabella 7.1.

Tabella 7.1. Caratteristiche della MEA iniziale.

Descrizione campione	densità (kg/m ³)	pH	$\text{moli}_{\text{CO}_2}/\text{dm}^3$	$\text{moli}_{\text{CO}_2}/\text{moli}_{\text{MEA}}$
MEA 5M – Campione iniziale	1036	10,71	0,55	0,110

La colonna a riempimento è stata inizialmente caricata con un battente corrispondente a circa 154 dm³. La portata di ricircolo dell'ammina in colonna è pari a circa 6,75 dm³/min. La portata di ammina in ingresso al sistema è stata regolata valutando il pH della soluzione e l'efficienza di rimozione del processo: quando tale valore è sceso al di sotto del 95% si è proceduto con il make-up di soluzione. Nella figura 7.1 si riporta l'andamento del pH all'interno del II stadio di desolforazione a freddo.

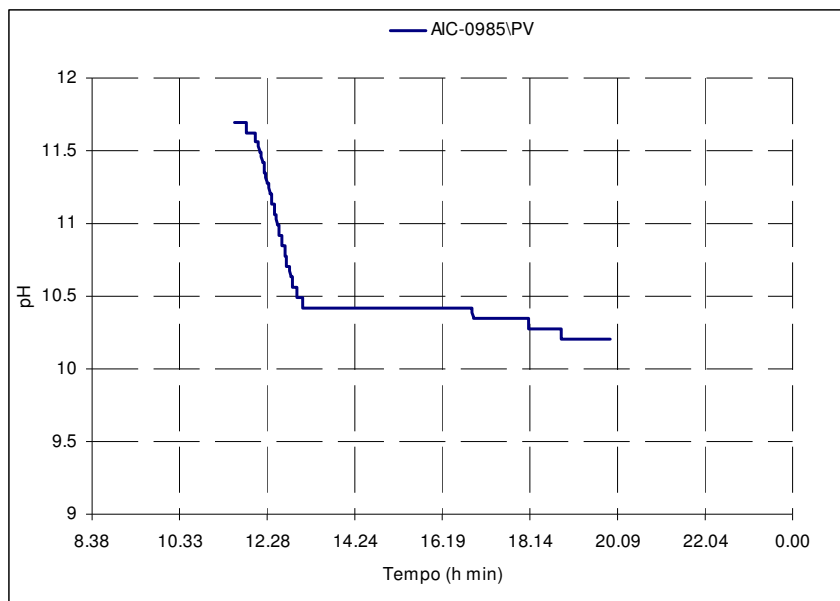


Figura 7.1. Andamento del pH all'interno del II stadio di desolfurazione a freddo.

Nella figura 7.2 si riporta invece la concentrazione della CO₂ misurata in corrispondenza della presa di campionamento appositamente realizzata in ingresso al sistema di assorbimento e di quella posta all'uscita del II stadio di desolfurazione a freddo. Nelle condizioni operative precedentemente descritte, in cui si ha un rapporto delle portate liquido/gas (L/G) pari a circa 11,7 kmol_{solvente}/kmol_{gas}, l'efficienza di rimozione media della CO₂ è risultata pari all' 84,4%.

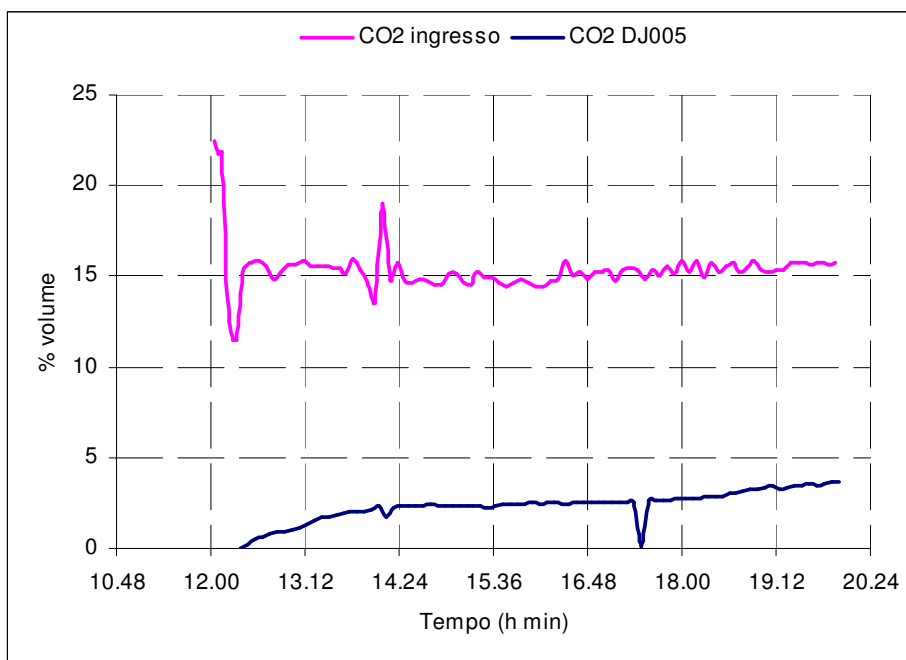


Figura 7.2. Andamento della concentrazione di CO₂ rilevata dalle prese di campionamento in ingresso e in uscita dall'assorbitore.

La soluzione ricca in CO₂ (0,273 mol_{CO2}/mol_{MEA}) è stata inviata a un serbatoio da cui è stata aspirata tramite la pompa di caricamento dell'unità di rigenerazione. Durante la prova, si è cercato di ottimizzare il

funzionamento equilibrando il sistema di assorbimento con il sistema di rigenerazione. Quest'ultimo è stato inizialmente esercito con portata pari a $50 \text{ dm}^3/\text{h}$ (portata di progetto) e, successivamente, la portata è stata aumentata a $80 \text{ dm}^3/\text{h}$. Nel caso in cui il sistema di rigenerazione venga alimentato fino a raggiungere la massima potenzialità ($80 \text{ dm}^3/\text{h}$), l'efficienza del processo diminuisce e il caricamento residuo aumenta da $0,101$ fino a $0,177 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$. Come si può osservare in figura 6.3, tale comportamento si ripercuote sul funzionamento dell'intero ciclo di assorbimento-rigenerazione, dove all'aumentare della portata trattata dal sistema di rigenerazione, lasciando inalterate le condizioni di assorbimento, si riscontra un peggioramento dell'efficienza di rimozione.

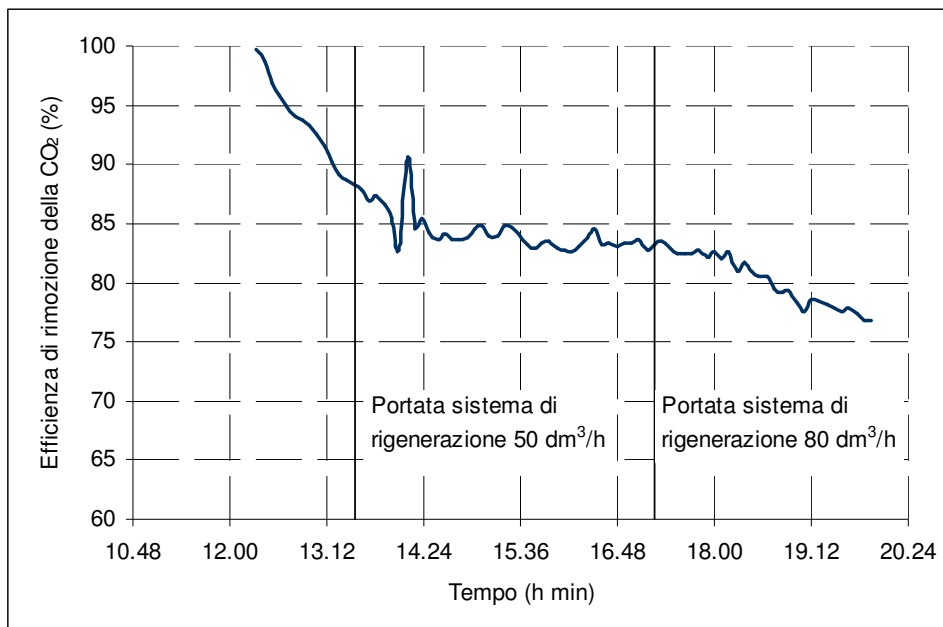


Figura 7.3. Andamento dell'efficienza di rimozione della CO_2 .

7.3 Test di rimozione della CO_2 da fumi di combustione simulati del 15/02/2012

Nel corso della seconda prova è stata trattata una miscela gassosa, con portata pari a circa $19,7 \text{ kg}/\text{h}$, impiegando come solvente circa 300 dm^3 di MEA 5M fresca. La colonna di assorbimento è stata inizialmente riempita con 100 dm^3 di soluzione fresca e la portata di ricircolo dell'ammina in colonna è stata fissata pari a circa $1,1 \text{ dm}^3/\text{min}$. La portata di ammina in ingresso al sistema è stata regolata valutando il pH della soluzione e l'efficienza di rimozione del processo. Nella figura 6.4 si riporta l'andamento del pH all'interno della colonna a riempimento progettata come secondo stadio di desolfurazione a freddo.

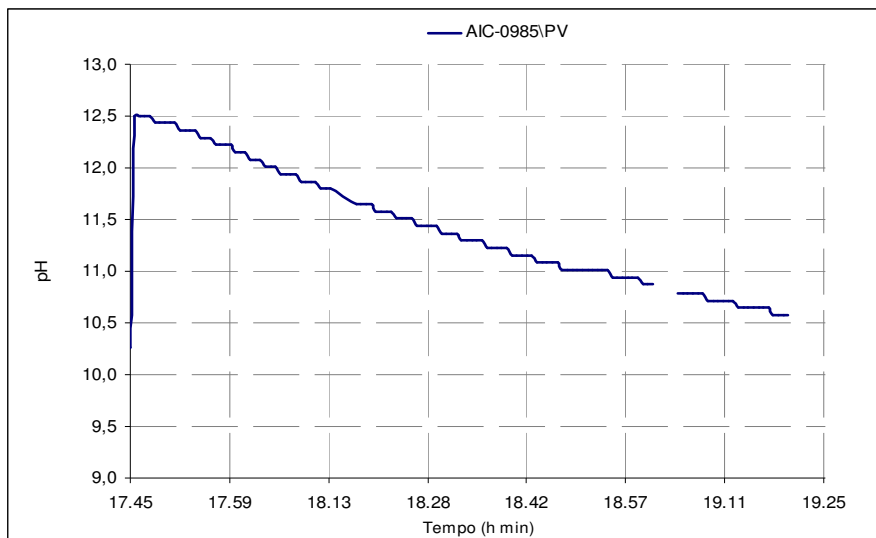


Figura 7.4. Andamento del pH all'interno del II stadio di desolfurazione a freddo.

Nella figura 7.5 si riporta invece la concentrazione della CO₂ in corrispondenza della presa di campionamento appositamente realizzata in ingresso al sistema di assorbimento e di quella posta all'uscita del II stadio di desolfurazione a freddo.

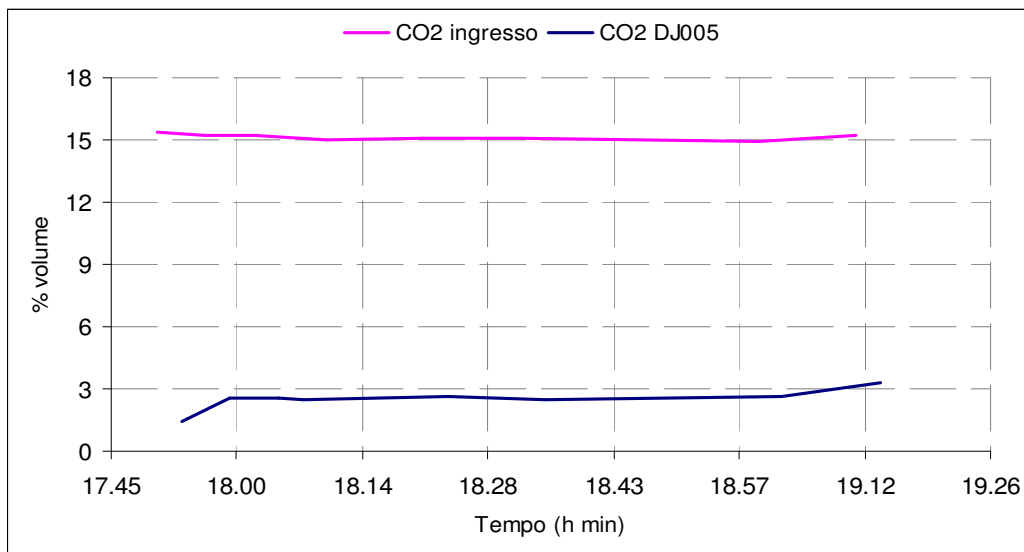


Figura 7.5. Andamento della concentrazione di CO₂ rilevata dalle prese di campionamento In ingresso e in uscita dall'assorbitore.

Durante la prima fase della prova, sono stati rilevati alcuni problemi al misuratore massico di portata dell'azoto, che hanno impedito di mantenere i parametri di processo (portata e concentrazione della miscela) al valore fissato. Risolti tali problemi, nelle condizioni operative precedentemente descritte, in cui si ha un rapporto L/G pari a circa $2 \text{ kmol}_{\text{solvente}}/\text{kmol}_{\text{gas}}$, l'efficienza di rimozione media della CO₂ è risultata pari al 84,2% (figura 7.6).

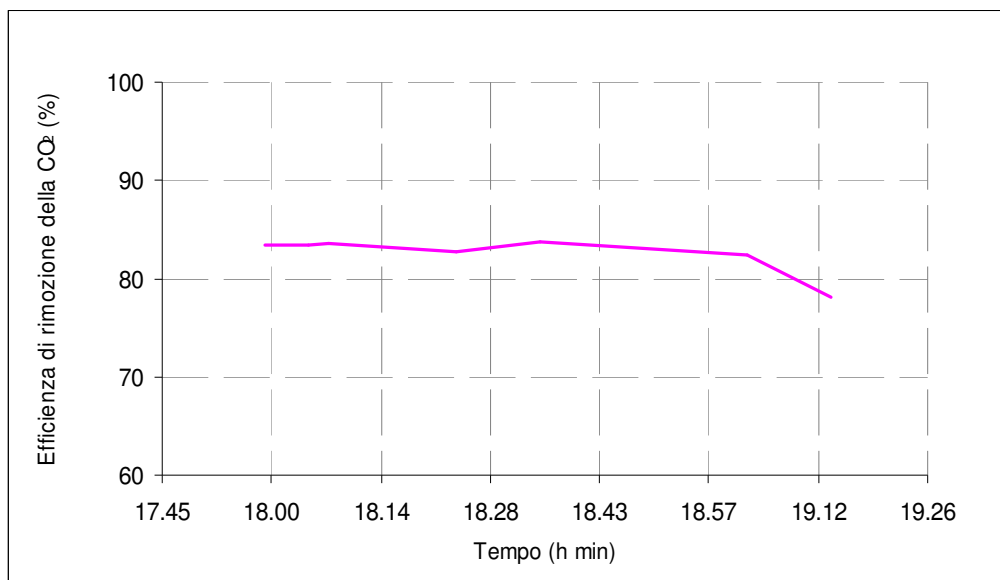


Figura 7.6. Andamento dell'efficienza di rimozione della CO₂.

7.4 Test di rimozione della CO₂ da fumi di combustione simulati del 1/03/2012

La soluzione ricca in CO₂ (0,397 mol_{CO₂}/mol_{MEA}) è stata inviata ad un serbatoio da cui è stata aspirata tramite la pompa di caricamento dell'unità di rigenerazione. Durante la prova, il sistema di rigenerazione è stato esercito con portata pari a 60 dm³/h. In queste condizioni operative il sistema di rigenerazione è stato in grado di rigenerare l'ammina fino ad un caricamento residuo pari a 0,192 mol_{CO₂}/mol_{MEA}.

Come riportato nel paragrafo riguardante le modifiche apportate al sistema nel corso del progetto, nell'intento di equilibrare il funzionamento della sezione di assorbimento con quello di rigenerazione sono state effettuate alcune modifiche al piping dell'impianto al fine di consentire l'esecuzione di test di assorbimento a ciclo aperto once-through, senza ricircolo. A seguito di tale modifica è stata effettuata una terza prova trattando una miscela gassosa, con portata pari a circa 27,4 kg/h, e impiegando come solvente circa 120 dm³ di MEA 5M fresca (compreso il riempimento iniziale della colonna), con una portata pari a 60 dm³/h. In queste condizioni operative, con un rapporto L/G pari a circa 2,2 kg_{solvente}/kg_{gas}, l'efficienza di rimozione media della CO₂, è stata pari al 69%. La soluzione ricca in CO₂ (0,265 mol_{CO₂}/mol_{MEA}) è stata inviata a un serbatoio da cui è stata aspirata tramite la pompa di caricamento dell'unità di rigenerazione. Durante la prova, il sistema di rigenerazione è stato esercito con portata pari a 60 dm³/h ma, a causa di alcune problematiche iniziali, si è riusciti a effettuare un solo ciclo di assorbimento/rigenerazione. In tali condizioni operative il sistema di rigenerazione è stato in grado di rigenerare l'ammina fino a un caricamento residuo pari a 0,155 mol_{CO₂}/mol_{MEA}.

7.5 Test di rimozione della CO₂ da fumi di combustione simulati del 22/03/2011

Nella quarta prova è stata trattata una miscela gassosa, con portata volumetrica di circa 21-22 kg/h, impiegando come solvente circa 170 dm³ di MEA 5M fresca (compreso il riempimento iniziale della colonna), con una portata pari a 60 dm³/h. In tale prova, in cui il rapporto L/G risultava pari a circa 3 kg_{solvente}/kg_{gas}, sono stati effettuati 6 cicli di assorbimento, della durata di circa 40 minuti ciascuno, come può essere osservato dalla figura 7.7 che riporta le portate di N₂ e CO₂ in ingresso alla colonna di assorbimento.

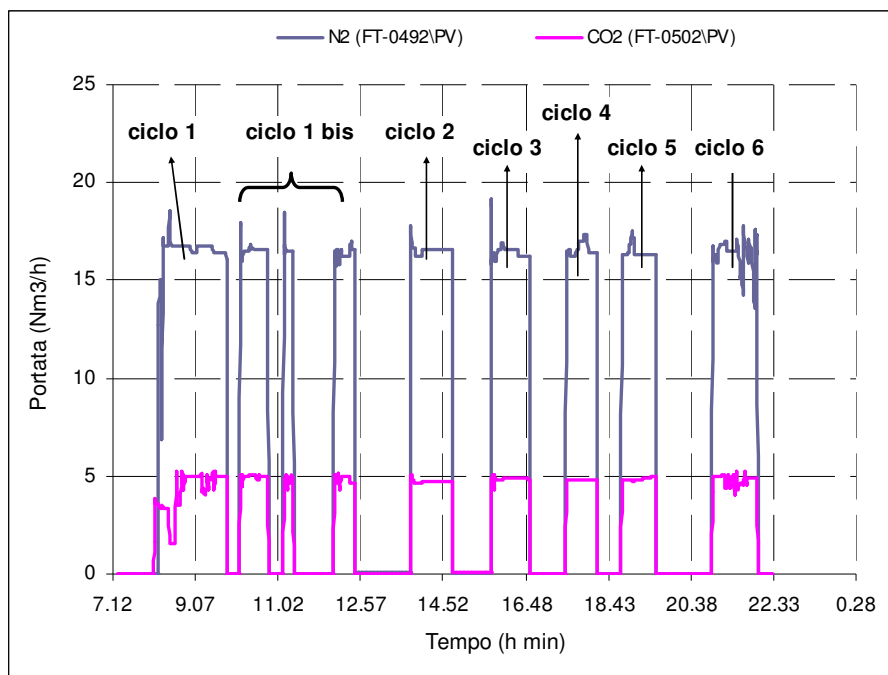


Figura 7.7. Andamento delle portate di N_2 e CO_2 inviate nella colonna di assorbimento.

La tabella 7.2 riporta invece i valori dell'efficienza di assorbimento nei vari cicli.

Tabella 7.2. Efficienza di rimozione della CO_2 nei vari cicli di assorbimento.

Sezione di Assorbimento CO_2	Efficienza di rimozione della CO_2	L/G ($kg_{solvente}/kg_{gas}$)
Ciclo 1	82,6 %	3,08
Ciclo 2	82,6 %	3,29
Ciclo 3	77,7%	3,30
Ciclo 4	74,7%	2,80
Ciclo 5	73,4%	2,90
Ciclo 6	76,5%	3,26

Come si può osservare l'efficienza di rimozione media della CO_2 decresce nei vari cicli di assorbimento, per poi aumentare nell'ultimo ciclo a seguito del make up di ammina fresca. Le variazioni nel rapporto L/G sono legate alla difficoltà di mantenere costante la portata di solvente elaborata dalla pompa di invio solvente in colonna.

Durante ogni ciclo, dopo aver raggiunto condizioni stabili nel sistema di rigenerazione, sono stati prelevati campioni di MEA ricca in CO_2 , proveniente dal processo di assorbimento, e MEA rigenerata proveniente dalla colonna di rigenerazione. Tali campioni sono stati successivamente analizzati nei laboratori Sotacarbo secondo i criteri illustrati al paragrafo 2.4 del presente rapporto.

Nella tabella 7.3 si riporta la caratterizzazione dei campioni di ammina analizzati.

Tabella 7.3. Caratteristiche dei campioni di ammine analizzati.

Descrizione campione	densità (kg/m ³)	pH	moli _{CO2} /dm ³	moli _{CO2} /moli _{MEA}
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 1)	1056	10,54	1,20	0,239
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 1)	1033	10,74	0,70	0,139
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 1 bis)	1076	10,25	1,98	0,396
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 1 bis)	1033	10,68	0,68	0,135
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 2)	1073	10,22	1,56	0,311
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 2)	1036	10,65	0,84	0,167
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 3)	1074	10,13	1,58	0,315
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 3)	1034	10,66	0,78	0,155
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 4)	1074	10,07	1,83	0,365
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 4)	1032	10,67	0,76	0,151
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 5)	1072	9,98	1,52	0,303
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 5)	1030	10,71	0,71	0,142
MEA 5M - Campione assorb. (ciclo 6)	1071	9,98	1,73	0,346
MEA 5M - Campione rigener. (ciclo 6)	1030	10,66	0,58	0,115

Dalla tabella si può osservare la discreta stabilità del processo, mentre non sono evidenti, almeno in termini di caricamento, fenomeni di degradazione del solvente.

Conclusioni

Nel corso della campagna sperimentale oggetto del presente rapporto sono stati messi a punto e testati i due differenti sistemi di separazione della CO₂ presenti nell'impianto pilota Sotacarbo, entrambi impieganti monoetanolamina (MEA) 5M come solvente.

Il primo di tali sistemi è costituito dai due reattori a gorgogliamento integrati con la sezione di CO-shift nella linea di trattamento a caldo del syngas e di produzione dell'idrogeno. Tale sistema è stato alimentato, nel corso di tre differenti prove sperimentali, con il syngas prodotto dal gassificatore e preventivamente depurato da polveri, tar e composti dello zolfo nelle apposite sezioni d'impianto. A causa di alcuni problemi riscontrati nel sistema di analisi dei dati, solo nel corso di una delle tre prove si è stati in grado di misurare l'efficienza effettiva di abbattimento dell'anidride carbonica, pari al 94,4%.

Il secondo sistema impiegato per i test di assorbimento dell'anidride carbonica è costituito dalla colonna a riempimento inizialmente progettata come secondo stadio di desolforazione a freddo, di cui è stato opportunamente modificato il piping per consentire l'invio del solvente in ciclo aperto. Tale colonna è stata alimentata sia con fumi di combustione simulati mediante miscele bicomponente di N₂ e CO₂ stoccati in bombole, sia direttamente con il syngas prodotto dal gassificatore. I test su tale colonna sono stati effettuati in abbinamento al sistema di rigenerazione dei solventi.

Dalle analisi risulta che la rimozione della CO₂ dai fumi di combustione è stata effettuata con un'efficienza massima dell'82,6%, mentre un'efficienza massima dell'84,2% è stata ottenuta rimuovendo l'anidride carbonica dal syngas prodotto dal gassificatore pilota.

La Società Sotacarbo - Società Tecnologie Avanzate Carbone- S.p.A. è stata costituita il 2 aprile 1987, in attuazione dell'art. 5 della legge 351/85 "norme per la riattivazione del bacino carbonifero del Sulcis", con la finalità di sviluppare tecnologie innovative ed avanzate nell'utilizzazione del carbone attraverso la costituzione in Sardegna del Centro di Ricerche, la progettazione e la realizzazione di impianti dimostrativi sulla innovazione tecnologica nella utilizzazione del carbone, la realizzazione di impianti industriali per l'utilizzazione del carbone in alternativa alla combustione.

Le attività della Sotacarbo riguardano soprattutto:

- Sviluppare progetti di R&S e di ricerca applicata sulle nuove tecnologie di utilizzo del carbone, le così dette Clean Coal Technologies (CCTs)
- Operare come punto di riferimento a livello nazionale, per il coordinamento delle attività di R&S sul carbone a sostegno del sistema industriale italiano
- Promuovere e diffondere la conoscenza sulle CCTs, fornendo una corretta visione delle potenzialità del carbone nel panorama energetico italiano e non, con particolare riferimento alla sua compatibilità con l'ambiente
- Monitorare gli sviluppi tecnologici riguardanti l'utilizzo pulito del carbone
- Fornire attività di consulenza ad enti, istituzioni e privati nel campo delle CCTs. Partecipare a meeting internazionali e gestire rapporti con organizzazioni omologhe straniere per contribuire alla diffusione delle CCTs