



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



*Ministero delle Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Messa a punto, modifiche e migliorie di un impianto prova da  
laboratorio per la cattura della CO<sub>2</sub> e la rigenerazione termica dei solventi

*M.Caboni, F.Ferrara, M.Fadda, C.Frau, E.Loria, D.Multineddu, A.Orsini, A.Pettinau*



MESSA A PUNTO, MODIFICHE E MIGLIORIE DI UN IMPIANTO PROVA DA LABORATORIO PER LA CATTURA DELLA CO<sub>2</sub> E LA RIGENERAZIONE TERMICA DEI SOLVENTI

M.Caboni, F.Ferrara, M.Fadda, C.Frau, E.Loria, D.Multineddu, A.Orsini, 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: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

## Indice

<b>Sommario.....</b>	<b>4</b>
<b>1. Introduzione .....</b>	<b>5</b>
<b>2. Descrizione generale dell'impianto GAIA.....</b>	<b>8</b>
2.1 <i>Sistema di miscelazione e distribuzione dei gas .....</i>	<i>9</i>
Miscelatore automatico.....	10
Sistema di miscelazione realizzato mediante regolatori massici di portata .....	12
2.2 <i>Sistema di stoccaggio e distribuzione dei solventi.....</i>	<i>14</i>
2.3 <i>Colonna di assorbimento e stripping .....</i>	<i>16</i>
2.4 <i>Sistema di raffreddamento del gas e di scarico delle condense .....</i>	<i>19</i>
2.5 <i>Stazione termostatica a olio diatermico.....</i>	<i>20</i>
2.6 <i>Coibentazione della colonna.....</i>	<i>21</i>
2.7 <i>Sistema di campionamento e analisi dei gas.....</i>	<i>22</i>
2.8 <i>Altra strumentazione.....</i>	<i>24</i>
2.9 <i>Dispositivi di sicurezza .....</i>	<i>26</i>
<b>3. Interventi di messa a punto dell'impianto .....</b>	<b>27</b>
3.1 <i>Interventi di carattere generale.....</i>	<i>27</i>
3.2 <i>Interventi specificamente effettuati per consentire i test preliminari di rigenerazione .....</i>	<i>27</i>
<b>4. Analisi preliminare dell'adeguamento dell'impianto per operare con gas contenuti composti dello zolfo.....</b>	<b>28</b>
4.1 <i>Interventi e modifiche di carattere tecnico.....</i>	<i>28</i>
Modifica del sistema di distribuzione dei gas .....	28
Introduzione di una nuova colonna di rigenerazione .....	29
Sostituzione della colonna di assorbimento .....	29
Introduzione di un sistema di recupero termico .....	30
Sistema di neutralizzazione dei gas acidi .....	30
Sistema di regolazione e controllo e apparecchiature ausiliarie .....	30
Problematiche relative alle guarnizioni in teflon .....	30
4.2 <i>Interventi e modifiche atti a garantire la sicurezza degli operatori .....</i>	<i>31</i>
Isolamento dell'area ospitante l'impianto.....	31
Remotizzazione dei sistemi di regolazione e di analisi dei dati .....	31
Installazione di un sistema di ventilazione e inertizzazione del locale impianto.....	31
Rilevatori di H <sub>2</sub> S e CO <sub>2</sub> nell'area dedicata agli operatori .....	31
4.3 <i>Stima dei costi complessivi per le modifiche all'impianto .....</i>	<i>32</i>
<b>Conclusioni.....</b>	<b>33</b>
<b>Riferimenti .....</b>	<b>34</b>

## Sommario

Al fine di studiare sperimentalmente il processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> con solventi a base di ammine e il processo di rigenerazione termica degli stessi solventi, Sotacarbo ha acquisito, nel mese di ottobre 2010, un impianto da banco denominato GAIA (Greenhouse gas Absorption In Amine-based solvents pilot plant) e installato presso i propri laboratori del Centro Ricerche di Carbonia.

Nel corso del primo anno di attività sperimentale, l'impianto è stato integrato con una serie di sezioni che hanno consentito la realizzazione di alcuni test sperimentali di caratterizzazione dei solventi in fase di assorbimento. I limiti tecnici emersi nell'ambito di tale sperimentazione hanno portato, nel corso dell'ultimo anno, a un ulteriore sviluppo dell'impianto che è stato inoltre equipaggiato con una serie di apparecchiature che hanno consentito recentemente la realizzazione di alcuni test preliminari di rigenerazione.

Al fine di mettere a punto l'impianto per poter effettuare test sistematici di rigenerazione dei solventi impiegati per l'assorbimento della CO<sub>2</sub>, l'apparato sperimentale è stato adeguatamente integrato con l'introduzione di nuove apparecchiature, quali principalmente un termostato per il riscaldamento delle soluzioni da rigenerare e la modifica delle linee di movimentazione dei solventi. Successivamente a tali adattamenti, sono stati effettuati test preliminari di rigenerazione che hanno consentito di verificare la funzionalità delle nuove apparecchiature e di raccogliere le prime indicazioni necessarie per una ulteriore messa a punto del processo e per la programmazione delle prossime campagne sperimentali.

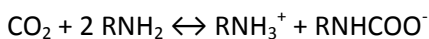
Infine, il principale limite tecnico dell'apparato sperimentale consiste nell'impossibilità di effettuare in contemporanea test di assorbimento e rigenerazione dei solventi e di impiegare gas tossici quali l'H<sub>2</sub>S nelle miscele gassose. Tali test sarebbero estremamente utili al fine di valutare le prestazioni complessive del processo e di indagare fenomeni quali la degradazione dei solventi ed eventualmente le caratteristiche dei materiali in termini di corrosione. Al riguardo, è stata effettuata un'analisi tecnico-economica per valutare gli interventi (e il relativo corso) da effettuare per superare tali limiti e per rendere così l'impianto estremamente flessibile, sicuro e in grado di fornire dati sperimentali affidabili e ripetibili.

## 1. Introduzione

I combustibili fossili, e in particolare il carbone, rappresentano una risorsa dalla quale non è possibile prescindere nel breve e medio termine. Tuttavia questi combustibili sono considerati i maggiori responsabili delle emissioni di anidride carbonica e, viste le crescenti preoccupazioni in merito ai possibili cambiamenti climatici correlabili principalmente all'incremento della concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera, appare necessario ridurre drasticamente le emissioni. A tal proposito, la strategia migliore nel breve termine appare quella dell'incremento dell'efficienza degli impianti di produzione di energia, mentre nel medio termine si punta sullo sviluppo di sistemi a emissioni nulle con tecniche CCS (Carbon Capture and Storage) di rimozione della CO<sub>2</sub> mediante una serie di interventi per la separazione dell'anidride carbonica, il suo trasporto e il confinamento geologico permanente della stessa. Dei tre interventi (separazione, trasporto e confinamento), alla separazione vanno tipicamente attribuiti circa il 50–80% dei costi totali legati alle CCS; pertanto essa rappresenta il punto critico sul quale concentrare maggiormente gli sforzi per migliorare la tecnologia e contenere i costi [1].

Per la diffusione su scala commerciale delle tecniche di separazione della CO<sub>2</sub>, devono ancora essere risolti una serie di problemi legati essenzialmente alla poca maturità tecnologica e ai costi relativi. Come spesso accade nel caso di tecnologie non consolidate, sono ad oggi aperte molte varianti basate su processi sia chimici che fisici quali l'assorbimento, l'adsorbimento, l'impiego di membrane e la criogenia. I processi che appaiono più promettenti nel lungo termine sono quelli di separazione con membrane, attualmente in fase di sviluppo, ma, nel breve termine, la soluzione più efficace ed economicamente accettabile per un'applicazione su larga scala è l'assorbimento mediante solventi liquidi di varia natura [2]. Tali processi di assorbimento, pur essendo tecnologicamente maturi, richiedono un ulteriore sviluppo al fine di migliorarne l'efficienza e di ridurre il fabbisogno energetico, soprattutto per la fase di rigenerazione del solvente. In base alla tipologia di interazione fra il solvente e l'anidride carbonica, si fa riferimento a processi di assorbimento di tipo fisico o di tipo chimico. La differenza tra tali processi riguarda principalmente il tipo di equilibrio che si instaura tra il solvente e l'anidride carbonica da rimuovere. In particolare, la scelta è fortemente condizionata dalla pressione parziale della CO<sub>2</sub>: per basse pressioni parziali della CO<sub>2</sub> si ricorre generalmente all'assorbimento chimico; nel caso invece di gas a elevata pressione parziale di CO<sub>2</sub> risulta tipicamente più conveniente l'assorbimento fisico.

Per quanto riguarda l'assorbimento chimico, la monoetanolamina (MEA) è al momento il solvente più efficace per la separazione di CO<sub>2</sub> perché presenta una efficienza di rimozione elevata e un costo relativamente limitato. Il suo basso peso molecolare permette di rimuovere più gas acido per unità di volume rispetto alle altre ammine e ciò riduce la quantità di ricircolo necessaria all'assorbimento. Il processo si basa sul principio della separazione per assorbimento chimico selettivo, in cui l'assorbimento della CO<sub>2</sub> da parte di una soluzione acquosa di MEA è accompagnato da una reazione chimica che ha l'effetto di incrementare la velocità di trasferimento di massa tra la fase gas e quella liquida. La MEA presente in soluzione acquosa reagisce con la CO<sub>2</sub> per formare un composto stabile, il carbammato, secondo la seguente reazione esotermica reversibile:



in cui la MEA è indicata con RNH<sub>2</sub>, il carbammato è indicato con RNHCOO<sup>-</sup>, e il radicale R corrisponde al gruppo -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH. La reversibilità della reazione consente l'impiego ripetuto in ciclo chiuso della soluzione nelle fasi di separazione della CO<sub>2</sub> e di rigenerazione della soluzione stessa. La reazione di rigenerazione della soluzione avviene mediante apporto energetico e, a causa della stabilità del carbammato, la quantità di energia termica è, nel caso della MEA, pari a circa 1885 kJ/kg. La concentrazione di MEA normalmente utilizzata è pari al 30% in peso; aumenti della concentrazione possono favorire la capacità di assorbimento del solvente e ridurre il ricircolo necessario (e quindi i costi di esercizio dell'impianto), ma possono creare problemi operativi quali ad esempio la formazione di composti corrosivi.

Come precedentemente accennato, il principale aspetto critico relativo al processo di assorbimento con MEA è l'elevato consumo energetico necessario per la rigenerazione del solvente e le attività di ricerca puntano quindi al miglioramento di questo aspetto e in generale alla ricerca di solventi alternativi alla MEA.

A livello generale, il solvente ideale per la separazione della CO<sub>2</sub> dovrebbe presentare le seguenti caratteristiche [3]:

- elevata velocità di assorbimento e di desorbimento;
- elevato limite di caricamento (mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>solvente</sub>);
- bassa energia richiesta per la rigenerazione;
- comportamento non corrosivo;
- bassa tendenza alla degradazione nelle condizioni di lavoro;
- bassa volatilità e buona stabilità;
- non tossicità e pericolosità.

Oltre alla MEA (ammina primaria), altri solventi amminici spesso impiegati (singolarmente o in miscela) per la separazione dei gas acidi (quali la CO<sub>2</sub>) sono la dietanolammina (DEA, ammina secondaria) e la metildietanolammina (MDEA, ammina terziaria). Nei confronti dell'anidride carbonica, la DEA ha un'efficienza di rimozione minore della MEA, ma è meno corrosiva e, a causa della sua bassa tensione di vapore, ha basse perdite per vaporizzazione. Essa è caratterizzata da un calore di reazione minore di quello della MEA e ciò ne facilita la rigenerazione. La MDEA è un'ammina terziaria ed è utilizzata principalmente per la rimozione selettiva dei gas acidi (e in particolare dell'H<sub>2</sub>S in presenza di CO<sub>2</sub>). Essa, rispetto alla MEA, può essere rigenerata più facilmente, presenta una capacità di caricamento della soluzione più elevata (1 mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>MDEA</sub> contro 0,5 mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>MEA</sub>) ed è meno corrosiva. Tuttavia la MDEA, essendo un'ammina terziaria, non è in grado di reagire direttamente con la CO<sub>2</sub> poiché manca del legame N-H necessario per la formazione degli ioni carbammati. Oltre ai solventi menzionati, ammine stericamente impedito e numerose miscele di ammine, eventualmente additivate da altri composti, sono state testate al fine di diminuire la richiesta energetica del processo di rigenerazione, di ridurre il consumo di solvente e di migliorare le condizioni di corrosività e degradazione del solvente stesso [2].

Molti studi sono stati rivolti alla caratterizzazione delle prestazioni dei diversi solventi chimici, ma la maggior parte riportano risultati ottenuti su classici reattori di laboratorio (stirred cell e laminar jet absorber) in cui è nota e fissa l'area interfacciale per il trasferimento di massa. Tali reattori non tengono conto delle caratteristiche idrodinamiche dei dispositivi di contatto, che possono variare a seconda del tipo di solvente durante il funzionamento dell'impianto. L'utilizzo di una colonna a riempimento può consentire di ottenere utili informazioni in tal senso. Inoltre, poiché il principale parametro che condiziona il processo di assorbimento dell'anidride carbonica è la pressione parziale di CO<sub>2</sub> nella miscela di gas da trattare, appare di fondamentale importanza realizzare un impianto sperimentale quanto più possibile flessibile che consenta di analizzare il comportamento sia del syngas prodotto da differenti tecnologie di gassificazione che dei fumi di combustione.

In tale contesto si inserisce la scelta, da parte di Sotacarbo, di installare, mettere a punto e condurre delle attività sperimentali su un impianto bench-scale, denominato GAIA (Greenhouse gas Absorption In Amine-based solvents pilot plant) e installato presso i laboratori del Centro Ricerche Sotacarbo nel mese di ottobre 2010 (figura 1.1).



*Figura 1.1. L'impianto GAIA presso i laboratori Sotacarbo.*

L'impianto sperimentale è composto da una colonna di assorbimento e stripping, realizzata in vetro, suddivisa in una sezione superiore, provvista di riempimento (anelli Rashig anch'essi in vetro) e in una sezione inferiore, provvista di tre serpentine coassiali che costituiscono uno scambiatore di calore. L'impianto, inoltre, è stato equipaggiato con sistemi di miscelazione e distribuzione dei gas (azoto e anidride carbonica, forniti in bombole) che consentono di simulare il gas di sintesi o i fumi di combustione da trattare, oltre che con tutte le apparecchiature ausiliarie per lo stoccaggio e la distribuzione dei solventi, l'analisi dei dati e la sicurezza del personale operante.

I risultati ottenuti nel corso della prima campagna sperimentale condotta sull'impianto GAIA (progetto di ricerca CERSE 3° annualità), il cui scopo è stato principalmente quello di mettere a punto le apparecchiature e le procedure sperimentali, oltre che di fornire le prime indicazioni sul comportamento dei solventi in fase di assorbimento, hanno consentito una pianificazione più precisa della successiva campagna sperimentale.

Nel presente progetto di ricerca si è cercato di studiare il processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> testando vari solventi, quali MEA 5M e 7M, DEA 2M e MDEA 3M. Nello specifico sono state effettuate delle prove sperimentali per valutare l'efficienza di separazione della CO<sub>2</sub> dei diversi solventi, variando alcuni parametri chiave del processo quali la composizione della miscela gassosa alimentata all'impianto e il rapporto liquido/gas (L/G).

Inoltre l'impianto è stato equipaggiato con una stazione termostatica e di altri sistemi accessori che consentono l'impiego della colonna come stripper per il solvente. In tal modo è stato testato preliminarmente quello che risulta essere l'aspetto più critico di questa tecnologia: la rigenerazione termica del solvente caratterizzata da elevati consumi energetici che compromettono seriamente l'efficienza complessiva dell'impianto.

Il presente rapporto tecnico riporta una descrizione generale dell'impianto e descrive gli interventi di messa a punto che sono stati eseguiti su di esso. Inoltre si riporta un'analisi preliminare degli interventi che sarebbe necessario effettuare se si decidesse, in futuro, di testare, nell'impianto GAIA, processi di assorbimento dei composti solforati (nella fattispecie H<sub>2</sub>S) con soluzioni acquose di ammine. I risultati dei test sperimentali di assorbimento e dello studio preliminare del processo di rigenerazione sono invece riportati nel rapporto "Impianto da banco per la separazione della CO<sub>2</sub> e la rigenerazione di solventi a base di ammine. Parte B: analisi sperimentale del processo" (Ferrara et al., 2012), sviluppato nell'ambito dello stesso progetto di ricerca.

## 2. Descrizione generale dell'impianto GAIA

Come riportato in introduzione, l'impianto GAIA è stato acquisito da Sotacarbo nell'ottobre 2010 e installato all'interno di un laboratorio dedicato presso il Centro Ricerche di Carbonia. L'impianto è stato reso operativo mediante l'introduzione di varie apparecchiature ausiliarie necessarie al suo corretto funzionamento. Uno schema semplificato dell'installazione nella sua globalità è riportato in figura 2.1.

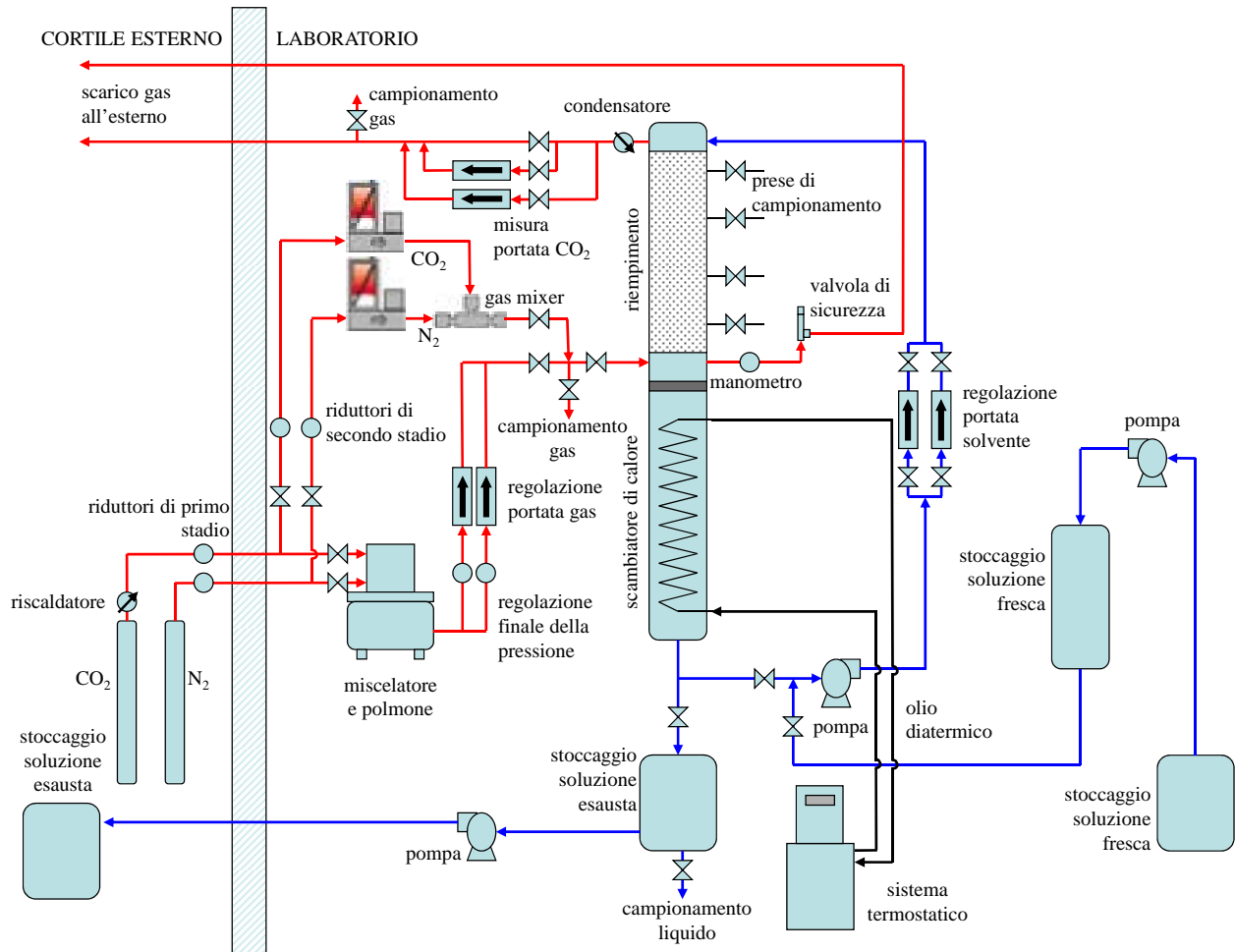


Figura 2.1. L'impianto GAIA: schema di processo.

L'impianto è costituito principalmente da una colonna di assorbimento e stripping che consente di realizzare il processo di assorbimento chimico della CO<sub>2</sub>, mediante solventi a base di ammine, e la successiva rigenerazione del solvente. La colonna è suddivisa in due sezioni:

- una sezione superiore provvista di riempimento composto da anelli Rashig in vetro;
- una sezione inferiore provvista di tre serpentine coassiali che costituiscono uno scambiatore di calore.

In fase di assorbimento, la corrente gassosa da trattare è costituita, nel particolare caso in esame, dai gas CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> stoccati in bombole distinte, alloggiato all'esterno del laboratorio. Preliminarmente si è scelta tale miscela sintetica binaria per valutare le prestazioni dell'impianto indipendentemente da eventuali fenomeni di degradazione del solvente che possono essere causati dalla presenza di ossigeno e altri componenti secondari.

Le due correnti, attraversato un primo stadio di riduzione della pressione, giungono a un sistema di miscelazione, a valle del quale la miscela gassosa ottenuta, con pressione e portata regolate indipendentemente, viene immessa in colonna attraverso un bocchello posizionato al di sotto del riempimento. La miscela risale verso l'alto in controcorrente con la soluzione di lavaggio adoperata nel

processo, immessa in corrispondenza della testa della colonna. Il gas trattato, costituito essenzialmente da  $N_2$ , viene da qui scaricato in atmosfera, all'esterno, tramite un condotto apposito. Sulla corrente gassosa in ingresso e su quella in uscita è prelevata, a intervalli temporali prestabiliti, una quantità campione che viene sottoposta ad analisi cromatografica in linea. In particolare la concentrazione residua di  $CO_2$  rappresenta un dato chiave per valutare l'efficienza di separazione del processo.

La soluzione acquosa del solvente adoperato di volta in volta per l'assorbimento è stoccata in due distinti serbatoi di accumulo e da questi inviata in testa alla colonna mediante una pompa. Dopo aver eseguito il lavaggio della corrente gassosa, la soluzione si deposita sul fondo e, da qui, è scaricata tramite una valvola di spurgo a un contenitore di raccolta e, con l'ausilio di una pompa, al serbatoio esausti, posizionato all'esterno del laboratorio. A intervalli temporali prestabiliti, dal fondo della colonna possono essere raccolti campioni di solvente per l'esecuzione di analisi chimiche per la determinazione di pH, densità e caricamento di  $CO_2$ .

Un sistema di valvole consente di operare il processo di assorbimento in differenti modalità:

- funzionamento a ciclo aperto once-through;
- funzionamento a ciclo chiuso con ricircolo del solvente.

Il processo di rigenerazione del solvente è realizzato off-line (ovvero non contemporaneo all'assorbimento) e la temperatura richiesta dal processo (120-130 °C) è raggiunta utilizzando il calore fornito al sistema mediante un sistema termostatico a olio diatermico, che scorre in circuito chiuso all'interno delle serpentine presenti nella parte inferiore della colonna. Anche in fase di rigenerazione, sul solvente in ingresso e in uscita dal sistema, possono essere effettuati campionamenti per le analisi di caratterizzazione del solvente stesso al fine di valutare il grado di efficienza del processo.

Si riporta di seguito una descrizione dettagliata delle principali apparecchiature e della strumentazione che costituiscono il sistema.

### *2.1 Sistema di miscelazione e distribuzione dei gas*

Il principale parametro che condiziona il processo di assorbimento dell'anidride carbonica è la pressione parziale di  $CO_2$  nella miscela di gas da trattare. Al fine di rendere quanto più possibile flessibile l'impianto sperimentale, esso è dotato di due differenti sistemi di miscelazione e distribuzione dei gas, in grado di simulare la miscela gassosa tipica del syngas prodotto da differenti tecnologie di gassificazione (a ossigeno e ad aria) e dei fumi di combustione tipici di impianti turbogas e di impianti a vapore a ciclo supercritico, alimentati a polverino di carbone.

La sezione di alimentazione dei singoli gas costituenti la miscela, comune a entrambi i sistemi di miscelazione, è composta essenzialmente da bombole: tipicamente la  $CO_2$  è stoccata allo stato liquido a 5 MPa in contenitori da 30 kg, mentre l' $N_2$  è compresso a 20 MPa in contenitori da 10 Nm<sup>3</sup> (figura 2.2). Su entrambe le tubazioni di adduzione è presente un apposito riduttore di pressione di primo stadio; inoltre sulla linea della  $CO_2$  è posizionato un riscaldatore elettrico avente lo scopo di evitare eccessive sollecitazioni delle apparecchiature a valle causate dalle basse temperature che si ottengono dalla depressurizzazione del gas (figura 2.3). Dalla sezione di alimentazione i gas possono essere inviati, per mezzo di apposite valvole, a uno dei due sistemi di miscelazione.



Figura 2.2. Rastrelliera per le bombole di  $N_2$  e  $CO_2$ .



Figura 2.3. Particolare del riscaldatore elettrico e del sistema di riduzione della pressione.

#### Miscelatore automatico

Un primo sistema di miscelazione, posizionato all'interno del laboratorio che ospita l'impianto bench-scale, è stato installato e testato nell'ambito della fase sperimentale relativa al progetto di ricerca CERSE III, "Studi sui processi di cattura della  $CO_2$  con solventi (ammine)" (2011). Esso è costituito da un miscelatore automatico (figura 2.4) di tipo Witt MG 50-2ME, che consente di ottenere miscele, con portate comprese nell'intervallo 0-40  $Nm^3/h$ , con concentrazione del gas in diluizione ( $CO_2$ ) variabile nel campo 0-100%, mediante una regolazione effettuata tramite una valvola proporzionale di omogeneizzazione ad alta precisione comandata da una manopola posta nel quadro di comando dell'apparecchiatura. Il sistema di calibrazione automatica di cui è dotato il miscelatore permette che eventuali oscillazioni nei valori delle

pressioni dei gas in ingresso non influiscano sulla stabilità della miscela prodotta. Il miscelatore è accoppiato con un serbatoio polmone di capacità pari a 100 dm<sup>3</sup>.



Figura 2.4. Sistema di miscelazione dei gas con polmone di accumulo.

Le principali caratteristiche tecniche del sistema sono riassunte nella tabella 2.1.

*Tabella 2.1. Miscelatore Witt MG 50-2ME: caratteristiche tecniche.*

Miscelatore Witt MG 50-2ME
gas miscelati: N <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub>
campo di miscelazione: 0-100%
portata di miscela erogata: 0-40 Nm <sup>3</sup> /h
pressione dei gas in ingresso: 10 bar
pressione della miscela in uscita: 9 bar
precisione della miscela: ±1% (in termini assoluti)
temperatura: da -5 a 45 °C
polmone integrato da 100 dm <sup>3</sup>

A valle del miscelatore è presente un sistema di regolazione finale della pressione, costituito da una valvola regolatrice, e un sistema di regolazione della portata, costituito da due flussimetri installati in parallelo, ciascuno in grado di fornire una portata di gas pari a 3 Nm<sup>3</sup>/h (figura 2.5). Se necessario, la sostituzione dei flussimetri presenti consentirebbe l'incremento della portata fino a valori di 15 Nm<sup>3</sup>/h.



Figura 2.5. Sistema di regolazione finale della pressione e della portata della miscela gassosa.

Il limite principale di tale sistema di miscelazione è legato al fatto che la capacità del serbatoio di accumulo non consente repentine variazioni in termini di concentrazione di CO<sub>2</sub>.

#### Sistema di miscelazione realizzato mediante regolatori massici di portata

Nel nuovo sistema di miscelazione i gas, provenienti dalle stesse bombole a una pressione di circa 10 bar, attraversano un riduttore di pressione di secondo stadio (figura 2.6) e, a una pressione tipicamente di circa 5 bar (relativi), vengono inviati a due misuratori e regolatori massici di portata Bronkhorst che consentono la realizzazione di miscele con concentrazione di CO<sub>2</sub> variabile nel campo 0-100% con tempi di risposta decisamente inferiori rispetto a quelli del sistema di miscelazione precedentemente descritto. Nel sistema (figura 2.7) è stato inoltre inserito un piccolo gas mixer per garantire l'omogeneità della miscela in tutto il campo di miscelazione.



*Figura 2.6. Riduttori di pressione di secondo stadio e regolatori di portata massica.*



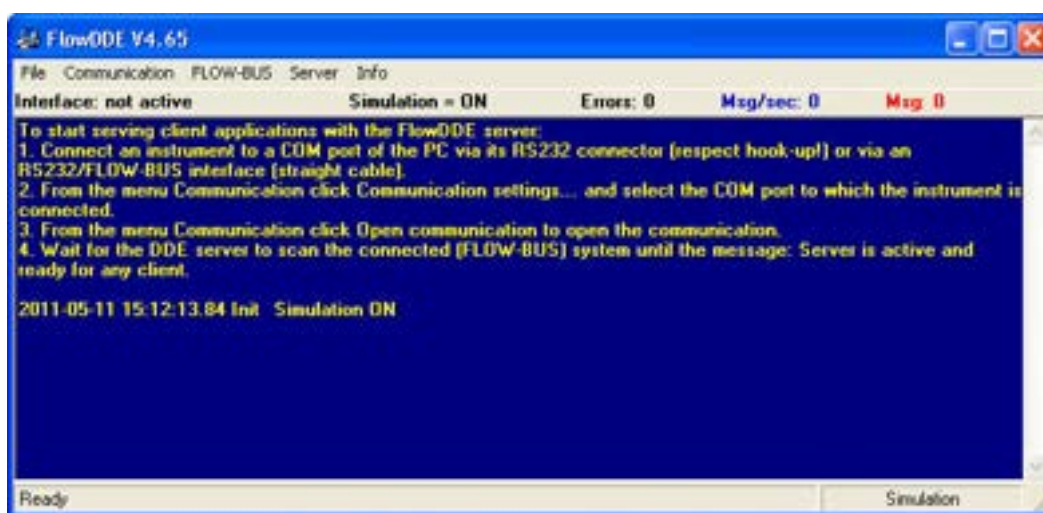
*Figura 2.7. Particolare del sistema di miscelazione con regolatori massici di portata.*

Nello specifico i due misuratori e regolatori massici di portata presentano le caratteristiche riportate nella tabella 2.2.

*Tabella 2.2. Sistema di miscelazione con massici: caratteristiche tecniche.*

Regolatori massici di portata Bronkhorst (modello: F202AV-M10-RGD-55-V-MFC)
fluidi: CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub>
portata gas: 0,1 – 5 Nm <sup>3</sup> /h
pressione ingresso gas: 5 bar relativi
pressione uscita: pari a circa 0 – 2 bar relativi
pressione max: 64 bar
accuratezza: +/-0.5% V.L. +/-0.1% F.S.
ripetibilità: +/-0.2% V.L.
segnale uscita: 4-20 mA + RS232

Il sistema è interamente gestibile da un computer dedicato mediante apposito software di gestione che consente il controllo, l’acquisizione e la registrazione dei dati di portata e composizione della miscela (figura 2.8).



*Figura 2.8. Schermata del sistema di controllo dei regolatori di portata massica.*

I collegamenti tra i sistemi di miscelazione e l’impianto, così come quelli di scarico in atmosfera della colonna, sono stati realizzati mediante tubi in rilsan, al fine di garantirne la flessibilità e la semplicità di sostituzione.

## **2.2 Sistema di stoccaggio e distribuzione dei solventi**

Il sistema di stoccaggio dei solventi è costituito da due serbatoi di accumulo in serie: il primo, del volume di 40 o 50 dm<sup>3</sup>, in materiale plastico (allo scopo sono stati acquistati diversi serbatoi al fine di semplificare le operazioni di caricamento dei solventi); il secondo, del volume di 25 dm<sup>3</sup>, realizzato in vetro e integrato alla struttura dell’impianto. Il secondo serbatoio viene caricato dal primo per mezzo di una pompa in acciaio inossidabile AISI 316 Lowara CEAM 70/3N, le cui principali caratteristiche tecniche sono riportate in tabella 2.3. Dal serbatoio in vetro, il solvente fresco, costituito da una soluzione acquosa di ammine in differenti concentrazioni, viene alimentato in testa alla colonna mediante una pompa di ricircolo identica alla precedente. Un manometro a bagno di glicerina (Wica, mod. 233.50.63), in acciaio AISI 316 e con campo di misura 0,0-0,4 MPa è stato inserito nella mandata della pompa di ricircolo al fine di poter effettuare un controllo sulla pressione di esercizio.

**Tabella 2.3. Pompa di caricamento Lowara CEAM 70/3N: caratteristiche tecniche.**

Pompa centrifuga Lowara CEAM 70/3N
portata: 20-80 dm <sup>3</sup> /min
prevalenza: fino a 22 m
temperatura del liquido: da -10 a 85 °C
pressione massima di esercizio: 8,0 bar
potenza massima assorbita: 0,6 kW
corpo pompa, girante, diffusore e disco portatenuta realizzati in AISI 316

La figura 2.9 mostra la pompa di ricircolo del solvente, installata alla base dell'impianto, e il manometro per la verifica delle pressioni alla mandata della pompa stessa.



**Figura 2.9. Sistema di rilancio del solvente in colonna.**

La regolazione sulla portata della soluzione di lavaggio è effettuata in due stadi: mediante una valvola a spillo, posizionata sulla mandata della pompa di rilancio, e tramite uno dei due rotametri (figura 2.10, selezionato mediante un sistema di valvole a seconda del campo di portata impiegato per la singola sperimentazione) posti in parallelo sulla linea di adduzione. Le caratteristiche tecniche dei due rotametri sono riassunte nelle tabelle 2.4 e 2.5. Entrambi tali strumenti di misura sono completi di rubinetto di regolazione della portata in ingresso e sono dotati di trasmettitore elettronico del segnale (4-20 mA).

**Tabella 2.4. Rotametro 1 per regolazione portata solvente: caratteristiche tecniche.**

Rotametro Yokogawa (modello: RAKD4I-T6SS-52VPE-T80NNN)
campo di misura: 16-160 dm <sup>3</sup> /h
accuratezza: classe 4
parti a contatto col fluido realizzate in acciaio AISI 316

**Tabella 2.5. Rotametro 2 per regolazione portata solvente: caratteristiche tecniche.**

Rotametro Yokogawa (modello: RAKD4I-T6SS-43VPE-E80424)
campo di misura: 2,5-25 dm <sup>3</sup> /h
accuratezza: classe 4
parti a contatto col fluido realizzate in acciaio AISI 316



Figura 2.10. Particolare del sistema di misura e regolazione della portata di solvente.

In vista delle problematiche relative al processo di rigenerazione dei solventi, tutti i collegamenti tra l'aspirazione della pompa di rilancio, i rotametri e la colonna, precedentemente realizzati con un tubo flessibile in gomma, sono stati realizzati in acciaio AISI 316, dovendo poter trattare soluzioni di ammine a elevata temperatura (fino a 120-130 °C).

Il solvente esausto presente nel fondo colonna durante il processo di assorbimento viene scaricato, tramite un apposito sistema di valvole a spillo, in un primo serbatoio di scarico in acciaio AISI 316 (che sostituisce il serbatoio in materiale plastico impiegato nelle precedenti campagne sperimentali), del volume di 40 dm<sup>3</sup>. Il serbatoio è dotato di un indicatore esterno di livello e di un condotto di sfiato per convogliare in atmosfera (all'esterno del laboratorio) i gas durante la fase di riempimento. Da questo il fluido è inviato tramite una pompa, analoga a quelle di alimentazione e di ricircolo, a uno dei due serbatoi di stoccaggio reflui, ognuno di capacità pari a 640 dm<sup>3</sup>, posizionati all'esterno del laboratorio. Tali serbatoi sono realizzati in PEHT (Polietilene ad alta densità), a protezione per i raggi UV, resistente alle basse temperature, all'ossidazione termica e all'invecchiamento.

### 2.3 Colonna di assorbimento e stripping

La colonna di assorbimento e stripping, realizzata in vetro, presenta un diametro interno di 80 mm ed è del tipo "a riempimento", il cui letto fisso, di altezza pari a 1 m, è realizzato con anelli Rashig da 8 mm, anch'essi in vetro (figura 2.11). Il diametro è considerato soddisfacente per l'esercizio dell'impianto poiché la letteratura tecnica relativa alle colonne a riempimento consiglia, al fine di evitare la formazione di cammini preferenziali all'interno del letto del materiale di riempimento, l'impiego di un diametro della colonna che sia almeno 8-10 volte la dimensione del singolo elemento di riempimento.

Per eseguire un eventuale campionamento del gas, sono inserite lungo la colonna quattro prese, ciascuna di esse dotata di una valvola di prelievo. Ciò consente di poter verificare la variazione di concentrazione del componente da abbattere nei vari stadi della colonna.



*Figura 2.11. Colonna di assorbimento e stripping.*

Come accennato in precedenza, nella parte inferiore della colonna (figura 2.12), sempre del diametro di 80 mm, sono posizionate tre serpentine coassiali in vetro, che permettono lo scorrimento del vettore termico che fornisce il calore necessario per il processo di rigenerazione. Le serpentine hanno un volume interno complessivo di circa  $0,8 \text{ dm}^3$ . Tale sistema consente di effettuare off-line (ovvero non in contemporanea col processo di assorbimento) la rigenerazione del solvente saturo.



Figura 2.12. Scambiatore di calore.

Il controllo della pressione in colonna è effettuato mediante un manometro a bagno di glicerina collegato subito al di sotto del letto di riempimento. Rispetto alle precedenti campagne sperimentali, è stata inoltre rimossa la guardia idraulica e introdotta, al suo posto, una valvola di sicurezza a scarico convogliato (Nuova General Instruments, mod. D10/C), tarata per la pressione di 2,2 bar (assoluti) e dotata di un condotto di scarico dei gas collegato con l'ambiente all'esterno del laboratorio (per evitare contaminazioni dell'ambiente di lavoro nel caso di apertura della valvola). L'introduzione di tale valvola consente sia di lavorare con pressioni in colonna superiori rispetto a quelle consentite dalla guardia (ciò è indispensabile per i test di rigenerazione), sia di evitare la presenza del volume inattivo di soluzione presente nella guardia idraulica, che va ad alterare (seppure di poco) l'attendibilità delle analisi sul caricamento della stessa.



*Figura 2.13. Manometro e valvola di sicurezza.*

Il controllo delle temperature in colonna è invece effettuato mediante due termocoppie PT100, inserite una in testa alla colonna (al di sopra dell'ingresso del liquido e dell'uscita del gas) e una sul fondo della stessa.

#### *2.4 Sistema di raffreddamento del gas e di scarico delle condense*

Al fine di consentire la misura e l'analisi della corrente ricca in CO<sub>2</sub> in uscita dalla testa della colonna nella fase di rigenerazione, è stato introdotto un sistema di raffreddamento del gas e di rimozione della condensa (figure 2.14 e 2.15, rispettivamente), realizzato con componenti in vetro e con collegamenti in rilsan.



*Figura 2.14. Sistema di condensazione.*



Figura 2.15. Sistema di separazione e scarico della condensa.

Il refrigeratore è costituito da una serpentina in vetro, dell'altezza di 350 mm e posizionata verticalmente, inserita in un cilindro nel quale circola l'acqua di raffreddamento. Le condense, trascinate dal gas, fuoriescono dal fondo della serpentina e vengono separate dallo stesso gas all'interno di una piccola camera di calma, del volume di 1 dm<sup>3</sup>, in cui il liquido viene accumulato sul fondo (per poi essere scaricato di tanto in tanto attraverso un'apposita valvola) e il gas freddo fuoriesce dall'alto.

Il sistema è stato progettato e realizzato ad hoc ed è stato installato collegandolo alla struttura portante dell'impianto da banco. Esso svolge inoltre il ruolo di semplice scaricatore di condensa nel corso dei test di assorbimento, andando a sostituire il sistema provvisorio installato a protezione del gas cromatografo nella prima fase della campagna sperimentale oggetto del presente rapporto.

### 2.5 Stazione termostatica a olio diatermico

Nella specifica fase della sperimentazione riguardante la rigenerazione di soluzioni amminiche utilizzate per l'assorbimento della CO<sub>2</sub>, la temperatura di lavoro prevista per il processo di rigenerazione è pari a 120-130 °C; il calore necessario allo sviluppo delle reazioni di rigenerazione viene fornito mediante un olio diatermico non siliconico (Lauda 350 – LA LZB 206) riscaldato tramite una stazione termostatica (figura 2.16). Quest'ultima, mediante opportuna regolazione, riscalda fino alla temperatura desiderata e manda in circolo l'olio diatermico (in equicorrente rispetto alla soluzione da scaldare al fine di massimizzare lo scambio termico e ottimizzare il processo) che, seguendo un circuito chiuso, viene inviato alla serpentina posizionata nella parte inferiore della colonna, cedendo il calore al sistema e ritornando al termostato per il riscaldamento successivo.



Figura 2.16. Stazione termostatica.

La stazione termostatica (Lauda Proline mod. P 5 – LA LCB 0708) è costituita da un sistema di riscaldamento (PowerAdapt) che consente la regolazione della capacità riscaldante in funzione delle effettive necessità dell'applicazione, erogando una potenza termica massima di 3,5 kW. Il sistema di ricircolo è rappresentato da una pompa (Varioflex) che assicura omogeneità della portata erogata ed è dotata di allarme e spegnimento automatico per sovrariscaldamento o basso livello di liquido nel bagno. Il piping di collegamento fra il sistema termostatico e la colonna è realizzato mediante due condotti flessibili di materiale compatibile con le caratteristiche dell'olio diatermico. La gestione del sistema avviene mediante una tastiera digitale a LED che consente l'impostazione dei parametri di riscaldamento e ricircolo e la visualizzazione dei valori di portata del liquido e di temperatura interna nel bagno termostatico.

Oltre alla termocoppia presente nel bagno, è stata inserita una seconda termocoppia Pt100-92 (con scala da -100 a 160 °C) nel condotto di rientro del liquido nel bagno termostatico, necessaria per valutare il calore necessario al processo di rigenerazione. Il sistema è completo di interfaccia analogica per la registrazione e la trasmissione dei segnali mediante un opportuno sistema di acquisizione. Le principali caratteristiche tecniche del sistema sono riportate nella tabella 2.6.

*Tabella 2.6. Sistema termostatico: caratteristiche tecniche.*

Sistema termostatico Lauda Proline mod. P 5 – LA LCB 0708
range di temperatura: 35 - 300 °C
stabilità: $\pm 0,01$ °C
potenza termica : 3,5 kW
potenza elettrica : 3,6 kW
portata massima pompa di ricircolo: 25 dm <sup>3</sup> /min
volume: 3,5 – 5,5 dm <sup>3</sup>
alimentazione elettrica: 230 V – 50/60 Hz
Olio diatermico Lauda 350 – LA LZB 206 (a base di Dibenziltoluene)
range di temperatura: 60 - 160 °C

## 2.6 Coibentazione della colonna

Durante la fase di rigenerazione, la colonna di assorbimento e stripping è isolata termicamente mediante una coibentazione realizzata con cuscini in tessuto di fibra di ceramica realizzati ad hoc, sagomati in modo

da seguire la forma della colonna stessa e delle principali linee di ricircolo (figura 2.17). Tale coibentazione è costituita da diversi segmenti, che vengono assicurati alla colonna mediante fascette in acciaio inox a sgancio rapido, in modo da consentirne un agevole smontaggio e rimontaggio.



*Figura 2.17. Coibentazione della colonna.*

### **2.7 Sistema di campionamento e analisi dei gas**

Subito a monte della colonna e a valle della stessa sono presenti due stacchi per il campionamento della miscela gassosa rispettivamente da trattare e trattata. Il gas campionato viene inviato, mediante tubi in rilsan, a un micro gascromatografo (figura 2.18). Le principali caratteristiche tecniche dello strumento sono riportate di seguito (tabella 2.7).

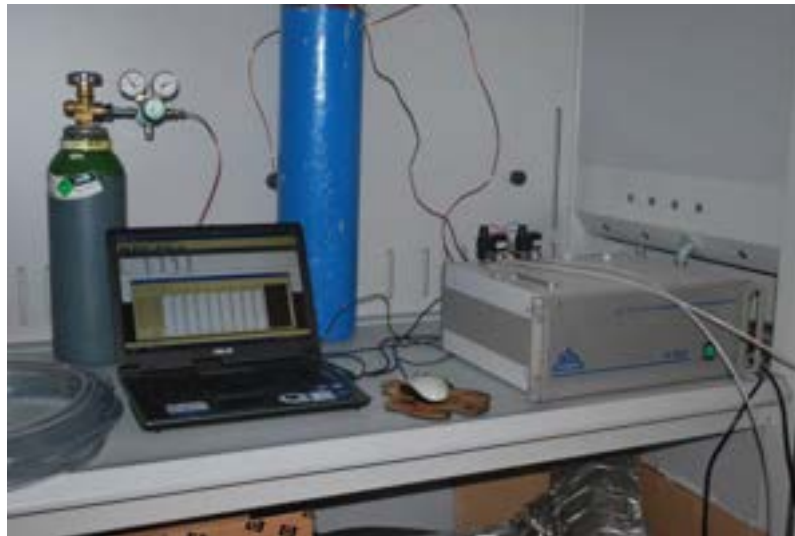


Figura 2.18. Micro gascromatografo SRA Instruments R-3000 Rack 19-inch.

Tabella 2.7. Micro gascromatografo: caratteristiche tecniche.

Micro gascromatografo R-3000 Rack 19-inch della SRA Instruments
due moduli analitici Micro GC3000 con due canali: <ul style="list-style-type: none"> <li>• canale A costituito da una colonna 10 m Molsieve e 3 m Plot U</li> <li>• canale B costituito da una colonna 6 m Plot U</li> </ul>
due canali di campionamento con elettrovalvole installate sul pannello posteriore per la selezione automatica del gas di analisi e di calibrazione
temperature operative: 0-50 °C
carrier gas: elio e argon (di purezza minima pari al 99,995%)
massa pari a circa 16 kg

L'analizzatore è in grado di determinare la concentrazione dei gas oggetto della ricerca ( $N_2$  e  $CO_2$ ) oltre che di altri composti come  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2S$ ,  $COS$ ,  $C_2H_6$  e  $C_3H_8$ . Il sistema è collegato a un PC dedicato e il funzionamento del micro-GC è gestito mediante il software *Soprane* per il controllo e l'acquisizione dei dati. Tutti i parametri di lavoro del micro-GC quali attivazione di valvole, impostazione della temperatura delle colonne, ingresso del campione e linee di trasferimento, gestione dei segnali dei rilevatori, pneumatica elettronica e sistemi di campionamento, sono controllati e supervisionati in automatico.

Tale strumento è stato selezionato principalmente per le caratteristiche analoghe al gascromatografo Agilent 3000 già utilizzato per i test di gassificazione nella piattaforma pilota (e nelle prime campagne sperimentali sull'impianto GAIA). In caso di malfunzionamento di uno dei due, l'altro può essere impiegato in sostituzione.

Oltre a tale sistema, impiegato sia nella fase di assorbimento che in quella di rigenerazione per determinare la composizione del gas, sono stati installati in parallelo due differenti flussimetri (figura 2.19) che consentono la misura della portata di  $CO_2$  desorbita dal solvente nel corso del processo di rigenerazione dello stesso.



Figura 2.19. Flussimetri per la misura della portata di CO<sub>2</sub> rigenerata.

Le caratteristiche di tali flussimetri, acquistati con fondo scala differente al fine di coprire un ampio campo di portata, sono riassunte in tabella 2.8.

Tabella 2.8. Caratteristiche tecniche dei flussimetri per la misura della portata di CO<sub>2</sub> rigenerata.

Costruttore	ASA srl.	ASA srl.
Modello	58844	58845
fluido di taratura	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
campo di misura (Nm <sup>3</sup> /h)	0,1-1,3	0,04-0,48
campo di temperatura (°C)	0-90	0-90
temperatura di taratura (°C)	35	35
pressione di taratura (bar assoluti)	1,15	1,15

### 2.8 Altra strumentazione

In testa e sul fondo colonna sono presenti le due già citate sonde di temperatura PT100 (campo scala 0-150 °C). I dati rilevati da tali termocoppie sono visualizzati su un pannello di controllo (figura 2.20).

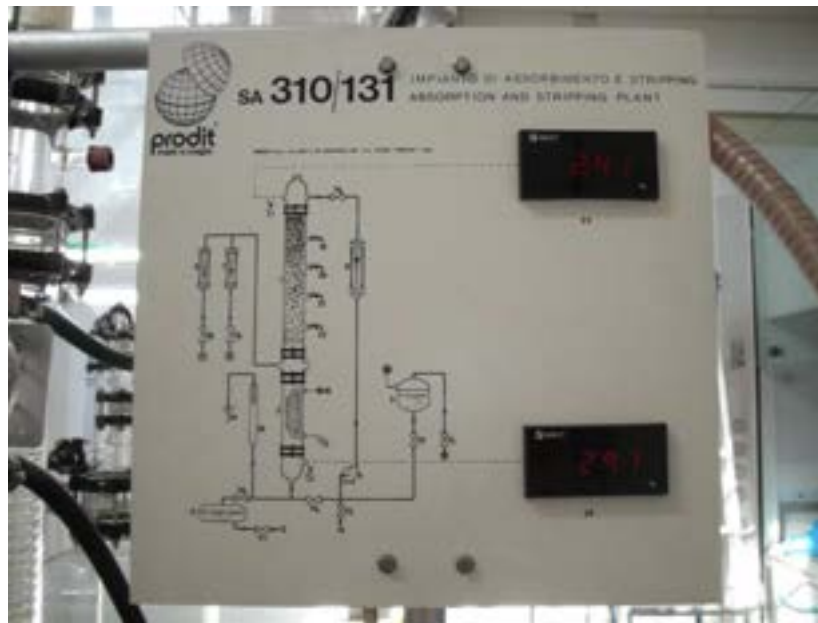


Figura 2.20. Pannello di controllo.

Oltre a ciò, l'impianto è dotato di un sistema automatico di acquisizione e registrazione dei dati (figura 2.21) le cui caratteristiche sono riportate di seguito (tabella 2.9).



Figura 2.21. Registratore video-grafico.

Tabella 2.9. Sistema di acquisizione dati: caratteristiche tecniche.

---

Registratore video-grafico (modello: NanoDac / 4 CH. / USB + Eth / Shunt / Review)

---

display: TFT 3,5" a colori (larghezza 320 pixel x altezza 240 pixel)

configurazione da pannello frontale mediante tasti dedicati

dimensioni: 96x96x90 mm

classificazione IP: IP65

ingressi: 4 universali (TC, RTD, mA, mV, V)

precisione: superiore allo 0,1% della lettura

memoria archiviazione dati: 50 MB

formati di registrazione: UHH (sistema di file sicuro e check summed di proprietà di Eurotherm) o CSV

destinazioni di registrazione Flash interna, memory stick USB (fino a 8 GB), FTP mediante Ethernet

velocità di registrazione: fino a 8 Hz, tutti i canali

porta USB / Plug&Play per memory stick

porta Ethernet standard TCP/IP

---

Lo strumento offre diverse modalità di visualizzazione dei dati: grafici a barre, trend, pagine ed è stata inoltre acquisita la licenza del software Review per PC che funge da libreria efficiente e sicura per i dati e che consente di analizzare, stampare ed esportare le variabili registrate. Tale strumento attualmente viene utilizzato per l'acquisizione e la registrazione dei dati di portata misurati dai due rotametri presenti sulla linea di alimentazione e ricircolo del solvente.

### 2.9 Dispositivi di sicurezza

Al fine di salvaguardare la salute e sicurezza degli operatori, per tutta la durata delle fasi di sperimentazione viene eseguito un monitoraggio continuo dell'atmosfera del laboratorio in termini di concentrazione di CO<sub>2</sub> presente, al fine di identificare eventuali rilasci di gas nell'ambiente di lavoro dovuti a perdite nel circuito. Nello specifico, il monitoraggio viene effettuato mediante l'analisi dell'aria campionata, a intervalli di tempo prestabiliti, con il micro gas cromatografo e mediante un misuratore di CO<sub>2</sub> (figura 2.22) che avverte del superamento delle soglie limite per la salubrità dell'aria mediante allarmi sonori e visivi. Tale misuratore è dotato di un dispositivo di controllo remoto che consente la visualizzazione degli allarmi anche all'esterno del locale in cui è installato l'impianto.



Figura 2.22. Misuratore di CO<sub>2</sub>.

Al di sotto della struttura metallica di sostegno all'impianto è posizionata una vasca metallica, delle dimensioni 1200x1200x185 mm, per la raccolta di eventuali perdite di solvente. Sono inoltre presenti, su tre dei quattro lati della struttura metallica, sei pannelli (in plexiglass trasparente) per proteggere gli operatori da eventuali spruzzi di solvente. In particolare, su ciascuno dei tre lati considerati, sono posizionati due pannelli, uno nella parte superiore e l'altro in quella inferiore. Essi sono stati realizzati in modo tale da essere facilmente rimovibili, al fine di non precludere la semplicità delle operazioni di funzionamento e di manutenzione dell'impianto.

### 3. Interventi di messa a punto dell'impianto

Nel presente capitolo sono sintetizzati i principali interventi (alcuni dei quali già precedentemente discussi) effettuati, nel corso della presente annualità del progetto CERSE, per la messa a punto dell'impianto.

#### 3.1 Interventi di carattere generale

Di seguito sono elencati i principali interventi di adeguamento dell'impianto effettuati per semplificare la gestione dei test sperimentali e migliorare la precisione delle analisi e l'attendibilità dei risultati.

- Sostituzione della vecchia pompa di alimentazione del solvente con una pompa realizzata in acciaio AISI 316, al fine di ridurre i problemi di corrosione.
- Acquisto e installazione di un nuovo rotometro per la fase liquida, che consenta una regolazione fine della portata di solvente per portate inferiori a 20-25 dm<sup>3</sup>/h.
- Acquisto di nuovi serbatoi di stoccaggio del solvente fresco (da 40 o 50 dm<sup>3</sup>).
- Installazione e verifica del nuovo sistema di distribuzione e miscelazione dei gas realizzato mediante misuratori e regolatori massici di portata.
- Inserimento di un manometro per valutare la pressione in colonna.
- Sostituzione della guardia idraulica con una valvola di sicurezza tarata per la pressione di 2,2 bar assoluti.

#### 3.2 Interventi specificamente effettuati per consentire i test preliminari di rigenerazione

Di seguito sono elencati i principali interventi di adeguamento dell'impianto effettuati specificamente per consentire l'effettuazione dei test preliminari di rigenerazione dei solventi.

- Acquisto e installazione della stazione termostatica per il riscaldamento del reattore mediante un flusso di olio diatermico.
- Realizzazione della coibentazione della colonna con cuscini in tessuto di fibra ceramica.
- Sostituzione dei condotti flessibili in gomma impiegati per l'alimentazione e il ricircolo del solvente con condotti in acciaio AISI 316, al fine di garantire le prestazioni del sistema anche alle temperature del liquido in fase di rigenerazione.
- Sostituzione del primo serbatoio di scarico del solvente (in materiale plastico) con uno, del volume di 40 dm<sup>3</sup>, realizzato in acciaio AISI 316 e dotato di indicatore di livello e sfiato dei gas collegato in atmosfera.
- Acquisto e installazione di un sistema di condensazione per i gas all'uscita della colonna; il sistema, in vetro, consente il raffreddamento con acqua dei gas derivanti dal processo di rigenerazione e la separazione delle condense.
- Acquisto e installazione di un sistema di misurazione della portata di CO<sub>2</sub> desorbita dalla soluzione amminica in fase di rigenerazione.

## 4. Analisi preliminare dell'adeguamento dell'impianto per operare con gas contenenti composti dello zolfo

Nel corso della presente annualità del progetto CERSE è stata avviata l'attività di studio e progettazione relativa alla definizione degli interventi di adeguamento dell'impianto GAIA e del laboratorio in cui questo è installato per poter impiegare nelle sperimentazioni future miscele gassose contenenti composti dello zolfo e per poter effettuare in contemporanea i due processi di assorbimento e rigenerazione.

Le soluzioni che si stanno valutando sono tali da consentire tecnicamente l'impiego dell'idrogeno solforato (sia in miscele gassose contenenti anche CO<sub>2</sub>, sia in diluizione con solo azoto) nei test sperimentali di assorbimento e rigenerazione; inoltre sono stati presi in considerazione tutti quegli accorgimenti necessari a garantire la sicurezza del personale impegnato nelle attività sperimentali.

### 4.1 Interventi e modifiche di carattere tecnico

I principali interventi di carattere tecnico riguardano i seguenti aspetti principali:

1. la modifica dell'attuale sistema di distribuzione del gas e di preparazione della miscela, al fine di poter introdurre l'H<sub>2</sub>S (nella concentrazione massima dell'1% in volume) nella miscela gassosa da inviare alla colonna;
2. l'introduzione di una nuova colonna di rigenerazione, necessaria per poter effettuare in contemporanea le fasi di assorbimento e rigenerazione dei solventi;
3. la sostituzione dell'attuale colonna di assorbimento con una nuova colonna (preferibilmente a letto impaccato) appositamente dimensionata per i test in questione, che dia maggiori garanzie in termini di sicurezza e una maggiore possibilità di controllo del processo;
4. l'introduzione di un sistema di recupero termico tra le soluzioni provenienti dalle due colonne, bypassabile e in grado di ottimizzare il processo a condizioni paragonabili a quelle tipiche di impianti di taglia commerciale;
5. introduzione di un sistema di neutralizzazione dello zolfo dai gas emessi in atmosfera;
6. l'introduzione delle apparecchiature ausiliarie necessarie per la gestione e il controllo del processo.

### Modifica del sistema di distribuzione dei gas

La modifica del sistema di distribuzione dei gas prevede principalmente i seguenti interventi:

- l'ampliamento della rastrelliera esterna al laboratorio, per poter collegare una bombola contenente l'H<sub>2</sub>S ed eventualmente una contenente ossigeno;
- l'installazione dei condotti di adduzione gas, dotati di appositi riduttori di pressione di primo e di secondo stadio;
- l'installazione di un regolatore di portata massica tarato per l'H<sub>2</sub>S e di uno tarato per l'O<sub>2</sub>, in parallelo ai due regolatori attualmente presenti per l'azoto e l'anidride carbonica.

Il sistema di stoccaggio e miscelazione dei gas dev'essere completato con l'introduzione di una o due nuove rastrelliere per collegare le bombole di H<sub>2</sub>S ed eventualmente di O<sub>2</sub> in parallelo con quelle già presenti di CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. In particolare, l'eventuale introduzione dell'ossigeno nella miscela gassosa da trattare ha lo scopo di simulare, in maniera più approfondita, i fumi di combustione di una centrale termoelettrica e, nello specifico, il decadimento del solvente dovuto proprio alla presenza di reazioni secondarie proprio con l'ossigeno.

Il costo di tale intervento, valutato sulla base degli investimenti già sostenuti nel corso delle precedenti annualità del progetto CERSE, può essere stimato in circa 3500 € (IVA esclusa). A tale costo va aggiunta l'installazione di due nuovi riduttori di pressione di secondo stadio per i gas considerati, il cui costo (comprensivo dell'installazione), estrapolato da quello sostenuto per i riduttori di pressione recentemente installati, ammonta a circa 1500 €.

La regolazione delle portate dell'H<sub>2</sub>S ed eventualmente dell'ossigeno viene effettuata mediante misuratori di portata massica analoghi a quelli già presenti per azoto e CO<sub>2</sub>. In particolare, per l'H<sub>2</sub>S è stato selezionato un regolatore di portata Bronkhorst modello F201DV-RGD-22-E, specificamente tarato per l'idrogeno solforato, le cui caratteristiche tecniche sono riportate in tabella 7.1. Il costo effettivo di tale strumento ammonta a 1587 € (IVA esclusa), come risulta da una specifica richiesta d'offerta.

*Tabella 7.1. Regolatore di portata massica per l'H<sub>2</sub>S.*

Regolatore massico di portata Bronkhorst (modello: F201DV-RGD-22-E)
fluido: H <sub>2</sub> S
portata gas: 1,6-80 Ndm <sup>3</sup> /h
pressione ingresso gas: 5 bar
pressione uscita: pari a circa 0-2 bar
pressione max: 10 bar
accuratezza: < 1% F.S.
ripetibilità: +/- 0.2% V.L.
segnale uscita: 4-20 mA + RS232

Per l'ossigeno, invece, è stato selezionato un regolatore di portata identico a quelli già esistenti (Bronkhorst, modello F202AV-M10-RGD-55-V-MFC), tarato per lo stesso ossigeno, le cui caratteristiche sono riportate in tabella 7.2. Il costo complessivo del regolatore di portata massica per l'ossigeno ammonta a 2142 € (IVA esclusa), pari al costo sostenuto per l'acquisto degli identici regolatori già presenti in impianto.

*Tabella 7.2. Regolatore di portata massica per l'O<sub>2</sub>.*

Regolatore massico di portata Bronkhorst (modello: F202AV-M10-RGD-55-V-MFC)
fluidi: O <sub>2</sub>
portata gas: 0,1-5 Nm <sup>3</sup> /h
pressione ingresso gas: 5 bar
pressione uscita: pari a circa 0-2 bar
pressione max: 64 bar
accuratezza: +/-0.5% V.L. +/-0.1% F.S.
ripetibilità: +/-0.2% V.L.
segnale uscita: 4-20 mA + RS232

Oltre a tali apparecchiature, è necessario prevedere i costi relativi all'installazione del sistema e all'acquisto di due nuovi gas mixer (per consentire la completa miscelazione dei quattro composti), dei cablaggi e della raccordistica.

Il costo complessivo dell'intervento di adeguamento del sistema di distribuzione dei gas si attesta intorno a si può dunque stimare in circa 9000 € (IVA esclusa).

#### Introduzione di una nuova colonna di rigenerazione

Come anticipato, al fine di poter effettuare in contemporanea l'assorbimento di H<sub>2</sub>S e/o CO<sub>2</sub> da opportune miscele gassose e la rigenerazione dei solventi impiegati, è stata valutata la possibilità di introdurre una nuova colonna di rigenerazione totalmente indipendente. Tale soluzione, congiuntamente all'introduzione di un sistema automatico di controllo di cui ai punti successivi, può consentire la realizzazione di test sperimentali consistenti in numerosi cicli di assorbimento e rigenerazione per valutare il decadimento dei solventi e i suoi effetti sull'efficienza complessiva del processo e sugli assorbimenti di energia termica dello stesso.

Nel caso di rigenerazione frazionata di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S è necessario prevedere la possibilità di strutturare la colonna con più letti di riempimento, in relazione alla diversa selettività del solvente rispetto ai gas assorbiti.

#### Sostituzione della colonna di assorbimento

L'attuale colonna di assorbimento, acquisita da Sotacarbo nel mese di ottobre 2010, è stata progettata numerosi anni fa principalmente per fini didattici. Essa non è dunque ottimizzata per l'assorbimento della CO<sub>2</sub> da syngas o da fumi di combustione, non è pensata per consentire l'introduzione della strumentazione di analisi necessaria a una sperimentazione scientificamente rigorosa e, infine, non è conforme ai recenti sviluppi tecnologici.

Per tale ragione, al fine di garantire una sperimentazione precisa, pienamente controllabile e ripetibile e caratterizzata da una buona flessibilità operativa (anche nel caso di separazione combinata di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S), appare opportuno sostituire la colonna di assorbimento esistente con una nuova, a letto impaccato (random o strutturato), più rappresentativa delle reali condizioni operative dei moderni impianti di assorbimento dell'anidride carbonica.

Anche la nuova colonna di assorbimento può essere strutturata in più letti di riempimento.

#### Introduzione di un sistema di recupero termico

Attualmente l'impianto GAIA non è equipaggiato di sistemi di recupero termico tra le soluzioni sature e povere (rigenerate). L'introduzione di uno scambiatore rigenerativo (provvisto di bypass escludibile mediante elettrovalvole) per il preriscaldamento della soluzione di ammina saturo e il raffreddamento dell'ammina povera in uscita dal ribollitore, consentirebbe di effettuare cicli di assorbimento e rigenerazione in continuo in condizioni comparabili a quelle tipiche di impianti di taglia commerciale.

#### Sistema di neutralizzazione dei gas acidi

L'impiego dell'H<sub>2</sub>S nella miscela gassosa da trattare richiede l'introduzione di un apposito sistema di neutralizzazione prima dell'emissione in atmosfera. In particolare, il sistema deve poter trattare sia i gas in uscita dall'assorbimento, che possono contenere ancora tracce di H<sub>2</sub>S, sia i gas di rigenerazione. In prima ipotesi, nella presente valutazione è stato considerato un sistema ossidativo tipo Claus.

#### Sistema di regolazione e controllo e apparecchiature ausiliarie

Al fine di aumentare notevolmente la flessibilità e la sicurezza delle sperimentazioni e di rendere quanto più possibile semplici ed efficaci i test sperimentali, è stata valutata la possibilità di dotare l'impianto GAIA di un sistema che consenta la regolazione, il controllo e l'acquisizione in tempo reale dei principali parametri operativi.

Un tale sistema consentirebbe di controllare l'impianto anche in remoto, riducendo da un lato il rischio di esposizione degli operatori a eventuali contaminazioni dell'ambiente del laboratorio (potenziali fughe di H<sub>2</sub>S o vapori di ammine), d'altra parte, un tale sistema consentirebbe di ridurre notevolmente l'impegno del personale per le sperimentazioni e di effettuare test di durata nettamente superiore rispetto a quelli realizzabili con le attuali apparecchiature. Di conseguenza, sarebbe possibile migliorare notevolmente l'efficacia delle sperimentazioni e la qualità dei dati da esse ottenuti, principalmente in termini di attendibilità e ripetibilità.

Inoltre la possibilità di effettuare, con un minimo impegno di personale, test sperimentali della durata anche di alcuni giorni consecutivi renderebbe possibile analizzare in maniera estremamente accurata fenomeni quali il decadimento dei solventi o, eventualmente, le caratteristiche di corrosione di alcuni materiali.

#### Problematiche relative alle guarnizioni in teflon

Le guarnizioni oggi impiegate per l'impianto GAIA sono realizzate in teflon. A seguito di un'apposita verifica risulta che, alle temperature generalmente impiegate nel processo di rigenerazione dei solventi (120-130 °C), il teflon è compatibile con la monoetanolammina, ma non lo è, in generale, con le varie ammine. Per tale ragione si è scelto, nel corso della campagna sperimentale oggetto del presente rapporto, di operare i test di rigenerazione solo sulla MEA.

Se però si vuole testare l'impianto per valutare le prestazioni del sistema (in fase di rigenerazione) con altre ammine o miscele di ammine (come, ad esempio, la MDEA, comunemente impiegata per l'assorbimento

dell'H<sub>2</sub>S, o miscele della stessa MDEA con la piperazina) è necessario sostituire completamente le guarnizioni del sistema.

Per tale intervento non è stato possibile, ad oggi, l'individuazione precisa del materiale e la stima dettagliata dei costi. Infatti, una tale analisi avrebbe richiesto lo smontaggio di alcune delle guarnizioni presenti in impianto e l'interruzione, per lunghi periodi, dell'attività sperimentale. Inoltre una valutazione precisa dell'intervento può essere effettuata solo a seguito della progettazione di dettaglio dei nuovi interventi di adeguamento dell'intero apparato sperimentale.

#### *4.2 Interventi e modifiche atti a garantire la sicurezza degli operatori*

I principali interventi di adeguamento sono necessari al fine di garantire la sicurezza e la salute degli operatori d'impianto, data la natura altamente tossica delle miscele gassose da trattare.

In sintesi, i principali adeguamenti da attuare sono i seguenti:

- isolamento dell'area che ospita l'impianto e la relativa strumentazione da quella che ospita il personale;
- remotizzazione dei sistemi di regolazione e di analisi dei dati;
- introduzione di un sistema di ventilazione e inertizzazione del locale impianto;
- isolamento dei condotti di adduzione dell'H<sub>2</sub>S;
- introduzione di appositi rilevatori di H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> nell'area dedicata al personale operante sull'impianto.

##### *Isolamento dell'area ospitante l'impianto*

È stata valutata la possibilità di isolare l'area contenente l'impianto, le apparecchiature ausiliarie e il gas cromatografo dall'area ospitante il personale mediante una parete in vetro, dotata di apposita porta a tenuta. Inoltre, in tal caso, è necessario modificare l'attuale controsoffittatura del locale al fine di evitare la fuoriuscita, attraverso quest'ultima, di eventuali gas tossici, che potrebbero raggiungere gli altri laboratori.

A tale proposito, la separazione verrebbe realizzata per mezzo di una parete (suddivisa in otto specchiature) in profili scatolati di alluminio e tamponata con lastre di cristallo Visarm antinfortuno. Il tutto sarebbe perfettamente sigillato nelle parti fisse. La parete sarebbe inoltre dotata di una porta di accesso alla zona dell'impianto, dotata di doppia guarnizione per rendere il locale perfettamente isolato all'ambiente esterno. Il costo complessivo di messa in opera di tale parete è stimato (per mezzo di una specifica offerta budgettaria richiesta a una ditta specializzata) in circa 7000 € (IVA esclusa).

La controsoffittatura (suddivisa in dodici specchiature) sarebbe invece realizzata con analoghi profili scatolati e tamponata con lastre di stratificato Visarm color bianco latte. Il costo di messa in opera di tale controsoffittatura (sempre derivante da una specifica offerta della stessa ditta fornitrice della parete in vetro) è stimato in circa 6000 € (IVA esclusa).

##### *Remotizzazione dei sistemi di regolazione e di analisi dei dati*

Come precedentemente anticipato relativamente al sistema di regolazione e controllo dell'impianto, la gestione del processo in remoto consentirebbe di ridurre il rischio di esposizione degli operatori ad agenti nocivi quali H<sub>2</sub>S o vapori di ammine.

##### *Installazione di un sistema di ventilazione e inertizzazione del locale impianto*

Al fine di consentire l'accesso degli operatori nel locale impianto, questo dovrà essere dotato di un apposito sistema di ventilazione. Tale sistema verrà azionato manualmente prima di qualunque ingresso degli operatori nel locale stesso. Dovrà comunque essere previsto un azionamento automatico nel momento in cui gli appositi rivelatori di gas dovessero misurare concentrazioni nocive di H<sub>2</sub>S o di CO<sub>2</sub>.

Inoltre verrà installato una piccola cappa di protezione sulla testa delle bombole posizionate nel cortile all'esterno del laboratorio. La cappa include un sistema di rilevazione dell'H<sub>2</sub>S collegato al sistema di supervisione dell'impianto.

##### *Rilevatori di H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> nell'area dedicata agli operatori*

Al fine di ridurre al minimo i rischi di contaminazione del personale, l'area riservata agli operatori d'impianto e le aree critiche dello stesso saranno dotate di appositi rivelatori di H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>.

#### *4.3 Stima dei costi complessivi per le modifiche all'impianto*

Complessivamente, al fine di consentire l'effettuazione di campagne sperimentali per la rimozione combinata e la rigenerazione frazionata di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, gli interventi necessari per modificare l'impianto attuale e adeguare i laboratori in cui esso è installato, è necessario un investimento dell'ordine di 245.000 € (IVA esclusa). Tale intervento comprende anche il sistema di supervisione e controllo di processo tramite PLC e stazione dedicata posizionato in un laboratorio adiacente per motivi di sicurezza.

Inoltre, con un extra costo di circa 10-15.000 € (IVA esclusa) è possibile utilizzare per la colonna di assorbimento un riempimento strutturato della lunghezza di circa 1 m (corrispondente all'altezza del riempimento attuale).

## Conclusioni

Gli obiettivi principali della campagna sperimentale sull'impianto da banco per la separazione della CO<sub>2</sub> oggetto del presente documento sono stati:

- l'analisi delle prestazioni del processo in fase di assorbimento della CO<sub>2</sub> con soluzioni acquose di ammine;
- la messa a punto dell'impianto per l'effettuazione di test di rigenerazione degli stessi solventi;
- la verifica degli adeguamenti all'impianto necessari per poter effettuare, in futuro, test sperimentali con l'impiego di gas tossici quali l'H<sub>2</sub>S e per poter studiare in contemporanea i due processi di assorbimento e rigenerazione.

Al fine di mettere a punto l'impianto per poter effettuare test sistematici di rigenerazione dei solventi impiegati per l'assorbimento della CO<sub>2</sub>, l'apparato sperimentale è stato adeguatamente integrato con l'introduzione di nuove apparecchiature, quali principalmente un termostato per il riscaldamento delle soluzioni da rigenerare e la modifica delle linee di movimentazione dei solventi. Successivamente a tali adattamenti, sono stati effettuati test preliminari di rigenerazione che hanno consentito di verificare la funzionalità delle nuove apparecchiature e di raccogliere le prime indicazioni necessarie per una ulteriore messa a punto del processo e per la programmazione delle prossime campagne sperimentali.

Infine, il principale limite tecnico dell'apparato sperimentale consiste nell'impossibilità di effettuare in contemporanea test di assorbimento e rigenerazione dei solventi e di impiegare gas tossici quali l'H<sub>2</sub>S nelle miscele gassose. Tali test sarebbero estremamente utili al fine di valutare le prestazioni complessive del processo e di indagare fenomeni quali la degradazione dei solventi ed eventualmente le caratteristiche dei materiali in termini di corrosione. Al riguardo, è stata effettuata un'analisi tecnico-economica per valutare gli interventi da effettuare per superare tali limiti e per rendere così l'impianto estremamente flessibile, sicuro e in grado di fornire dati sperimentali affidabili e ripetibili. Le principali modifiche da apportare riguardano:

- l'introduzione di una nuova colonna dedicata alla fase di rigenerazione dei solventi;
- la eventuale sostituzione dell'attuale colonna di assorbimento con una a letto impaccato, maggiormente strumentata di quella attuale e più rappresentativa di quelle attualmente utilizzate su scala industriale per i processi in esame;
- l'introduzione di tutta una serie di sensori e di accorgimenti per garantire la sicurezza degli operatori (soprattutto nel caso di fughe accidentali di H<sub>2</sub>S);
- la parziale automazione e la remotizzazione del sistema di controllo al fine di consentire test sperimentali molto lunghi con il minimo impiego di personale.

## Riferimenti

1. R. Steeneveldt, B. Berger, T.A. Torp, "CO<sub>2</sub> capture and storage: closing the knowing–doing gap", *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 84 (2006), pp. 739-763.
2. M. Wang, A. Lawal, P. Stephenson, J. Sidders, C. Ramshaw, "Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review", *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 89 (2011), pp. 1609-1624.
3. A. Kather, S. Rafailidis, C. Hermsdorf, M. Klostermann, A. Maschmann, K. Mieske, J. Oexmann, I. Pfaff, K. Rohloff, J. Wilken, "Research and development needs for clean coal deployment". IEA Clean Coal Centre, Report CCC/130, London, United Kingdom, January 2008.
4. R. Maceiras, E. Alvarez, M.A. Cancela, "Effect of temperature on carbon dioxide absorption in monoethanolamine solutions", *Chemical Engineering Journal*, vol. 138 (2008), pp. 295-300.
5. H. Hikita, S. Asai, H. Ishikawa, M. Honda, "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.
6. H. Dang, G.T. Rochelle, "CO<sub>2</sub> absorption rate and solubility in monoethanolamine/piperazine/water", *Proceedings of the 1<sup>st</sup> National Conference on Carbon Sequestration*, Washington, USA, May 14-17, 2001.
7. M. Edali, A. Aboudheir, R. Idem, "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.
8. I. Kim, E. T. Hessen, T. Haug-Warberg, H. F. Svendsen, "Enthalpies of absorption of CO<sub>2</sub> in aqueous alkanolamine solutions from e-NRTL Model", *Energy Procedia*, vol. 1 (2009), pp. 829-835.

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