



## Ricerca di Sistema elettrico

Attività di modifica e sperimentazione  
relative a tecnologie innovative per la cattura  
della CO<sub>2</sub> in pre-combustione e post combustione  
ed analisi delle attività svolte su tale attività di  
ricerca nel decennio 2008-2018

*G.Cali, S.Meloni, S.Lai, P.Deiana, C.Bassano*

ATTIVITÀ DI MODIFICA E SPERIMENTAZIONE RELATIVE A TECNOLOGIE INNOVATIVE PER LA CATTURA DELLA CO<sub>2</sub> IN PRE-COMBUSTIONE E POST COMBUSTIONE ED ANALISI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE SU TALE ATTIVITÀ DI RICERCA NEL DECENNIO 2008-2018

G.Cali, S.Meloni, S.Lai (Sotacarbo)  
P.Deiana, C.Bassano (ENEA)

Gennaio 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2018

Progetto Polo: *Tecnologie e metodologie low carbon e Edifici a energia quasi zero (nZEB)*

Parte A: Tecnologie per l'impiantistica energetica 'low carbon'

Tema A: Impianti ad emissione negativa: Gassificazione e co-gassificazione di biomasse per lo sviluppo di piccoli sistemi energetici e trattamento del syngas e utilizzo della CO<sub>2</sub>

Sottotema: a.1 Processi di cattura della CO<sub>2</sub> in pre e post combustione e trattamento di syngas

Responsabile del Progetto: dott.ssa Franca Rita Picchia, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Tecnologie e metodologie Low Carbon e Edifici ad energia quasi zero (nZEB)*"

Responsabile scientifico ENEA: ing. Paolo Deiana

Responsabile scientifico SOTACARBO: ing. Enrico Maggio

*Un caloroso ringraziamento va a tutto il personale Sotacarbo ed ENEA impegnato nello svolgimento dei test sperimentali, poiché senza di loro sarebbe stato impossibile realizzare il lavoro in oggetto.*

## Indice

SOMMARIO .....	4
INTRODUZIONE.....	5
1 GENERALITÀ SULLE TECNOLOGIE DI CATTURA DELLA CO <sub>2</sub> .....	6
1.1 LE TECNOLOGIE DI CATTURA DELLA CO <sub>2</sub> .....	6
1.2 SEPARAZIONE DELLA CO <sub>2</sub> IN POST-COMBUSTIONE. ....	8
1.3 PROCESSI DI CATTURA DELLA CO <sub>2</sub> : CHEMIASSORBIMENTO .....	9
1.3.1 <i>Chemiassorbimento con soluzione acquosa di ammine</i> .....	9
1.3.2 <i>Il processo: cattura e rigenerazione del solvente</i> .....	10
1.3.3 <i>Aspetti critici del processo e considerazioni sui solventi impiegati</i> .....	11
1.3.4 <i>Chemiassorbimento con soluzioni non acquose</i> .....	12
2 ANALISI DELL'ATTIVITÀ SPERIMENTALE DI MODIFICA AGLI IMPIANTI EFFETTUATA NEL PERIODO 2009-2018.....	13
2.1 IMPIANTO PILOTA DI GASSIFICAZIONE E TRATTAMENTO SYNGAS.....	13
2.2 SEZIONE DI RIGENERAZIONE DELLA SOLUZIONE DI CATTURA .....	14
2.3 SEZIONE DI CATTURA DELLA CO <sub>2</sub> .....	17
3 MODIFICHE ALL'IMPIANTO PILOTA .....	19
3.1 MODIFICHE AL CIRCUITO .....	19
4 TEST SPERIMENTALI NEL PERIODO 2009-2018 .....	23
4.1 ANALISI DEI DATI SPERIMENTALI.....	23
5 CAMPAGNA SPERIMENTALE SETTEMBRE-DICEMBRE 2018.....	28
5.1 DEFINIZIONE DELLA CAMPAGNA SPERIMENTALE .....	28
5.2 RISULTATI DEL TEST CON L'UTILIZZO DI SOLUZIONE ACQUOSA DI MEA 4M E AMP 1M. ....	29
5.2.1 <i>Test sperimentale del 31 Ottobre 2018</i> .....	29
5.3 RISULTATI DEL TEST SPERIMENTALE CON UTILIZZO DI SOLUZIONE NON ACQUOSA DI AMMINE.....	39
5.3.1 <i>Test sperimentale del 27 Dicembre 2018</i> .....	41
5.3.2 <i>Analisi tramite spettrofotometria ad infrarosso</i> .....	50
6 CONCLUSIONI.....	54
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	58
8 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI .....	58

## Sommario

L'obiettivo riguarda la messa a punto di tecnologie per la decarbonizzazione del combustibile effettuata sui prodotti della combustione.

Nel dettaglio l'obiettivo prevede l'approfondimento, in task distinti, dei processi di gassificazione e co-gassificazione avanzati, finalizzati alla produzione di energia elettrica, con particolare riferimento allo sviluppo di sistemi di misura/controllo e di componenti innovativi che assicurino un funzionamento stabile e continuo dei dispositivi, nonché l'ottimizzazione energetica del processo di cattura, operata sul syngas, con solventi.

I test sperimentali effettuati sono stati 2 da 12 ore ciascuno; questi hanno permesso il conseguimento dei seguenti risultati:

- Verifica del funzionamento del ciclo chiuso assorbimento CO<sub>2</sub>-rigenerazione solventi;
- Verifica delle performance del sistema a seguito di test con differenti tipologie di soluzioni sorbenti.

Nella relazione è riportata anche un'analisi dell'attività sperimentale a partire dal 2009, anno in cui l'attività ha avuto inizio, fino all'ultima fase sperimentale, relativa ai tre mesi in esame da Settembre a Dicembre 2018.

## Introduzione

I test sperimentali di assorbimento della CO<sub>2</sub> e rigenerazione ammine, effettuati nel periodo Settembre-Dicembre 2018, hanno permesso di testare sorbenti innovativi al fine di verificare il funzionamento del sistema di cattura della CO<sub>2</sub> e rigenerazione della soluzione con nuovi composti.

Il presente documento riporta una sintesi dei principali risultati ottenuti nelle campagne sperimentali sulla cattura della CO<sub>2</sub> nel periodo 2009-2018, e un'analisi degli ultimi test effettuati.

L'attività sperimentale di assorbimento della CO<sub>2</sub> dal syngas con l'utilizzo di soluzioni liquide a base di ammine, è stata condotta presso l'impianto Pilota della piattaforma sperimentale di Sotacarbo e ha comportato negli anni importanti modifiche impiantistiche e l'utilizzo di differenti dispositivi, alcuni dei quali appositamente realizzati. In particolare la nuova sezione di assorbimento della CO<sub>2</sub>, acquisita al termine della passata annualità, è stata implementata quest'anno con un chiller dedicato, al fine di migliorare le prestazioni dell'impianto in termini di controllo delle condense.

Parallelamente all'attività di modifica impiantistica, sono stati effettuati test sperimentali con l'impiego di differenti solventi in differenti condizioni operative e verificati i risultati in termini di incremento di efficienza. I dati sperimentali ottenuti nel corso dei test sono stati quindi analizzati ed elaborati al fine di valutare le prestazioni dei processi di assorbimento della CO<sub>2</sub> e di rigenerazione dei solventi.

In particolare il documento è stato articolato come segue:

- nel primo capitolo è riportata una panoramica sulle principali tecnologie relative alla cattura dell'anidride carbonica e sui principi e aspetti critici che caratterizzano tale processo;
- nel secondo capitolo è presentato l'impianto di assorbimento della CO<sub>2</sub> e di rigenerazione dei solventi su cui è stata condotta l'attività sperimentale tra il 2009 ed il 2018;
- nel terzo capitolo sono descritte le modifiche effettuate sull'impianto al fine di migliorarne il funzionamento, con approfondimento particolare su quelle realizzate durante l'ultima campagna sperimentale del 2018;
- nel quarto capitolo è riportata una panoramica dell'attività sperimentale portata avanti tra il 2009 ed il 2018, con un'analisi dei risultati ottenuti durante tale periodo;
- nel quinto capitolo sono riportati i principali obiettivi e l'organizzazione dell'ultima campagna sperimentale e sono descritti i risultati dei test di assorbimento della CO<sub>2</sub> e di rigenerazione delle soluzioni sorbenti;
- nel sesto capitolo sono riportate le conclusioni sulle attività svolte e gli sviluppi e obiettivi futuri.

# 1 Generalità sulle tecnologie di cattura della CO<sub>2</sub>

## 1.1 Le tecnologie di cattura della CO<sub>2</sub>

Ad oggi, con riferimento alla produzione di energia elettrica da combustibili fossili, è possibile individuare differenti tecnologie utilizzate per la cattura dell’anidride carbonica. In particolare i tre approcci attualmente diffusi sono catalogabili in:

1. processi di cattura post-combustione;
2. processi di cattura pre-combustione;
3. processi di ossi-combustione.

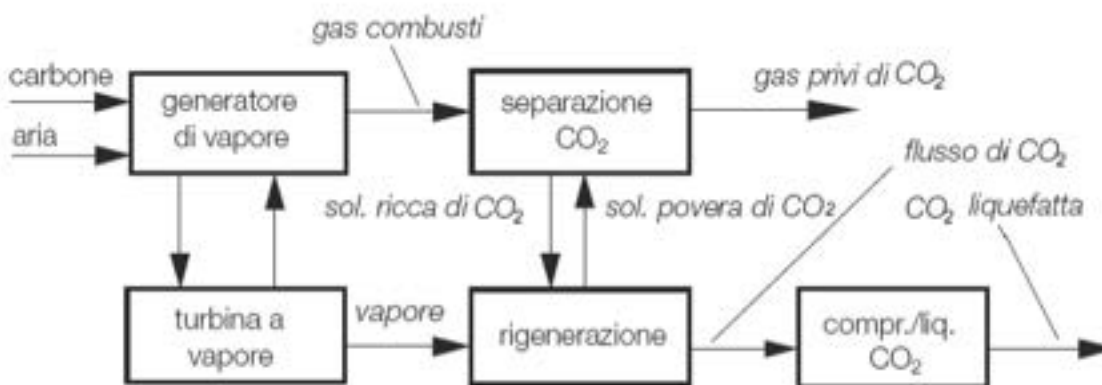
Fatta eccezione per i processi di ossi-combustione, nei quali la CO<sub>2</sub> presente nella corrente viene separata per semplice condensazione del vapore presente, gli altri approcci considerati prevedono la cattura dell’anidride carbonica da un flusso gassoso costituito da specie non ossidate (approccio pre-combustione) o da specie ossidate (approccio post-combustione).

La Tabella 1 riporta le tipiche caratteristiche dei gas inviati al sistema di cattura dell’anidride carbonica, a seconda dell’approccio considerato, in termini di pressione e concentrazione di CO<sub>2</sub> presente.

**Tabella 1. Caratteristiche dei gas da trattare nei diversi approcci di separazione**

	Post-Combustione	Pre-Combustione	Ossi-combustione
<b>Pressione operativa (bar)</b>	≈ 1	10-80	≈ 1
<b>CO<sub>2</sub> (% in volume)</b>	3-15%	20-40%	75-95%

La cattura post-combustione può essere applicata nella separazione della CO<sub>2</sub> dai gas di combustione a pressione atmosferica provenienti sia dalla caldaia di impianti a polverino di carbone sia dagli impianti NGCC; i fumi trattati, provenienti dalla caldaia e dai sistemi di depurazione, sono pressoché a pressione atmosferica. La schematizzazione di un impianto con separazione post-combustione è riportata nella Figura 1.



**Figura 1. Schema concettuale di un impianto con separazione della CO<sub>2</sub> post-combustione [1]**

Il processo di separazione della CO<sub>2</sub> dai gas combust è un trattamento effettuato prima del rilascio dei fumi in atmosfera a bassa temperatura, e quindi a valle dei consueti processi per l’abbattimento degli inquinanti. Il contenuto di CO<sub>2</sub> nei fumi è relativamente modesto (pari tipicamente al 10-15% in volume) in quanto i gas combust sono costituiti principalmente da azoto, introdotto con l’aria di combustione. Le tecnologie di separazione post-combustione dell’anidride carbonica sono adatte anche al retrofit di impianti esistenti.

La cattura in pre-combustione viene applicata in impianti di gassificazione e prevede il trattamento del syngas prima della combustione nel ciclo combinato: generalmente il syngas prodotto dal gassificatore

viene inviato ad un reattore di water-gas shift conversion (WGS) in cui il monossido di carbonio, reagendo con vapor d'acqua, dà luogo alla produzione di idrogeno e anidride carbonica. Si ottiene così una corrente gassosa costituita prevalentemente da  $H_2$  e  $CO_2$ . La Figura 2 riporta la schematizzazione concettuale di una centrale termoelettrica con cattura della  $CO_2$  pre-combustione.

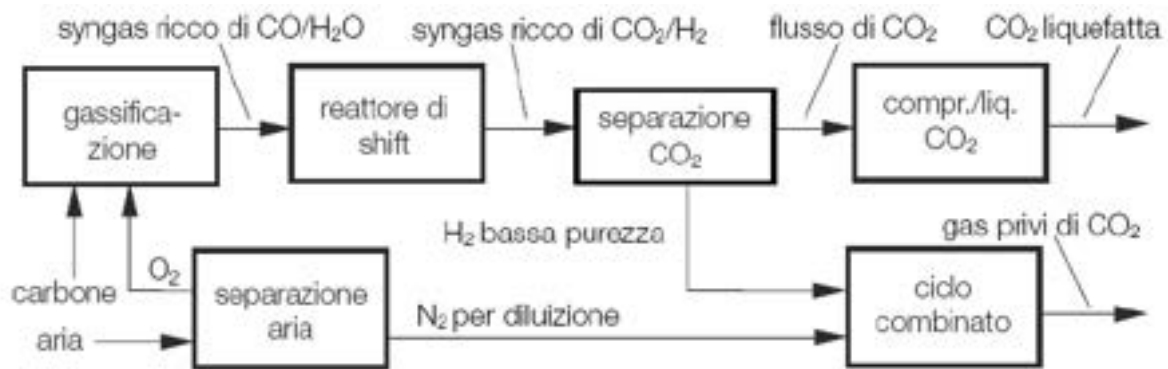


Figura 2. Schema concettuale di un impianto con separazione pre-combustione [1]

Il processo di pre-combustione è più complicato di quello post-combustione, ma permette di raggiungere concentrazioni di  $CO_2$  più elevate e inoltre le elevate pressioni alle quali si opera consentono una separazione più efficiente. Questa tecnica consente inoltre la produzione di idrogeno.

Infine, il processo di ossi-combustione consiste nell'utilizzare come comburente l'ossigeno al posto dell'aria, eliminando in tal modo l'azoto presente nell'aria stessa e dando luogo a prodotti di combustione composti principalmente da  $CO_2$  e  $H_2O$ , facilmente separabili mediante condensazione. Dopo la condensazione dell'acqua i prodotti di combustione, caratterizzati da una concentrazione di  $CO_2$  intorno al 80-98% a seconda del combustibile utilizzato e delle condizioni operative del processo di combustione, possono essere ulteriormente purificati con la possibilità di ottenere  $CO_2$  praticamente pura. Nella Figura 3 si riporta lo schema di un impianto che adotta l'approccio della ossi-combustione.

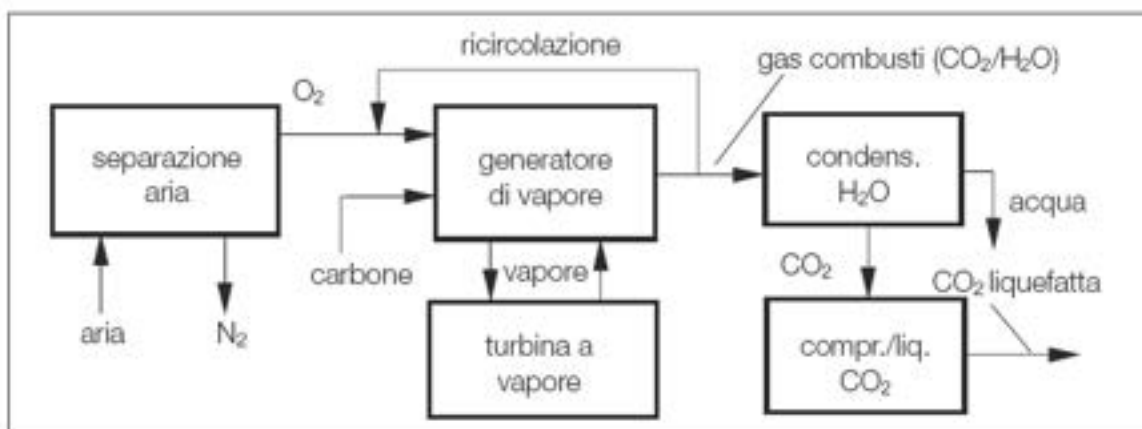
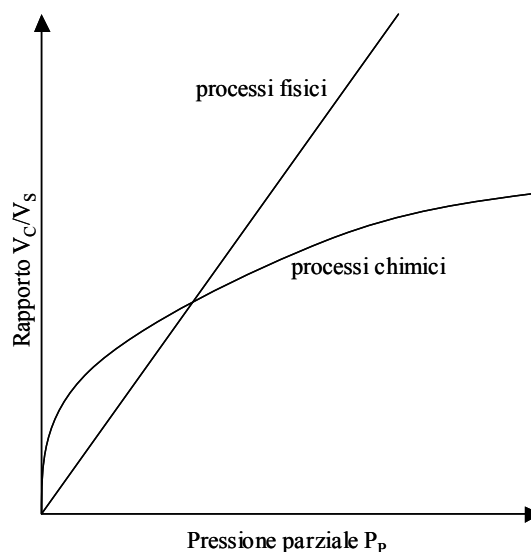


Figura 3. Schema concettuale di un impianto con ossi-combustione [1]

Come precedentemente detto, sono numerose le tecnologie che consentono una tale separazione. In particolare, quelle di maggiore interesse nelle applicazioni industriali sono:

1. cattura per assorbimento mediante solventi liquidi;
2. cattura per adsorbimento su sorbenti solidi, tra cui possono essere citati i processi PSA (Pressure Swing Adsorption) e TSA (Temperature Swing Adsorption);
3. separazione criogenica;
4. separazione a membrana.

I processi che appaiono più promettenti nel lungo termine sono quelli di separazione con membrane, attualmente in fase di sviluppo. Nel breve termine, invece, la soluzione più efficace ed economicamente accettabile per un'applicazione su larga scala è l'assorbimento mediante solventi liquidi di varia natura. Tali tecnologie di assorbimento, pur essendo già ben consolidate, necessitano di 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 le tipologie di 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  $CO_2$ : per basse pressioni parziali della  $CO_2$ , come nel caso dei fumi di combustione, si ricorre generalmente all'assorbimento chimico; nel caso invece di gas ad elevata pressione parziale di  $CO_2$ , come nel caso del syngas, risulta più conveniente l'assorbimento fisico. La Figura 4 mostra qualitativamente la convenienza di un processo rispetto all'altro in funzione della pressione parziale di  $CO_2$  nel gas da trattare.



**Figura 4. Equilibrio nei processi di assorbimento chimici e fisici**

Come si può osservare in figura, per basse pressioni parziali di  $CO_2$ , a parità di volume di solvente utilizzato, il volume di  $CO_2$  rimossa risulta maggiore per i processi chimici piuttosto che per i processi fisici. Viceversa, per elevate pressioni parziali di  $CO_2$  risulta più conveniente il processo di assorbimento fisico.

## 1.2 Separazione della $CO_2$ in post-combustione.

Negli impianti di combustione, la separazione dell'anidride carbonica viene fatta sui fumi (separazione post-combustione), a pressione praticamente atmosferica, a seguito di un opportuno trattamento per la rimozione dei composti inquinanti. Le alternative tecnologiche per una sezione di cattura post-combustione sono riportate in Figura 5.

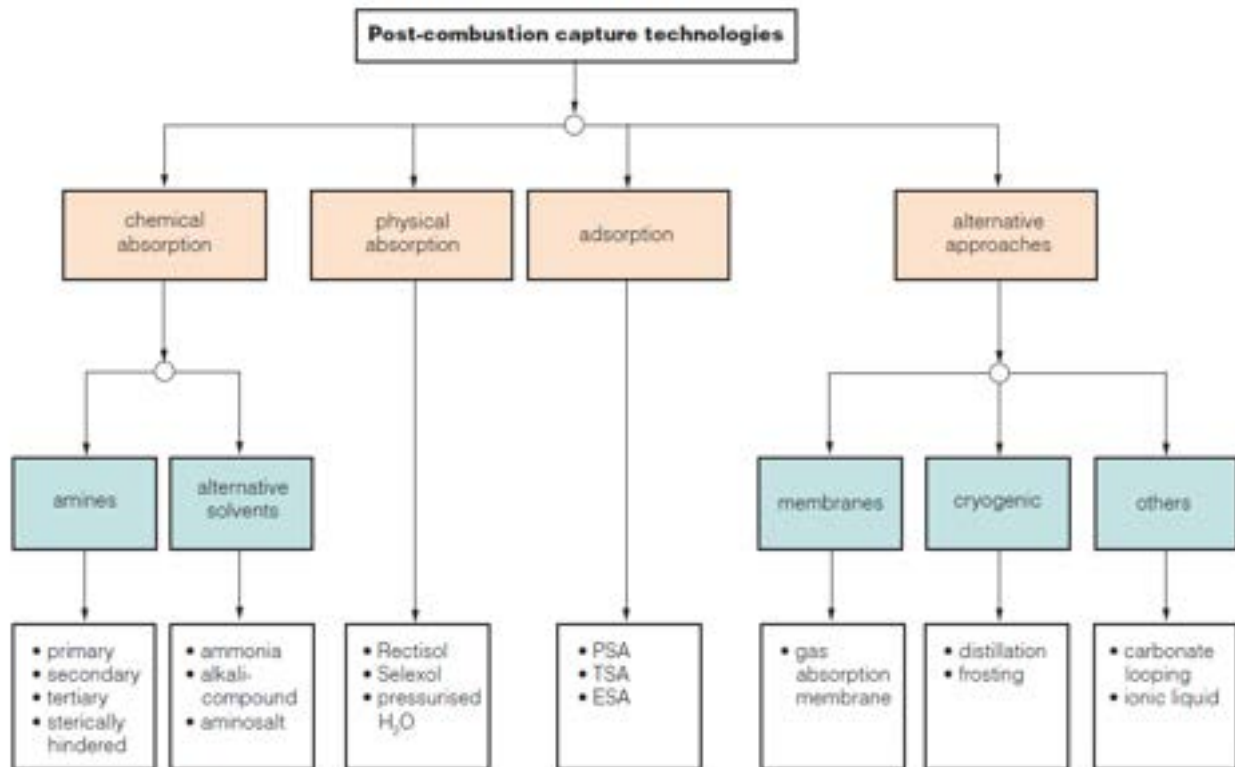


Figura 5. Alternative tecnologiche per la separazione in post-combustione [2]

La scelta della tecnologia dipende dalle caratteristiche dei fumi in termini di temperatura, pressione, concentrazione e portata, ma solo alcune di queste tecnologie possono essere considerate mature.

La tecnologia più diffusa per la separazione della CO<sub>2</sub> post-combustione è sicuramente l'assorbimento chimico con solventi a base di ammine ed in particolare con monoetanolamina (MEA). Tuttavia, questa tecnologia non è ancora matura per quanto riguarda gli impianti di grossa taglia per la produzione di energia elettrica (400-500 MW). Il consumo energetico per la rigenerazione dei solventi è di circa 50-80kJ/mole di anidride carbonica. Questo perché la rigenerazione avviene a temperatura di circa 100-140°C e a pressioni basse generalmente inferiori a un barg. I processi industriali, ed in particolare le centrali termoelettriche producono gas di scarico a pressione atmosferica e con una pressione parziale dell'anidride carbonica bassa. È quindi di fondamentale importanza impiegare un solvente che richieda poca energia termica per la propria rigenerazione e che abbia inoltre una struttura molecolare stabile che non si degradi rapidamente nelle normali condizioni di esercizio.

L'utilizzo di altri solventi alcalini come l'ammoniaca, o soluzioni di carbonati, sono promettenti ma, poiché la loro applicazione richiederebbe modifiche supplementari degli impianti esistenti, attualmente sono considerati meno maturi.

Infine, altre tecnologie di separazione post-combustione, quali le membrane, le tecnologie di adsorbimento e i sistemi criogenici, appaiono promettenti ma attualmente richiedono ulteriori sviluppi.

### 1.3 Processi di cattura della CO<sub>2</sub>: chemiassorbimento

#### 1.3.1 Chemiassorbimento con soluzione acquosa di ammine

La tecnologia più utilizzata per la cattura della CO<sub>2</sub> prevede l'assorbimento chimico con solventi a base amminica. Nei paragrafi a seguire verranno brevemente riepilogati alcuni concetti riguardanti il processo di cattura della CO<sub>2</sub> e di rigenerazione del solvente, con particolare riferimento ad un solvente costituito da soluzione acquosa di monoetanolamina (MEA).

### 1.3.2 Il processo: cattura e rigenerazione del solvente

La tipica sezione di cattura della CO<sub>2</sub> per assorbimento chimico è illustrata nella Figura 6: il flusso gassoso generalmente caldo viene in primo luogo inviato a una soffiante al fine di compensare le perdite di carico del sistema e viene raffreddato fino a raggiungere la temperatura di processo, generalmente prossima a quella ambiente ed in particolare determinata dal solvente impiegato. In tali condizioni viene inviato alla colonna di assorbimento, dove dall'alto fluisce la soluzione solvente che investe in controcorrente i gas combustibili che risalgono dal basso.

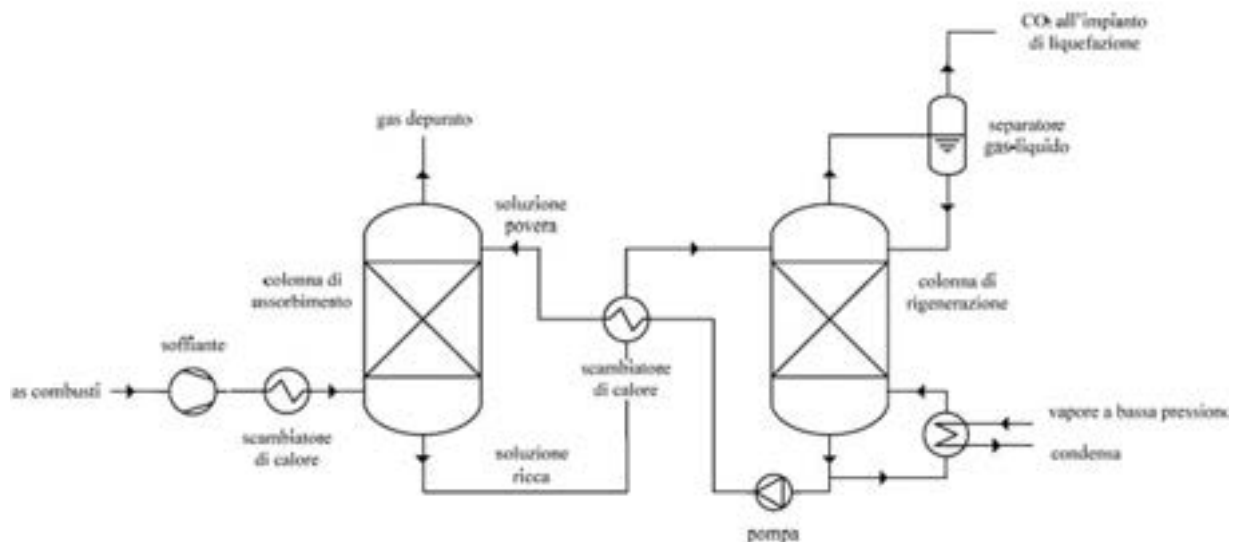


Figura 6. Schema concettuale di un processo di assorbimento chimico della CO<sub>2</sub> [3]

Nella colonna di assorbimento l'anidride carbonica assorbita nella fase liquida si lega chimicamente con il solvente impiegato mediante reazioni di neutralizzazione acido-base. A livello generale, il solvente ideale per la separazione della CO<sub>2</sub> dovrebbe presentare le seguenti caratteristiche:

1. elevata velocità di assorbimento e di desorbimento;
2. elevata capacità di carico ( $\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{solvente}}$ );
3. bassa energia richiesta per la rigenerazione;
4. comportamento non corrosivo;
5. bassa tendenza alla degradazione nelle condizioni di lavoro;
6. bassa volatilità e buona stabilità;
7. basse tossicità e pericolosità.

La monoetanolammina (MEA), in diverse concentrazioni all'interno di una soluzione acquosa, rappresenta il solvente oggi maggiormente utilizzato, in particolare per i trattamenti a bassa pressione. La colonna di assorbimento opera tipicamente a pressione atmosferica mentre, nello specifico caso, la temperatura di esercizio è generalmente intorno ai 20-50 °C: tali temperature garantiscono l'instaurarsi di legami chimici tra la CO<sub>2</sub> e la MEA contenuta nella soluzione.

Il gas trattato, depurato della CO<sub>2</sub>, fluisce dalla testa della colonna e può essere inviato al successivo trattamento. La soluzione esausta raccolta nel fondo della colonna, e contenente l'anidride carbonica assorbita, passa attraverso uno scambiatore di calore a recupero (attraversato in controcorrente da un fluido di processo) all'interno del quale si riscalda fino a circa 90 °C assorbendo energia termica dalla soluzione rigenerata. Essa viene quindi inviata alla colonna di rigenerazione, nella quale il rilascio di CO<sub>2</sub> è ottenuto mediante lo stripping termico, ovvero rompendo, grazie all'apporto di calore, i legami chimici che si erano creati nella colonna di assorbimento. Il processo di stripping opera tipicamente a una temperatura al reboiler dell'ordine di 120 °C. Tale temperatura è mantenuta generalmente utilizzando vapore a 0,23

MPa e a 150°C. La CO<sub>2</sub> fuoriesce dalla testa della colonna e viene inviata a un separatore e/o successivamente a una sezione di liquefazione per il successivo stoccaggio, come in un impianto dotato di sistemi Carbon Capture and Storage (CCS). L'efficienza del processo di rimozione della CO<sub>2</sub> mediante ammine è molto elevata e, nel caso della cattura post-combustione, è tipicamente compresa tra l'85% e il 95% della CO<sub>2</sub> contenuta nei fumi. Durante il funzionamento del sistema di assorbimento, è necessario introdurre periodicamente nuova soluzione assorbente. Tale make-up è necessario per compensare il decadimento della soluzione dovuto sia alle temperature di rigenerazione (degradazione termica) sia alla presenza, nelle correnti di combustione, di seppur piccole quantità di NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>, i quali reagiscono con le ammine in maniera pressoché permanente, ostacolandone la rigenerazione [4]. Il principale aspetto critico è proprio il consumo energetico necessario per la rigenerazione delle ammine che, per un tipico sistema CCS operante l'assorbimento con MEA, costituisce più del 70% dei costi operativi ed equivale a circa 3 MJ/kgCO<sub>2</sub> desorbita (0,833 kWh/kgCO<sub>2</sub>).

### 1.3.3 Aspetti critici del processo e considerazioni sui solventi impiegati

Il principale aspetto critico relativo ai processi di assorbimento chimico è dato dall'elevato consumo energetico necessario per la rigenerazione dei solventi. Per la rigenerazione del solvente, che nei sistemi più diffusi è l'acqua, è necessaria più energia rispetto a solventi di natura organica. Ciò è dovuto all'elevata capacità termica dell'acqua. Le attività di ricerca in tale settore puntano pertanto principalmente al miglioramento di questo aspetto e, in generale, alla ricerca di ammine alternative alla MEA. La Tabella 2 riporta un confronto tra le prestazioni della MEA e quelle di una serie di soluzioni di ammine commerciali in termini di perdita di ammina, di costi e consumo di vapore necessario per la rigenerazione del solvente.

**Tabella 2. Confronto fra solventi chimici a base di ammine [5]**

Brevetto	Solvente	Perdita di solvente (kg/t <sub>CO2</sub> )	Costo (\$/kg)	Costo (\$/t <sub>CO2</sub> )	Vapore utilizzato (t/t <sub>CO2</sub> )
-	MEA	1-3	1,3	1,3-3,9	2,0
KS-1 (MHI)	Ammine stericamente impedita	0,35	5,0	1,75	1,5
Econamine (Fluor)	MEA + inibitori	1,6	1,53	2,45	2,3
Praxair	Miscela di ammine	0,5-1,5	2,0	1-3	1,3-1,5

La MEA, rispetto alle altre ammine commerciali, risulta meno costosa e presenta valori tipici di consumo di sorbente compresi tra 1 e 3 kg per tonnellata di CO<sub>2</sub> rimossa. Utilizzando il solvente commerciale KS-1, costituito da un'ammina stericamente impedita, la perdita dell'ammina si riduce a 0,35 kg per tonnellata di CO<sub>2</sub>. L'utilizzo di altri sorbenti alcalini come l'ammoniaca o di soluzioni di carbonati appare piuttosto promettente in chiave futura; tuttavia, poiché la loro applicazione richiederebbe modifiche supplementari degli impianti esistenti, attualmente tali solventi sono considerati tecnologicamente meno maturi.

I solventi a base di MEA presentano, infatti, i seguenti limiti:

- bassa capacità di carico;
- incipiente degradazione del solvente legata alla presenza di SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl, HF e ossigeno;
- alta corrosività del solvente;
- elevato consumo energetico relativo alla rigenerazione del sorbente.

Mentre i pregi dei solventi a base di ammoniaca sono:

- elevata capacità di carico;
- assenza di problematiche legate alla corrosione delle apparecchiature;
- stabilità in condizioni operative;
- minore rapporto L/G richiesto;
- capacità di trattare diverse tipologie di inquinanti contemporaneamente (ad esempio SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>);
- minore richiesta di energia per la sua rigenerazione rispetto ai sorbenti a base di MEA;
- minor costo rispetto ai sorbenti a base di ammine;
- produzione di L'NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, che può essere riutilizzato come fertilizzante.

Infine nella Tabella 3 sono riportati i fabbisogni energetici durante il processo di cattura della CO<sub>2</sub> per i sorbenti a base di MEA e a base di NH<sub>3</sub>.

**Tabella 3. Confronto energetico fra processi di cattura di CO<sub>2</sub> con solventi a base di MEA e ammoniaca [6]**

	Processo di cattura della CO <sub>2</sub> che impiega la MEA (kJ/kg <sub>CO2</sub> )	Processo di cattura della CO <sub>2</sub> che impiega la l'ammoniaca (kJ/kg <sub>CO2</sub> )
<b>Calore sensibile</b>	865	298
<b>Energia di reazione</b>	1,920	644
<b>Energia per la rigenerazione</b>	1,430	205
<b>Energia totale</b>	4,215	1,147

Oltre alle problematiche di carattere energetico sopra riportate, esistono problemi operativi legati alla formazione di composti corrosivi, alla formazione di schiume e alla degradazione del sorbente. I fenomeni corrosivi sono innanzitutto correlati alla presenza di CO<sub>2</sub> che, in ambiente umido, sviluppa ioni carbonato che provocano l'ossidazione del ferro contenuto nei materiali. Inoltre la CO<sub>2</sub>, disciolta nella soluzione sotto forma di carbammato, altera la conducibilità del solvente dando luogo a ulteriori fenomeni corrosivi. Per limitare tale fenomeno è necessario ridurre la concentrazione di CO<sub>2</sub> in soluzione e moderare le temperature del processo di cattura. Infine, anche i prodotti derivanti dalla degradazione delle ammine possono comportare problemi di corrosione. La schiuma può essere generata da una grande varietà di sostanze estranee e in particolare, per un impianto alimentato a carbone, dal particolato presente nella corrente da trattare. La degradazione del solvente è anche causata, come già accennato, dalla reazione delle ammine con SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> (composti presenti nelle correnti di gas combusti), che può dar luogo alla formazione di sali stabili che non sono rigenerabili nella colonna di stripping, e dalla presenza di ossigeno che facilita le reazioni degradative di ossidazione delle ammine, reazioni che producono ammoniaca e sono catalizzate dal ferro. Infine, le ammine possono dar vita a reazioni irreversibili con la CO<sub>2</sub>, con formazione di composti diversi dai carbammati che non possono essere riconvertiti termicamente nella colonna di rigenerazione. Tipicamente, il maggior contributo alla degradazione del solvente è dato dalla presenza di ossigeno nel gas. Per minimizzare tali problemi (oltre a quelli legati alla corrosione dei materiali) le ammine vengono impiegate a bassa concentrazione in soluzione acquosa, spesso con l'introduzione di opportuni additivi. La concentrazione massima di MEA normalmente utilizzata è pari al 30% in peso [1]. Aumenti di tale concentrazione possono favorire la capacità di assorbimento e ridurre le portate di ricircolo del solvente, e quindi i costi operativi dell'impianto; d'altra parte tale aumento di concentrazione favorisce i problemi suddetti e quindi implica maggiori quantitativi richiesti di make up. Tipicamente, un aumento della concentrazione di MEA dal 18 al 30% (in peso) porta a un aumento dell'efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> dal 91 al 96%, ma un ulteriore aumento di concentrazione, sino al 54%, consente di raggiungere solo efficienze di rimozione del 98%. Pertanto, considerati i problemi che ne derivano, il miglioramento delle prestazioni non è tale da giustificare l'impiego di soluzioni più concentrate del 30% in peso [4].

#### 1.3.4 Chemiassorbimento con soluzioni non acquose

I consumi energetici connessi con l'utilizzo delle tecnologie di assorbimento della CO<sub>2</sub> e di rigenerazione dei solventi, limitano di fatto l'uso su scala industriale delle stesse.

Un'ipotesi promettente è stata individuata nell'utilizzo di soluzioni non acquose di ammine come liquido assorbente. Il principale vantaggio nella sostituzione dell'acqua con un solvente organico è la riduzione dell'energia necessaria per la rigenerazione della soluzione (ammina + solvente organico) rispetto all'acqua, una minore degradazione ed evaporazione dell'ammina dovuta ad una minore temperatura di rigenerazione e una inferiore corrosione degli impianti [7]. La scelta degli opportuni solventi può consentire un abbassamento della temperatura di rigenerazione rispetto alle soluzioni acquose [8] con un minor rischio di decomposizione termica delle ammine e di corrosione degli impianti e notevoli risparmi dal punto di vista energetico.

## 2 Analisi dell'attività sperimentale di modifica agli impianti effettuata nel periodo 2009-2018

### 2.1 Impianto pilota di gassificazione e trattamento syngas

L'impianto pilota di gassificazione Sotacarbo comprende:

- un reattore di gassificazione;
- una linea di trattamento a freddo del syngas dedicata alla produzione di energia elettrica;
- una linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno.

Si riporta di seguito in Figura 7 uno schema dell'impianto Pilota semplificato dell'impianto:

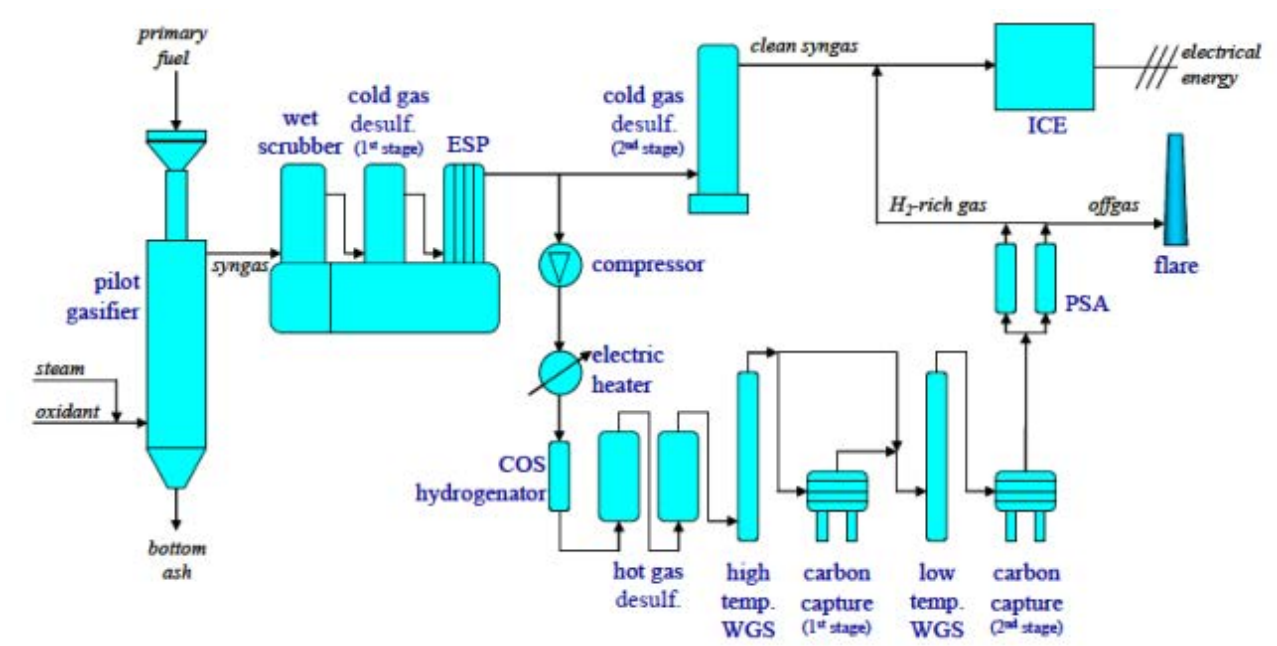


Figura 7. Schema di flusso semplificato dell'impianto pilota.

La sezione di gassificazione è costituita da un reattore a letto fisso up-draft comprendente un sistema di riscaldamento e adduzione degli agenti gassificanti (aria e vapore), una sezione di caricamento del combustibile, un sistema di accensione costituito da irradiator ceramici ad infrarossi ed un sistema di scarico ceneri allo stato secco.

Con riferimento alla Figura 7, il syngas proveniente dal gassificatore viene depurato preliminarmente in un'unità compatta composta da tre differenti colonne disposte in serie: una torre di lavaggio (scrubber) per il raffreddamento del syngas e la prima rimozione di polveri e tar, un primo stadio di desolforazione a freddo, utilizzando una soluzione acquosa di soda; un precipitatore elettrostatico (ESP) per la rimozione delle polveri e del tar residui.

A valle del precipitatore elettrostatico, nelle condizioni nominali di funzionamento, il syngas viene inviato (totalmente o parzialmente) verso un secondo stadio di desolforazione a freddo, costituito da una colonna a riempimento, progettata per operare il lavaggio della corrente mediante una miscela di soda e ipoclorito di sodio in soluzione acquosa e, successivamente, a un motore a combustione interna della potenza nominale di circa 24 kW (elettrici) per la produzione di energia elettrica.

Alternativamente, una porzione del syngas prodotto, pari a circa 20-25 Nm<sup>3</sup>/h, può essere inviata alla linea di trattamento a caldo del syngas per produzione di idrogeno. In questa linea il gas è compresso, riscaldato (fino a circa 350-400 °C) ed inviato ad un sistema di desolforazione a caldo, ad un sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO<sub>2</sub> ed infine ad un'unità di purificazione dell'idrogeno. In particolare, l'unità di desolforazione a caldo comprende due reattori in configurazione lead-leg, agenti con un sorbente a base di ossidi metallici che consentono una rimozione accurata (fino a 1 ppm) dei composti dello zolfo presenti

nel syngas. L'unità di CO-shift e assorbimento della CO<sub>2</sub> (quest'ultimo effettuato mediante una soluzione acquosa di monoetanolamina in un reattore a bolle) consente l'arricchimento in idrogeno del syngas. L'idrogeno viene successivamente purificato in una unità PSA (pressure swing adsorption) fino a una purezza massima dell'ordine del 97%, come è risultato dalle precedenti campagne sperimentali condotte sull'impianto (Pettinau et al., 2011). Tale purezza, pur essendo significativamente inferiore all'attuale stato dell'arte della tecnologia PSA (Chiesa et al., 2005), è pienamente in linea con il possibile utilizzo dell'idrogeno prodotto per l'arricchimento del syngas da inviare al motore a combustione interna.

La taglia della linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno, molto inferiore rispetto alle taglie degli impianti commerciali, è stata determinata al fine di garantire un buon compromesso tra i ridotti costi di sperimentazione e l'accuratezza dei risultati, utilizzabili per un futuro scale-up dell'impianto.

Durante le prime campagne sperimentali i test venivano effettuati su due reattori a bolle (Figura 8) utilizzando prevalentemente, come liquido sorbente per la CO<sub>2</sub>, monoetanolamina 5M; durante tali prove la soluzione veniva portata in saturazione senza essere poi rigenerata.



**Figura 8. Reattori di assorbimento dell'anidride carbonica.**

## **2.2 Sezione di rigenerazione della soluzione di cattura**

Successivamente, nel 2011, è stata progettata e realizzata una colonna di stripping per la rigenerazione della soluzione sorbente esausta (Figura 9 e Figura 10). Essa consente l'abbattimento dei costi correlati ai test di separazione della CO<sub>2</sub>, e a quelli legati all'approvvigionamento e allo smaltimento dei solventi. L'unità di rigenerazione delle ammine è in grado di rigenerare sia in modalità continua che in batch il sorbente proveniente dalla sezione di cattura della CO<sub>2</sub>.

La soluzione di ammina carica di CO<sub>2</sub>, dopo aver subito una parziale vaporizzazione all'interno di un ribollitore, viene reimpressa nella colonna di assorbimento mentre la soluzione da trattare, proveniente dalla sezione di cattura, viene inviata allo stripping tramite una pompa (P-103) di tipo alternativo a pistone (pressione massima pari a 0,6 barg e viscosità massima del fluido di 100 cP).

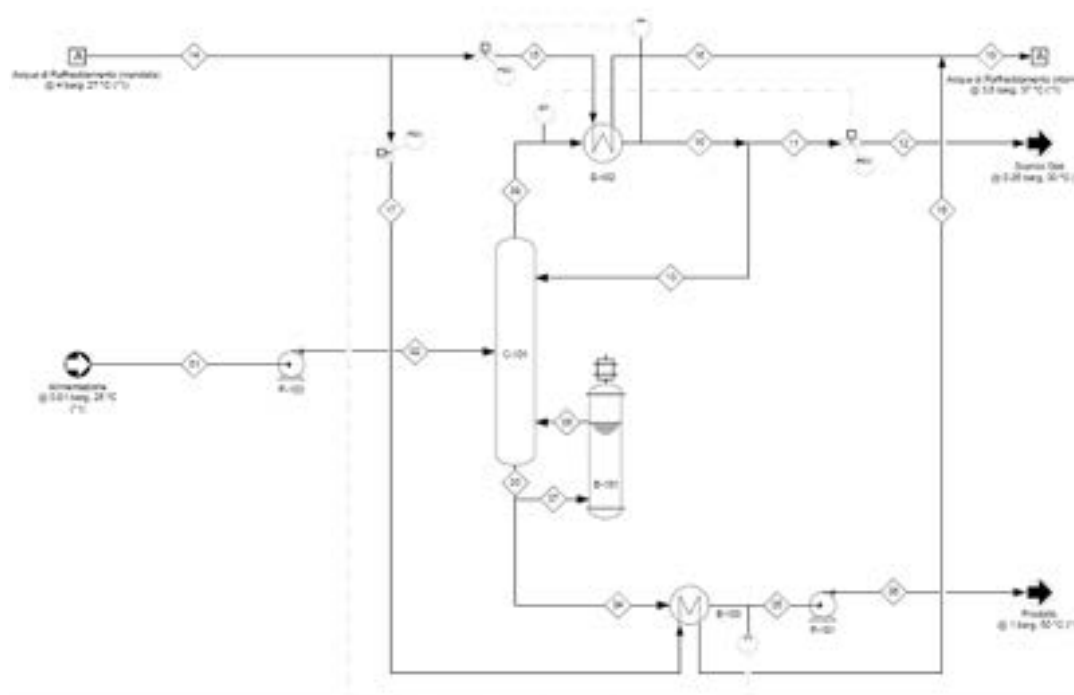


Figura 9. Schema semplificato del sistema di rigenerazione delle ammine.



Figura 10. Unità di rigenerazione delle ammine.

La colonna di stripping, realizzata in AISI 316, ha un'altezza pari a 4000 mm ed un diametro esterno di 168 mm. È dotata al suo interno di un riempimento, la cui altezza totale è pari a 1200 mm, composto da anelli Raschig da 12 mm realizzati in AISI 316. Tale riempimento ha lo scopo di massimizzare la superficie di contatto tra le due fasi (liquido e gas) favorendo il degassaggio della CO<sub>2</sub> disciolta e creando la minima perdita di carico per la corrente gassosa in risalita. Sul fondo della colonna è posizionato il ribollitore elettrico (E-101) costituito da un riscaldatore a resistenza di tipo corazzato, la cui potenza è pari 14,5 kW,

che fornisce alla colonna il calore necessario per il suo funzionamento. La pompa P-101, analoga alla pompa di alimentazione (P-103), invia la soluzione rigenerata alla sezione di assorbimento.

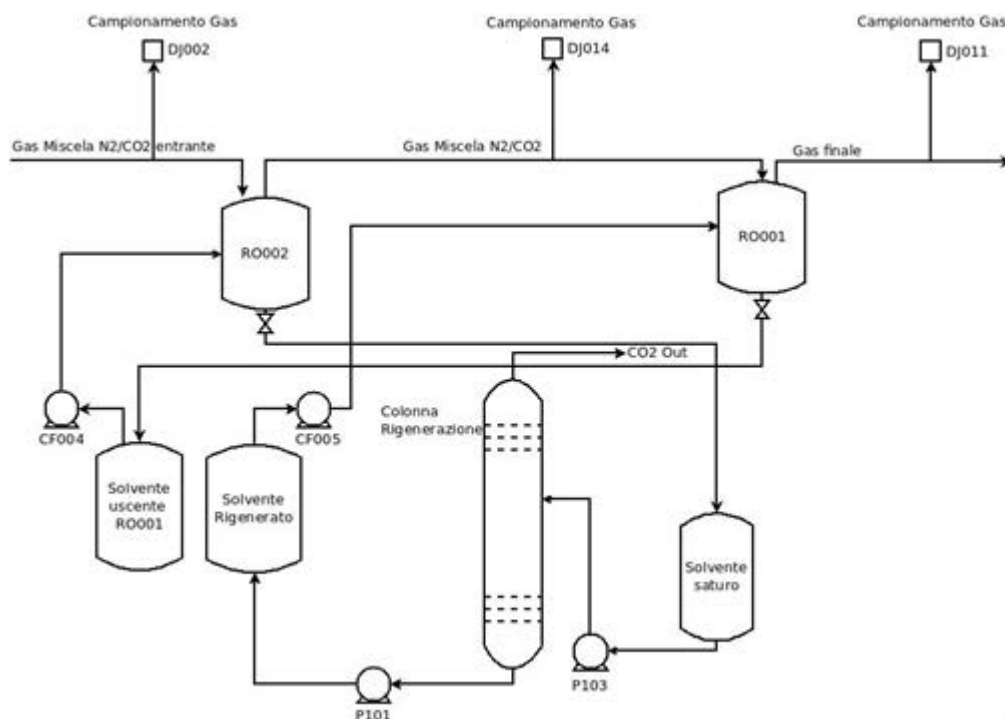
In testa alla colonna è collocato il condensatore a piastre (E-102), realizzato in AISI 316, che ha la funzione di condensare i vapori della soluzione presenti nel gas in uscita dalla parte alta della colonna. Tali vapori, una volta condensati, vengono raccolti in un sifone; il livello di liquido presente all'interno di quest'ultimo comanda il rinvio per caduta di condensato in colonna. Il gas in uscita dall'unità di rigenerazione viene scaricato attraverso la valvola di controllo pressione posta a valle della colonna.

Il condensatore utilizza per il raffreddamento acqua la cui temperatura è pari a 25-30 °C e, secondo le condizioni di processo, subisce un incremento di temperatura pari a circa 10 °C. La colonna C-101 ed il drum D-101 sono dotati di controlli di livello; un loop di controllo della temperatura comanda il riscaldatore elettrico E-101, mentre un loop di controllo della pressione gestisce la pressione di lavoro della colonna. Durante la rigenerazione un importante parametro per valutare le prestazioni del processo è rappresentato dall'energia consumata per kg di CO<sub>2</sub> desorbita; al fine di misurare tale parametro sono stati posti due contatori elettrici per misurare rispettivamente:

- l'energia elettrica totale consumata dal sistema di rigenerazione;
- l'energia elettrica consumata dal sistema di preriscaldamento dell'ammina in alimentazione al sistema di rigenerazione.

I due contatori digitali misurano l'energia necessaria al sistema di rigenerazione e sono azzerabili ad ogni avviamento.

Successivamente alla realizzazione dell'unità di stripping è stato possibile effettuare dei test sperimentali in circuito chiuso tra la sezione di assorbimento CO<sub>2</sub>, costituita dai due reattori a bolle disposti in serie e in controcorrente rispetto alla miscela gassosa, e la sezione di rigenerazione della soluzione sorbente (Figura 11).



**Figura 11. Schema assorbimento CO<sub>2</sub> e rigenerazione**

### 2.3 Sezione di cattura della CO<sub>2</sub>

Diverse problematiche relative all'utilizzo dei reattori a bolle durante i test sperimentali avevano condotto alla realizzazione, nell'annualità 2015-2016, di una colonna a riempimento per l'assorbimento della CO<sub>2</sub>, che potesse lavorare in circuito chiuso con l'unità di rigenerazione del sorbente. Si riporta di seguito in Figura 12 lo schema dell'impianto integrato di assorbimento CO<sub>2</sub> e rigenerazione della soluzione:

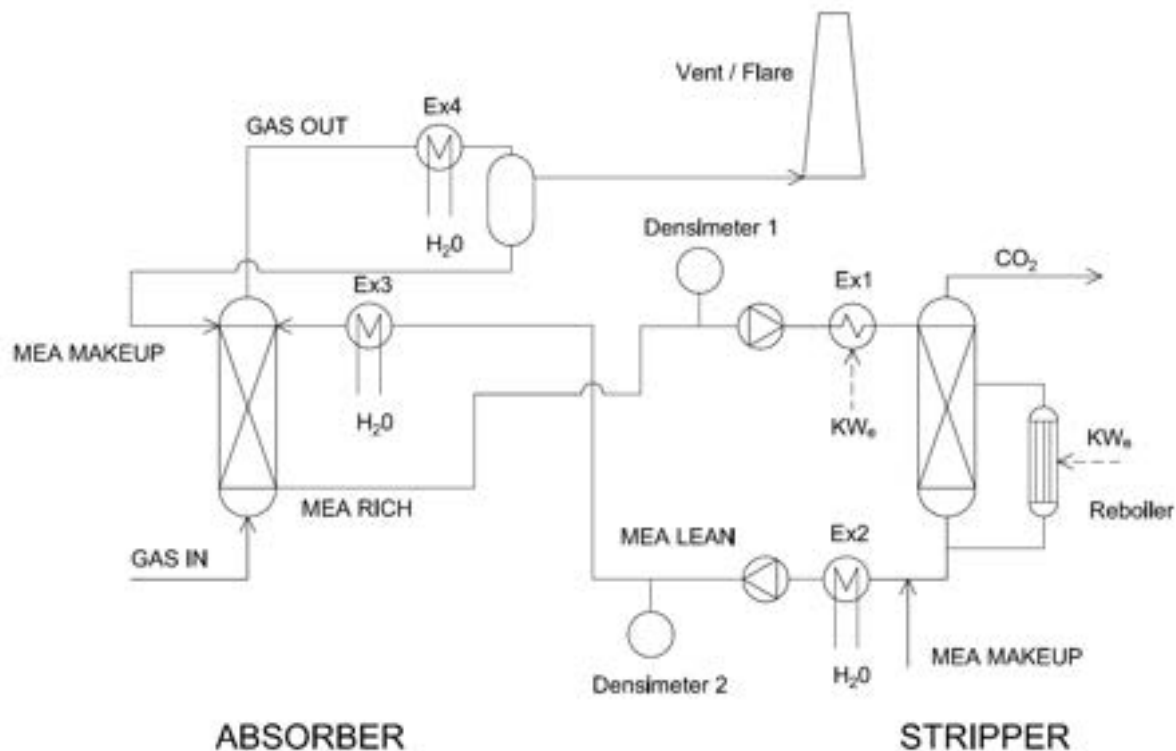
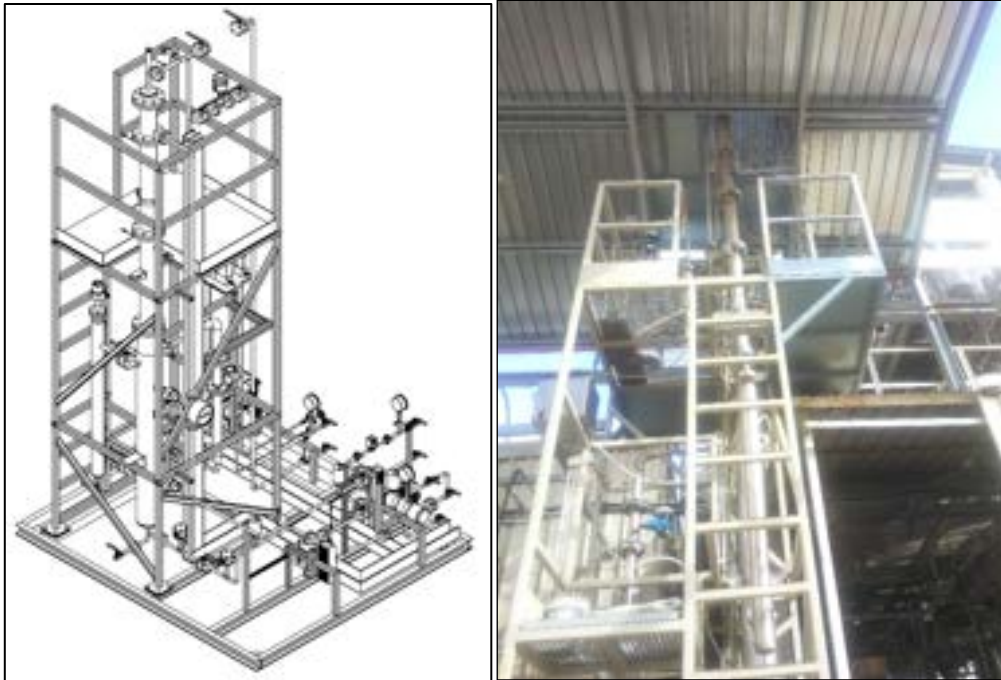


Figura 12. Schema della configurazione impiantistica della sezione di cattura CO<sub>2</sub> e rigenerazione sorbente.

La colonna di assorbimento della CO<sub>2</sub> consiste in una colonna cilindrica in acciaio inossidabile (AISI 316) caratterizzata da un'altezza totale di circa 3,5 metri ed un diametro interno di 107 mm.

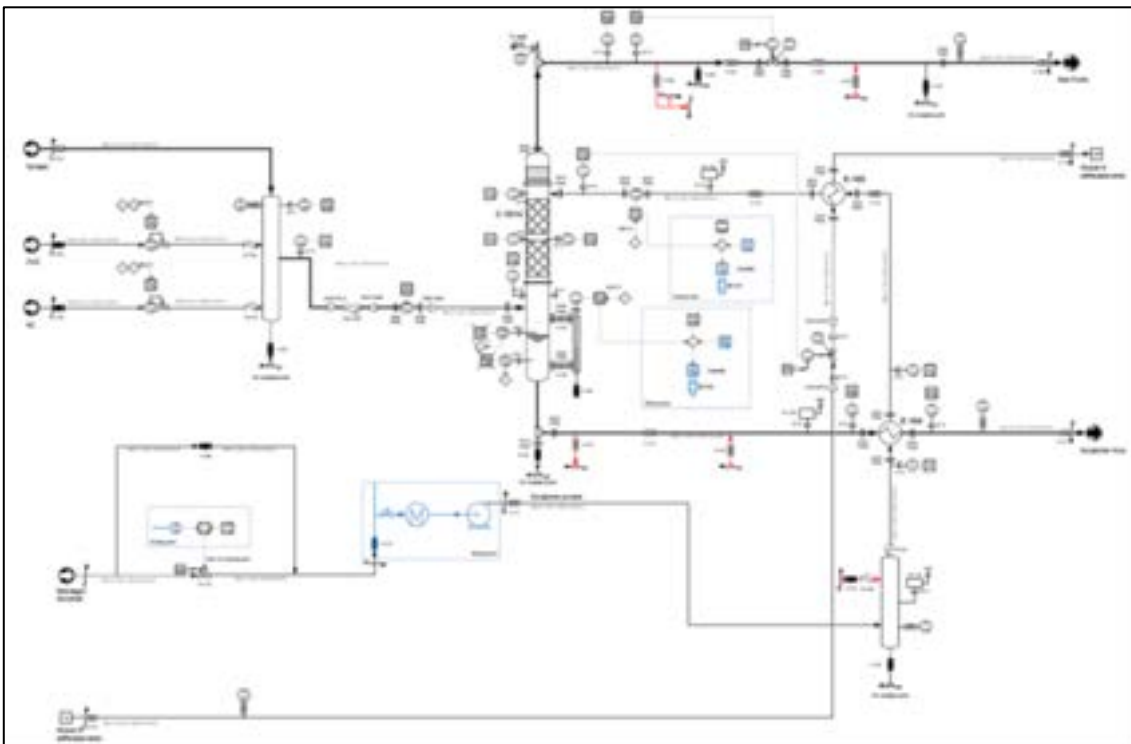
I componenti ad essa correlati sono progettati per operare fino a 0,49 barg, (con predisposizione per funzionamento fino a 20 barg), con portata totale di 25kg/h di gas e 100 kg/h di soluzione sorbente. Attraverso un diffusore, il gas da trattare è immesso all'interno della colonna, dove reagisce venendo in contatto in controcorrente con la soluzione amminica. Al fine di garantire un'elevata superficie di contatto gas-liquido la colonna è stata realizzata, attraverso successive modifiche, in 5 sezioni da 800 mm ognuna, caratterizzate da un'altezza di riempimento, per ciascuna sezione, pari a 650 mm e un'altezza totale del riempimento di 3250 mm.

La colonna, alta complessivamente 6320 mm, è stata realizzata in lega di acciaio inox austenitico AISI 316, caratterizzato da presenza in analisi di 2÷2,5% di Molibdeno e quindi da ottima resistenza alla corrosione anche in ambienti acidi.



**Figura 13. Rappresentazione grafica e foto della sezione di assorbimento della CO<sub>2</sub>.**

Prima del suo ingresso nella colonna, la soluzione amminica viene fatta circolare all'interno degli scambiatori di calore allo scopo di garantire il controllo del processo nelle differenti condizioni operative, attraverso un adeguato preriscaldamento del solvente più carico (da inviare alla rigenerazione) e raffreddamento di quello più povero (per avvicinarsi alle migliori condizioni per l'assorbimento). A valle dello scambiatore di calore, la soluzione amminica viene quindi inviata alla sezione superiore della colonna attraverso un apposito distributore che assicuri un bagnamento uniforme del riempimento.



**Figura 14. Sezione di assorbimento e sua integrazione con la sezione di rigenerazione delle ammine.**

### 3 Modifiche all'impianto pilota

Negli anni successivi, il sistema, costituito dall'impianto di assorbimento della CO<sub>2</sub> e dall'unità di rigenerazione della soluzione sorbente, è stato ottimizzato attraverso diverse modifiche impiantistiche e mediante l'integrazione di strumentazioni e apparecchiature ausiliarie, tra le quali:

- installazione di due densimetri sulla linea di uscita della soluzione ricca in CO<sub>2</sub> dall'impianto di assorbimento e su quella di uscita del sorbente rigenerato uscente dalla sezione di rigenerazione;
- inserimento di un misuratore di portata per il gas desorbito dalla sezione di stripping;
- inserimento di un sistema di preriscaldamento della soluzione prima del suo invio all'unità di rigenerazione;
- modifica di alcune sezioni del circuito, con realizzazione di scambiatori e camicie di raffreddamento al fine di massimizzare l'eliminazione delle condense dalla linea del gas desorbito;
- inserimento di un chiller per migliorare l'asportazione di calore dal processo;
- inserimento di differenti corpi di riempimento nella colonna di assorbimento CO<sub>2</sub> al fine di valutare un miglioramento delle prestazioni.

Sono riportate di seguito le variazioni impiantistiche effettuate, durante la presente campagna sperimentale in oggetto, al fine incrementare l'affidabilità delle misurazioni relative alla portata di gas desorbito.

#### 3.1 Modifiche al circuito

Le prove sperimentali dell'annualità passata hanno permesso di verificare la presenza di importanti trascinalamenti di liquido nel flusso di gas desorbito in uscita dalla colonna, con diverse ripercussioni sull'affidabilità della strumentazione di misura posta a valle.

Ai fini di una precisa misurazione del gas desorbito dal processo di rigenerazione dei solventi, a valle della colonna di stripping è attualmente montato un misuratore Bronkhorst® modello IN-FLOW F-112AI Mass Flow Meters. Tale strumento consente una misurazione precisa fino ad un valore 5 Nm<sup>3</sup>/h di CO<sub>2</sub>.

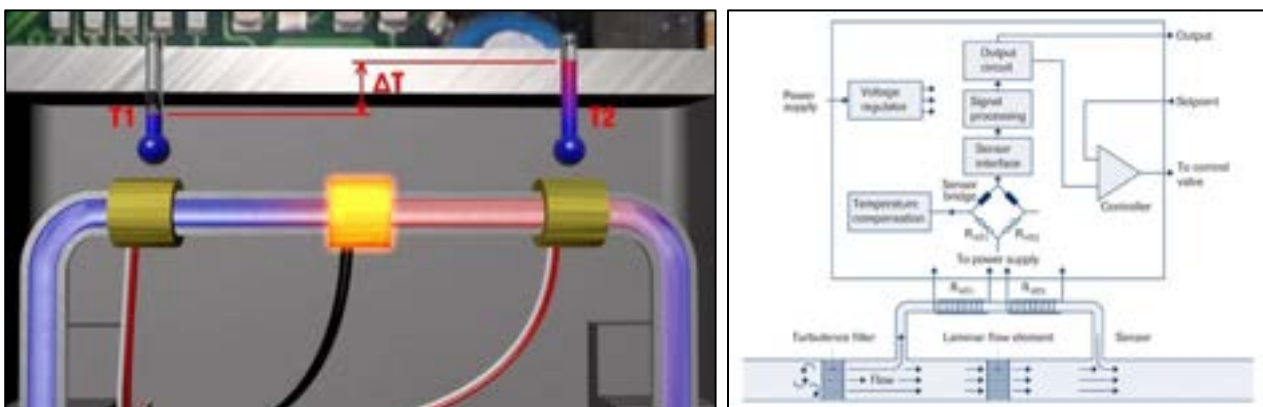


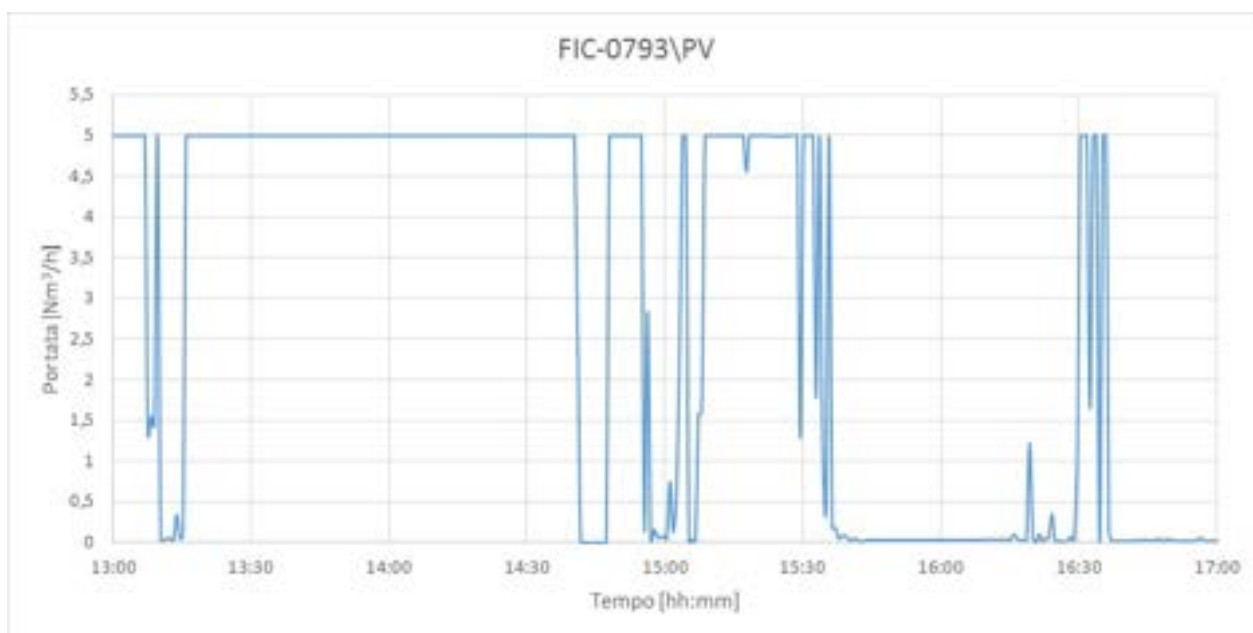
Figura 15. Sensore capillare e schema di funzionamento del misuratore (immagini da [www.bronkhorst.com](http://www.bronkhorst.com))

Questo tipo di misuratori sfrutta il calore di conduzione dei fluidi per determinare il flusso di massa. In particolare questo strumento si basa sul principio del bypass, che prevede che solo una parte della corrente gassosa fluisca attraverso il sensore capillare (come mostrato in Figura 15). La divisione proporzionale della corrente gassosa è garantita da uno *splitter* di flusso a resistenza montato sul canale principale. Questo elemento (*laminar flow element*) consiste in una pila di dischi in acciaio inossidabile, nei quali sono incisi dei canali di flusso di caratteristiche simili al sensore capillare.

La corrente di gas attraverso il sensore è riscaldata attraverso una coppia di riscaldatori (RHT1 e RHT2), mentre la temperatura del capillare viene misurata in due punti (T1 e T2). In assenza di flusso, il differenziale di temperatura tra i due punti è nullo. Quando il flusso aumenta, il calore viene assorbito dal fluido e si rileva una diminuzione di temperatura al primo punto (T1). Allo stesso tempo la temperatura al secondo punto di misurazione (T2) subisce un incremento per via del calore trasferito dal fluido. Un

aumento del flusso comporterà un differenziale di temperatura maggiore, direttamente proporzionale alla portata massica.

Considerata la tecnologia su cui si basa il funzionamento dello strumento è necessario, al fine di garantire l'affidabilità delle misure, impedire che assieme alla corrente gassosa venga trascinato all'interno del sensore del liquido. Durante la precedente campagna sperimentale, tale problematica si è verificata in diversi test, facendo rilevare un'anomalia nella misurazione della portata ed impedendo l'acquisizione di un dato rilevante. Il condensatore utilizza per il raffreddamento acqua la cui temperatura è pari a 25-30 °C e, secondo le condizioni di progetto, durante il processo di rigenerazione di soluzione acquosa di MEA, dovrebbe subire un incremento di temperatura pari a circa 10 °C. I test effettuati durante il passato anno con l'utilizzo di soluzioni differenti, hanno fatto rilevare un incremento di temperatura al condensatore fortemente superiore, indice di un raffreddamento insufficiente. L'elevata evaporazione dell'acqua all'interno della colonna di stripping alle temperature di funzionamento, comporta il suo trasporto assieme alla corrente di CO<sub>2</sub>. Il raffreddamento insufficiente di tale flusso in corrispondenza del condensatore, comporta fenomeni di condensazione del vapore in prossimità del dispositivo, causando l'ingresso di gocce di liquido all'interno dello stesso. L'elevata capacità termica del liquido influisce quindi negativamente sul metodo di misurazione della portata basato sul trasferimento di calore tra fluido e sensore, andando a far registrare differenziali di temperatura elevati e portate massime in qualunque condizione di flusso, come visualizzato in Figura 16.



**Figura 16. Anomalia di misurazione della portata desorbita dalla colonna di stripping**

Inoltre, l'insufficiente raffreddamento al condensatore comporta l'ingresso al dispositivo di misura di gas a temperature superiori a quelle di lavoro previste dallo stesso.

Durante la passata campagna sperimentale si era provveduto ad apportare delle modifiche sul circuito del gas desorbito, al fine di migliorare il processo di asportazione di calore dalla corrente gassosa prima del suo ingresso nel misuratore e separarne le condense: lo scambiatore di calore preesistente, del tipo a piastre e mantello, montato sulla testa della colonna era stato affiancato da uno scambiatore di calore a doppio tubo (Figura 17), posto immediatamente a monte del misuratore.



Figura 17. Scambiatore di calore a doppio tubo e polmone di separazione liquido.

Inoltre, si era provveduto a realizzare una sezione di separazione del liquido dalla corrente gassosa, attraverso l'installazione di un polmone in acciaio da 6" con demister a piatti forati e sistema di accumulo ed estrazione del condensato dal fondo. Le modifiche effettuate avevano mostrato un'accresciuta affidabilità delle misurazioni della portata del gas desorbito. Tuttavia, il rilevamento di trascinamento di liquido in particolari condizioni di funzionamento ha fatto ritenere ancora insufficiente il raffreddamento. Pertanto si è ritenuto opportuno potenziare l'asportazione di calore sulla linea di desorbimento del gas.

La prima modifica riguarda la realizzazione di una camicia di raffreddamento con intercapedine da 50 mm sul polmone di separazione da 6", posto immediatamente a valle del condensatore di testa della colonna di stripping. La seconda modifica, effettuata a seguito del primo test del 31 ottobre 2018, riguarda l'implementazione di un chiller (GreenBox Mod. MR0210) che ha consentito il perseguimento di una migliore termoregolazione del processo, abbassando la temperatura dell'acqua di raffreddamento in alimentazione ai diversi scambiatori. In Figura 18 è riportato uno schema del circuito di raffreddamento dell'impianto di assorbimento CO<sub>2</sub> e rigenerazione solventi a seguito delle modifiche effettuate.

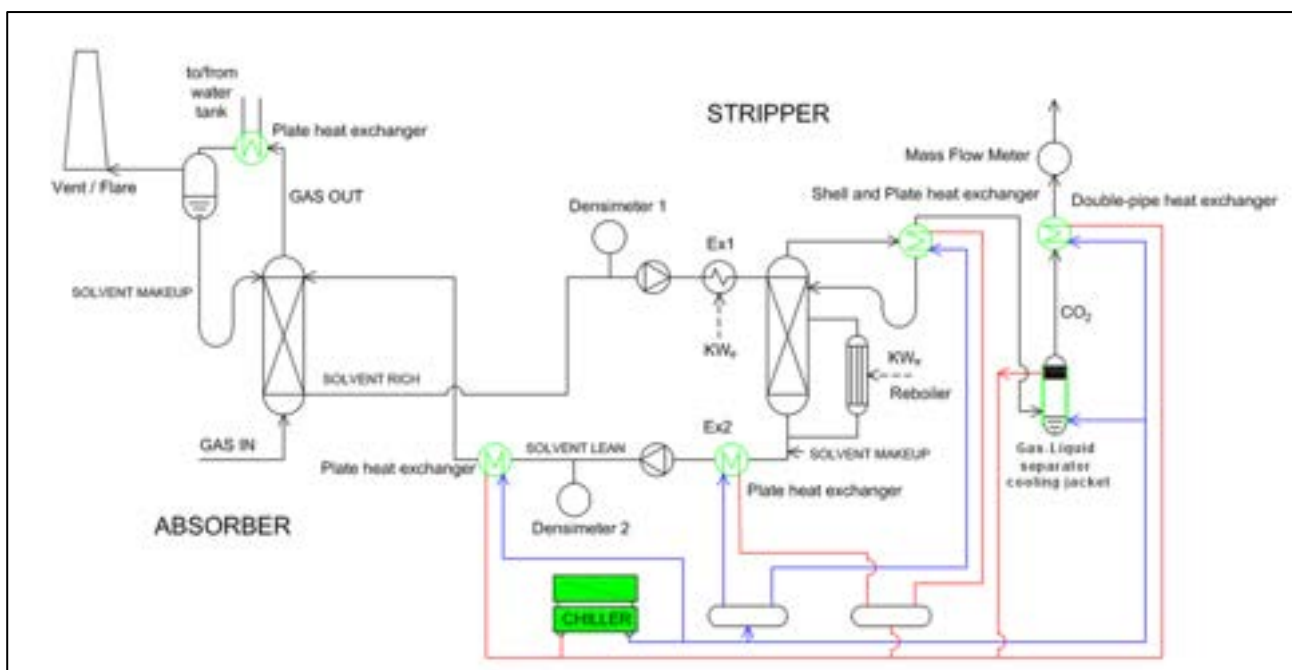


Figura 18. Schema dell'impianto di cattura CO<sub>2</sub> e rigenerazione solventi e del suo circuito di raffreddamento.



**Figura 19. Separatore di condensa incamiciato (sinistra) e chiller (destra)**

In Figura 19 sono riportate le immagini del separatore di condensa a seguito della realizzazione della camicia di raffreddamento ed il chiller implementato per il potenziamento del sistema di raffreddamento dell'impianto. Si riportano in Tabella 4 le caratteristiche del chiller.

**Tabella 4 - Dati tecnici del chiller GreenBox MR0210**

<b>Costruttore</b>	<b>GreenBox srl</b>
<b>Modello</b>	MR 0210
<b>Potenza nominale</b>	3,5 kW
<b>Fluido</b>	Acqua o miscela acqua/glicole
<b>Capacità serbatoio</b>	60 l
<b>Potenza pompa</b>	0,75 kW
<b>Portata pompa</b>	20-110 l /min
<b>Pressione massima circuito idraulico</b>	6 bar
<b>Connessioni idrauliche</b>	1" bsp
<b>Fans</b>	1 x 0,49 kW
<b>Portata ventilatore</b>	4400 m <sup>3</sup> /h
<b>Potenza compressore</b>	2,5 Hp
<b>Refrigerante</b>	R 410A
<b>Kg di refrigerante/circuito</b>	3,7
<b>Numero di circuiti</b>	1
<b>Massima pressione ammissibile – Lato AP</b>	45 bar
<b>Massima pressione ammissibile – Lato BP</b>	30 bar
<b>Temperatura ammissibile min / max</b>	-25/+70 °C
<b>Capacità di refrigerazione</b>	11 kW
<b>Dimensioni</b>	1010 x 690 x 1630
<b>Peso Netto</b>	190 Kg.
<b>Peso in funzionamento</b>	250 Kg.

Ai fini della misurazione dei consumi energetici del sistema di raffreddamento, l'alimentazione del chiller è stata collegata al contatore preesistente dedicato alla misurazione dei consumi del sistema di preriscaldamento.

## 4 Test sperimentali nel periodo 2009-2018

### 4.1 Analisi dei dati sperimentali

Nel seguente paragrafo si riportano i principali risultati conseguiti dall'attività di ricerca sperimentale effettuata durante il periodo 2009-2018. Nel periodo 2009-2010 sono stati effettuati dei test sperimentali utilizzando i reattori a bolle per la cattura della CO<sub>2</sub> utilizzando come sorbente MEA 5M in una configurazione a circuito aperto con un consumo continuo di soluzione fresca.

Le principali ammine utilizzate per l'assorbimento chimico della CO<sub>2</sub> durante le diverse annualità sono state la monoetanolamina (MEA), la dietanolamina (DEA), la diisopropanolamina (DIPA), la N-metildietanolamina (MDEA) e il 2-amino-2-metil-1-propanolo (AMP). Tra questi sorbenti, quello a cui si fa più spesso riferimento, è la MEA in soluzione acquosa al 30% (Lozza et al., 2007, Aaron, et al., 2005). L'utilizzo della MEA ha fatto registrare ottime performance in termini di velocità di assorbimento della CO<sub>2</sub>; inoltre questa ammina è caratterizzata da un basso costo. Tuttavia, all'aumentare della concentrazione della CO<sub>2</sub>, diventano sempre più importanti i problemi legati ai fenomeni di corrosione e la quantità di calore (circa 3-4 MJ/kg<sub>CO2</sub>) che essa necessita per essere rigenerata (Lozza et al., 2007). Rispetto alla MEA, la MDEA può essere rigenerata più facilmente, presenta una capacità di caricamento più alta (1 mole<sub>CO2</sub>/mole<sub>MDEA</sub> contro 0,5 mole<sub>CO2</sub>/mole<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> in quanto manca il legame N-H necessario per la formazione degli ioni carbamati. Si è quindi sviluppato un crescente interesse verso l'utilizzo di ammine, osservando che l'uso di diverse miscele amminiche può portare ad un significativo miglioramento della capacità e del tasso di assorbimento, oltre a un grande risparmio in termini di costi di rigenerazione. In particolare, si è sviluppato un forte interesse per l'utilizzo di soluzioni di MDEA attivata con piperazina (PZ). In tali soluzioni la velocità di assorbimento migliora notevolmente, in quanto la piperazina agisce come promotore per la MDEA, formando rapidamente carbamati con la CO<sub>2</sub> (Bishnoi et al. 2002). Per valutare gli effetti sul processo di assorbimento dell'anidride carbonica delle differenti composizioni della soluzione sorbente, sono state effettuate prove con MEA in diverse concentrazioni e una prova con una soluzione di MDEA/PZ. Per quanto riguarda le prove realizzate utilizzando soluzioni di MEA in differente concentrazione, da un punto di vista cinetico, l'aumento della concentrazione porta ad un aumento della velocità di reazione, come conseguenza dell'aumento di MEA attiva disponibile in soluzione. Tuttavia, all'aumentare della concentrazione, diventano sempre più importanti i fenomeni di corrosione. La maggior parte delle prove è stata condotta utilizzando MEA 5M. Con questa soluzione è stato possibile ottenere, nel reattore presente nella linea a caldo, un'efficienza media di rimozione della CO<sub>2</sub> pari al 99,0%, trattando una portata di syngas pari a 24-25 Nm<sup>3</sup>/h, con una concentrazione iniziale di CO<sub>2</sub> pari a circa il 10,1%<sub>vol</sub>. Utilizzando, invece, soluzione MEA 3M è stato possibile ottenere un'efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> media pari a 98,5%, alle stesse condizioni di portata di syngas, ma con una concentrazione di CO<sub>2</sub> pari a circa il 10,4%<sub>vol</sub>. In entrambi i casi è stata impostata una portata di solvente pari a 250-260 dm<sup>3</sup>/h. La soluzione MDEA/PZ ha comportato un'efficienza di rimozione media pari all'85,0% (con punte del 95,0%), con una portata di ricircolo pari a circa 20 dm<sup>3</sup>/min. Questo risultato è stato ottenuto mantenendo il pH della soluzione a circa 9,5-9,7 e trattando una portata media di syngas pari a 30-31 Nm<sup>3</sup>/h, con una concentrazione di CO<sub>2</sub> media pari a 8,9 %<sub>vol</sub>. Sebbene le condizioni di prova nell'utilizzo di questi solventi non siano direttamente confrontabili e ulteriori prove siano necessarie al fine di verificare i risultati ottenuti e ottimizzare il processo, la soluzione di MDEA/PZ sembra essere un sorbente promettente per il processo di assorbimento della CO<sub>2</sub>.

I reattori di assorbimento presenti nella linea a caldo hanno consentito di ottenere un notevole miglioramento dell'efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub>, che nell'utilizzo di soluzioni di MEA, è aumentata dall'80,0-85,0% al 98,5-99,0%.

Nella ricerca a livello mondiale sull'assorbimento della CO<sub>2</sub>, uno dei problemi più importanti è rappresentato dall'energia necessaria per rigenerare le soluzioni esauste. Lo sviluppo di nuovi sorbenti è indirizzato, infatti, alla riduzione dell'energia consumata durante il processo di rigenerazione.

Al fine di effettuare un'attività di ricerca anche sulla rigenerazione dei solventi, è stata pertanto sviluppata una colonna di stripping. Si riportano di seguito i principali parametri di funzionamento:

- |  |                       |
|--|-----------------------|
| • Set point Temperatura del ribollitore preriscaldamento ammina: | 80 °C                 |
| • Set point Livello liquido in colonna:                          | 122 (mm)              |
| • Set point Temperatura al ribollitore:                          | 110 °C                |
| • Set point Temperatura di sicurezza ribollitore:                | 150 °C                |
| • Set point Temperatura controllo prodotto:                      | 30 °C                 |
| • Set point Temperatura di sicurezza (solvente rigenerato)       | 90 °C                 |
| • Set point Temperatura controllo scarico gas                    | 30 °C                 |
| • Set point Portata controllo alimentazione                      | 85 dm <sup>3</sup> /h |

La definizione di questi parametri e l'ottimizzazione del funzionamento del sistema di rigenerazione dei solventi sono stati raggiunti tramite una lunga attività di sperimentazione e di adeguamento dell'impianto. Tale attività ha comportato anche una modifica sostanziale del sistema di regolazione e controllo.

Dopo aver ottimizzato il funzionamento dell'unità di rigenerazione, quest'ultima è stata esercitata in circuito chiuso con i reattori a bolle. Tale attività sperimentale, eseguita principalmente tra gli anni 2013 e 2014, pur ottimizzata dal punto di vista impiantistico, non ha dato risultati particolarmente significativi. Le motivazioni di questi risultati poco incoraggianti, vanno ricercate proprio nelle caratteristiche costruttive dei reattori a bolle, dato l'elevato hold-up di soluzione e l'esigua superficie di scambio di materia.

Al fine di trovare una soluzione ai problemi descritti, i due reattori a bolle sono stati disposti in serie, così da incrementare l'efficienza di assorbimento. Tuttavia, sono state riscontrate perdite di carico particolarmente elevate e un eccessivo utilizzo di ammina. Pertanto, si è deciso di realizzare una nuova apparecchiatura di assorbimento della CO<sub>2</sub>, costituita da una colonna a riempimento da collegare in circuito chiuso con l'unità di rigenerazione.

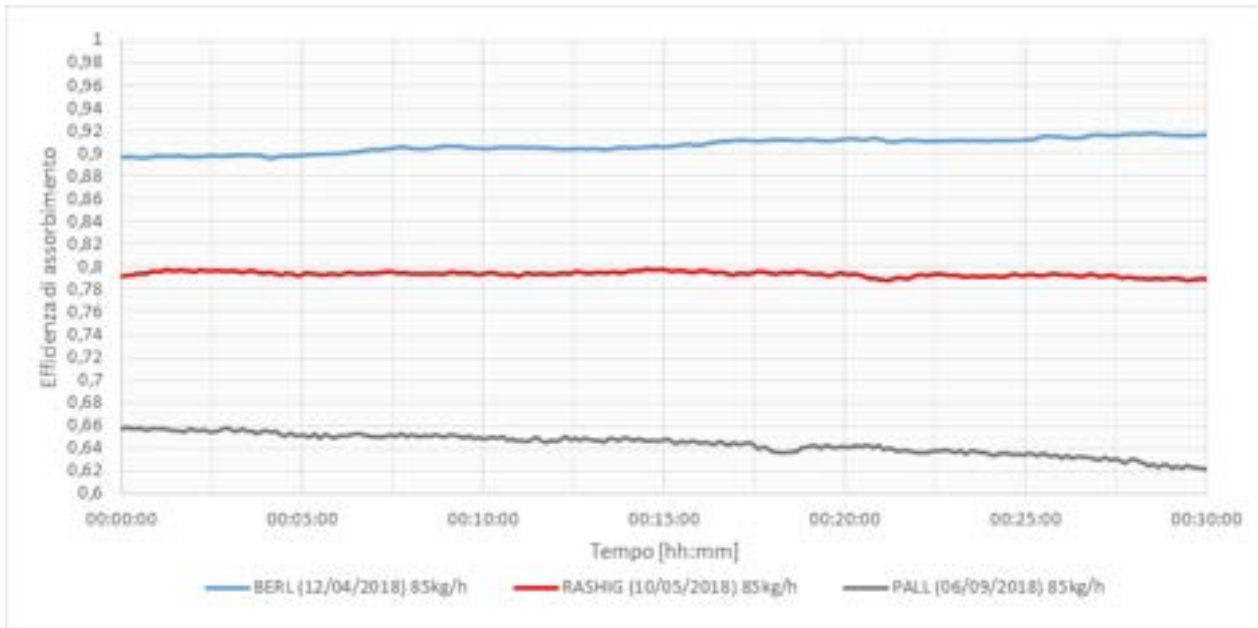
Le principali caratteristiche costruttive dell'unità di assorbimento e del complesso impiantistico costituito dalla colonna di rigenerazione e dalla colonna a riempimento sono riportate e descritte nel precedente paragrafo.

Insieme alla realizzazione di tale nuova unità, sono state effettuate delle attività di implementazione di strumenti di misura e di dispositivi ausiliari che hanno fatto conseguire un miglioramento dell'attività di ricerca e del funzionamento impiantistico. Si riportano di seguito le principali modifiche:

- predisposizione di due densimetri sulla linea d'uscita del solvente rigenerato dalla colonna di stripping e sulla linea di uscita del solvente ricco di CO<sub>2</sub> dalla colonna di assorbimento;
- implementazione di un chiller;
- modifiche idrauliche sulla colonna di assorbimento;
- sostituzione dei corpi di riempimento nella colonna di assorbimento.

Si riportano di seguito i principali risultati sperimentali.

In Figura 20 è riportato il confronto tra i test più rappresentativi effettuati con differenti corpi di riempimento, nel funzionamento con rapporto L/G pari a 3,9 e con portata di ricircolo del solvente pari a 85 kg/h. Isolando gli intervalli di prova maggiormente significativi per ognuna delle diverse configurazioni, appare evidente come il riempimento basato su selle di Berl si è mostrato il più performante dal punto di vista dell'efficienza di assorbimento.

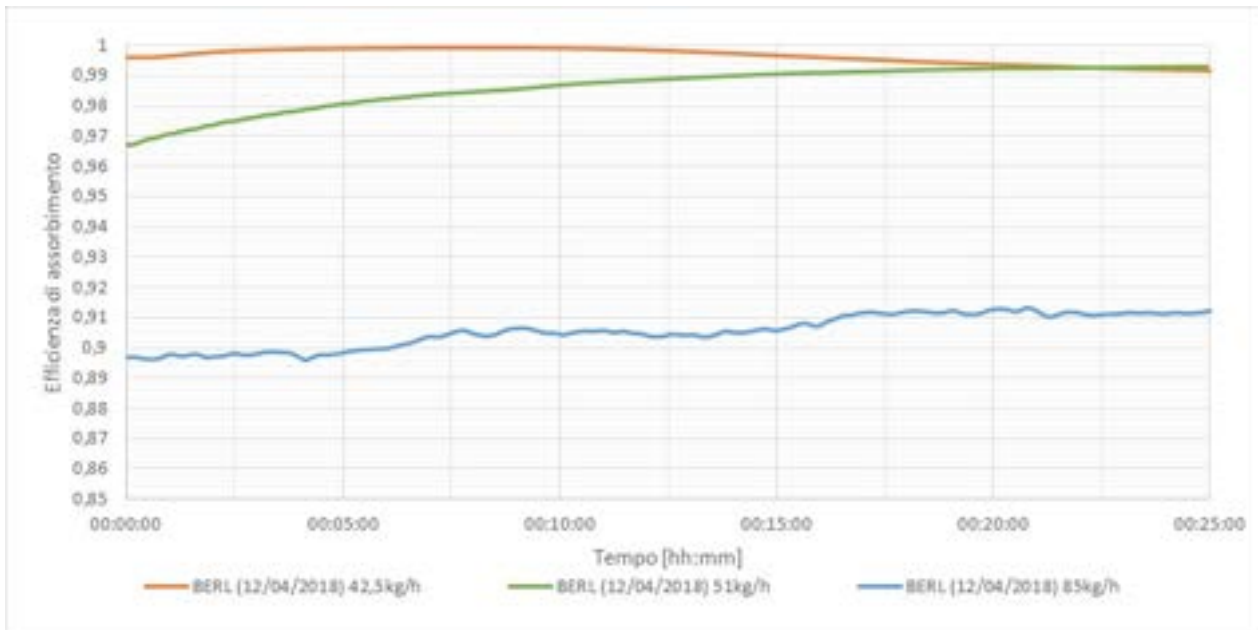


**Figura 20. Efficienza di cattura nei test effettuati con diversi corpi di riempimento ( MEA 4M – AMP 1M)**

Tale risultato trova giustificazione nelle caratteristiche geometriche dell'elemento di riempimento: le selle di Berl presentano un grado di vuoto inferiore rispetto agli anelli Raschig e Pall e dunque una superficie totale di scambio di materia maggiore. Inoltre, le selle presentano solamente superficie esterna, a differenza degli altri riempimenti che possiedono anche una superficie interna, spesso poco bagnata o contenente sacche di liquido non rinnovato.

Si riportano di seguito i dati relativi ad alcuni test, durante i quali, a parità di rapporto L/G, è stata variata la portata di ricircolo della soluzione sorbente e quella di gas in ingresso, rilevando un incremento dell'efficienza proporzionale alla riduzione delle portate.

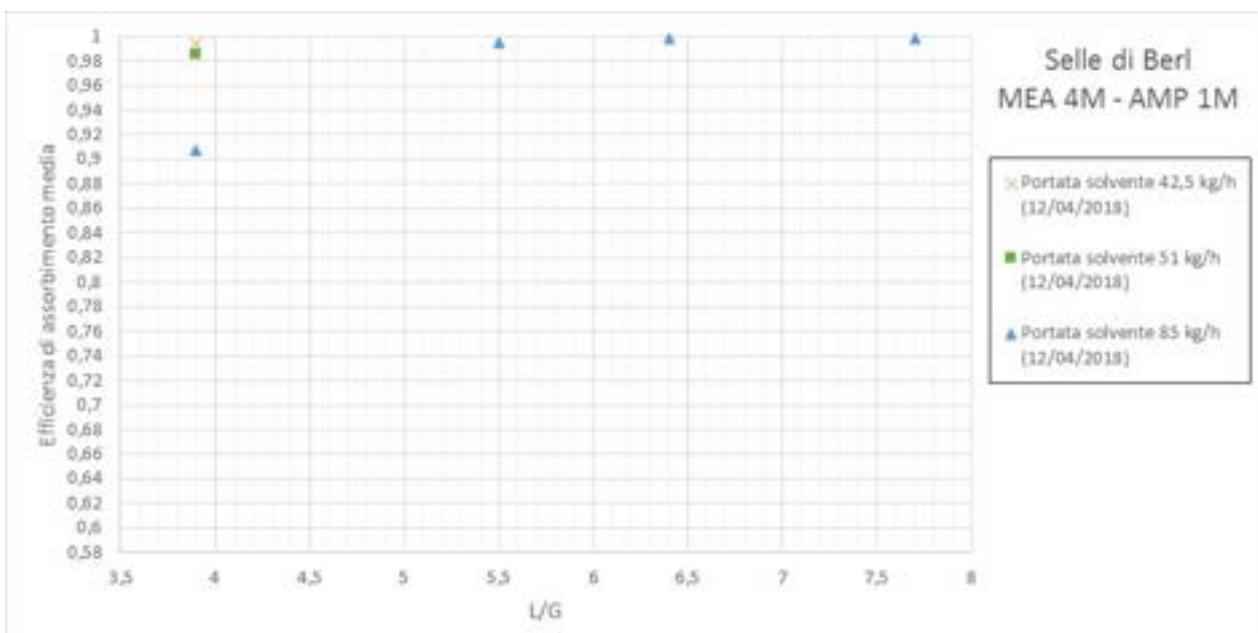
In Figura 21 è riportato il confronto tra le efficienze di assorbimento della CO<sub>2</sub> rilevate durante il test del 12 aprile 2018, effettuato con riempimento di selle di Berl ceramiche da 6 mm, per differenti valori delle portate di solvente (miscela MEA 4M – AMP 1M, L/G = 3,9); dal grafico, costruito isolando gli intervalli di prova più rappresentativi, è possibile osservare come, a parità del valore del rapporto L/G, l'efficienza di cattura sia superiore per portate di ricircolo solvente e di gas in ingresso inferiori. In particolare, in tale configurazione è stato possibile registrare il massimo valore di efficienza, impostando la portata di ricircolo del solvente a 42,5 kg/h, pari quindi al 50% del suo valore massimo.



**Figura 21. Efficienza di assorbimento nei test effettuati con selle di Berl con diverse portate (L/G=3,9)**

Questo comportamento è imputabile alla riduzione delle sacche di liquido all'interno del riempimento, a seguito del minor quantitativo di solvente in circolo, con un conseguente aumento delle vie di passaggio per la corrente gassosa e miglioramento dello scambio di materia.

L'incremento del rapporto L/G durante i test ha regolarmente fatto registrare un aumento dell'efficienza fino a valori superiori al 90%, grazie al maggiore apporto di liquido assorbente rispetto al gas in ingresso. Questo è visibile in Figura 26 e in Figura 27 dove sono rappresentate le efficienze medie relative alla cattura di CO<sub>2</sub>, rilevate nei test più rappresentativi, effettuati con i differenti riempimenti, per diversi valori di portata e di L/G.



**Figura 22. Efficienza di assorbimento media nel test del 12/04/2018 effettuato con selle di Berl, per diversi valori di portata ed L/G**

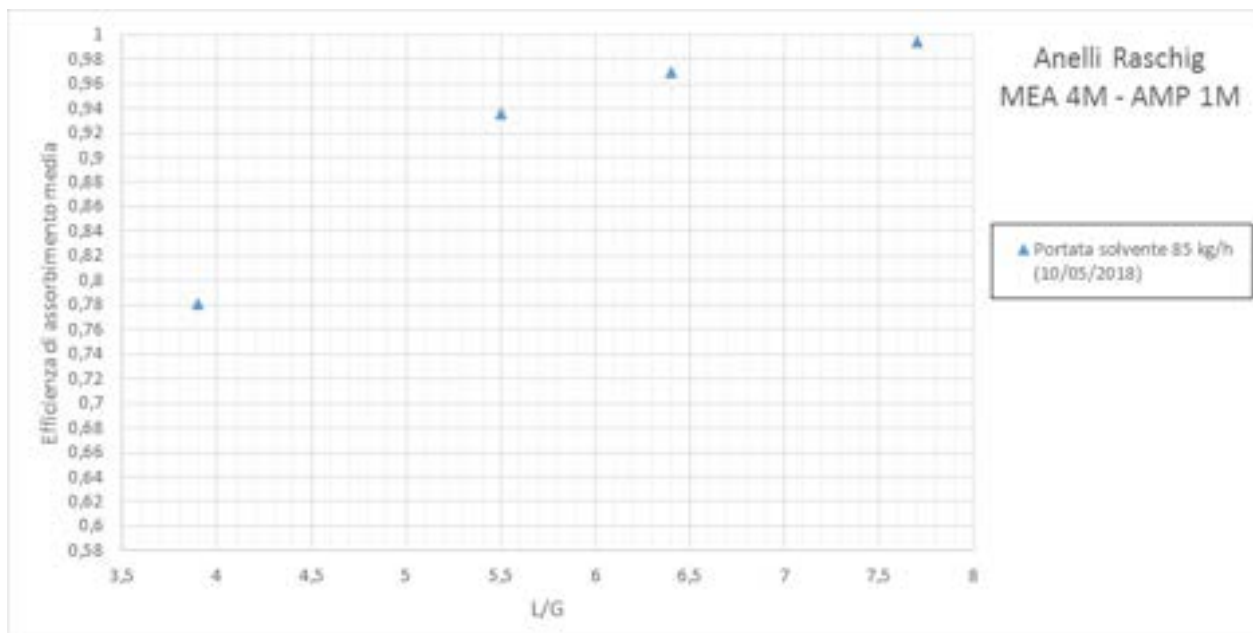


Figura 23. Efficienza di assorbimento media nel test del 10/05/2018 effettuata con anelli Raschig, per diversi valori di L/G

## 5 Campagna sperimentale Settembre-Dicembre 2018

### 5.1 Definizione della campagna sperimentale

Le prove sperimentali della campagna in oggetto sono state programmate al fine di raggiungere i seguenti obiettivi principali:

- valutazione dell'efficienza di assorbimento CO<sub>2</sub>;
- valutazione delle prestazioni dei singoli componenti costituenti la sezione di cattura CO<sub>2</sub> e la sezione di rigenerazione delle ammine esauste;
- valutazione delle prestazioni della sezione di assorbimento con l'utilizzo di selle di Berl;
- valutazione delle prestazioni del sistema al variare del sorbente utilizzato;
- valutazione delle prestazioni del sistema al variare delle portate di gas e di sorbente;
- valutazione delle prestazioni del processo complessivo assorbimento-rigenerazione.

Nell'ambito del presente progetto di ricerca sono stati eseguiti 2 test (Tabella 5), riguardanti la cattura della CO<sub>2</sub> in post-combustione sull'impianto Pilota, per un totale di 24 ore.


Per questa sperimentazione è stata scelta la configurazione risultata più vantaggiosa a seguito dell'ultima campagna sperimentale. In particolare si è valutato di testare il sistema con l'utilizzo di selle di Berl ceramiche quali corpi di riempimento della colonna di assorbimento.

I corpi di riempimento hanno principalmente la funzione di aumentare lo scambio di materia tra liquido e gas; ciò viene realizzato presentando una significativa superficie di bagnamento che consenta al liquido di scivolare per gravità, pur mantenendo una buona sezione libera della colonna per il passaggio del gas che dovrà salire lambendo il liquido in discesa.

I risultati dei test dell'ultima campagna sperimentale, relativamente ai consumi specifici di energia, hanno confermato i limiti delle tecnologie di assorbimento della CO<sub>2</sub> e di rigenerazione dei solventi nell'uso su scala industriale delle stesse. Pertanto si è deciso di testare, come liquido assorbente, una soluzione non acquosa al fine di poter lavorare in condizioni di temperatura di rigenerazione inferiori, rispetto a quelle necessarie con l'utilizzo di soluzioni acquose, e ottenere notevoli risparmi dal punto di vista energetico.

Si è scelto di eseguire in via preliminare una prova sperimentale con l'utilizzo di soluzione acquosa di MEA 4M e AMP 1M, al fine di confermare, alla luce delle modifiche effettuate, i risultati della precedente campagna, e fornire una base di confronto con il nuovo sistema assorbente.

**Tabella 5. Organizzazione dei test sperimentali (Ottobre-Dicembre 2018)**

Obiettivo Sperimentale	Test	Durata [h]	SOLUZIONE		Tipo	Dimens. [mm]	RIEMPIMENTO			Immagine
			Soluto	Solvente			Materiale	Superficie Specifica [m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]	Free Volume [%]	
Cattura CO <sub>2</sub> su mix gas da bombole 15% CO <sub>2</sub> 85% N <sub>2</sub> e rigenerazione sorbente	31/10/2018	12	MEA 4M AMP 1M	H <sub>2</sub> O	Selle di Berl	6	Ceramica	1150,00	63,00	
	27/12/2018	12	DGA 3M	DEGMEE						

Nei seguenti paragrafi vengono riportati i principali risultati dei test di separazione della CO<sub>2</sub> in post-combustione effettuati attraverso l'utilizzo di gas simulato da bombole e diverse soluzioni sorbenti. Tali test hanno riguardato inoltre la sezione di rigenerazione dei sorbenti esausti, operante in ciclo chiuso e in continuo con l'unità di assorbimento.

## 5.2 Risultati del test con l'utilizzo di soluzione acquosa di MEA 4M e AMP 1M.

Il primo test sperimentale sulla separazione della CO<sub>2</sub> in post-combustione della presente campagna sperimentale, è stato effettuato con l'utilizzo di una miscela di gas da bombole e di una soluzione acquosa di MEA 4M e AMP 1M.

La MEA (Monoetanolamina HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) è al momento il solvente più conveniente per la cattura di CO<sub>2</sub> in quanto è un'ammina primaria economica e molto reattiva poiché caratterizzata da una elevata velocità di assorbimento; 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; tuttavia essa presenta problemi di tossicità, corrosività e formazione di schiume ed il consumo energetico correlato alla sua rigenerazione è molto elevato. L'AMP (2-ammino-2-metil-1-propanolo, H<sub>2</sub>NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) è un'ammina stericamente impedita e nella reazione con la CO<sub>2</sub>, forma carbammati poco stabili termicamente, facilmente decomponibili in fase di rigenerazione della soluzione assorbente a temperature relativamente più basse. L'AMP presenta inoltre una buona stabilità termica e alla degradazione ossidativa.

### 5.2.1 Test sperimentale del 31 Ottobre 2018

Nel corso del test effettuato in data 31 Ottobre 2018, il riempimento della colonna di assorbimento era costituito da Selle di Berl ceramiche da 6 mm. Gli obiettivi del test sperimentale sono stati:

- valutazione del funzionamento in continuo del sistema assorbimento/rigenerazione che utilizzi un gas mix di anidride carbonica CO<sub>2</sub> e azoto N<sub>2</sub> che simuli i fumi da combustione e, come unità di assorbimento, la colonna a riempimento in controcorrente con sorbente costituito da miscela acquosa di **MEA** (Monoetanolamina) **4M** e **AMP** (2-ammino-2-metil-1-propanolo) **1M**;
- valutazione del funzionamento dell'unità di assorbimento CO<sub>2</sub> (colonna a riempimento in controcorrente) con l'utilizzo di **selle di Berl in ceramica, mm 6** come riempimento;
- valutazione delle prestazioni del sistema al variare delle condizioni di funzionamento (portata);
- valutazione della densità (compensata rispetto alla temperatura), della viscosità e del pH della soluzione nel ciclo assorbimento/rigenerazione;
- confronto tra i valori di densità misurati tramite densimetri in linea compensati in temperatura e valori di laboratorio (densimetro portatile);
- valutazione del degradamento della soluzione nel tempo.
- verifica del funzionamento della strumentazione di misura a seguito delle modifiche al sistema di raffreddamento dell'impianto di rigenerazione (realizzazione camicia di raffreddamento).

La durata complessiva della prova è stata di 12 ore.

#### Sezione di assorbimento

Il flusso di gas in ingresso nella colonna di assorbimento è stato fatto variare durante il test, mantenendo costanti le concentrazioni di CO<sub>2</sub> (15%) e N<sub>2</sub> (85%). Prendendo a riferimento la portata massima delle pompe di ricircolo (Q=85 kg/h), si è testato il sistema su 3 punti di funzionamento:

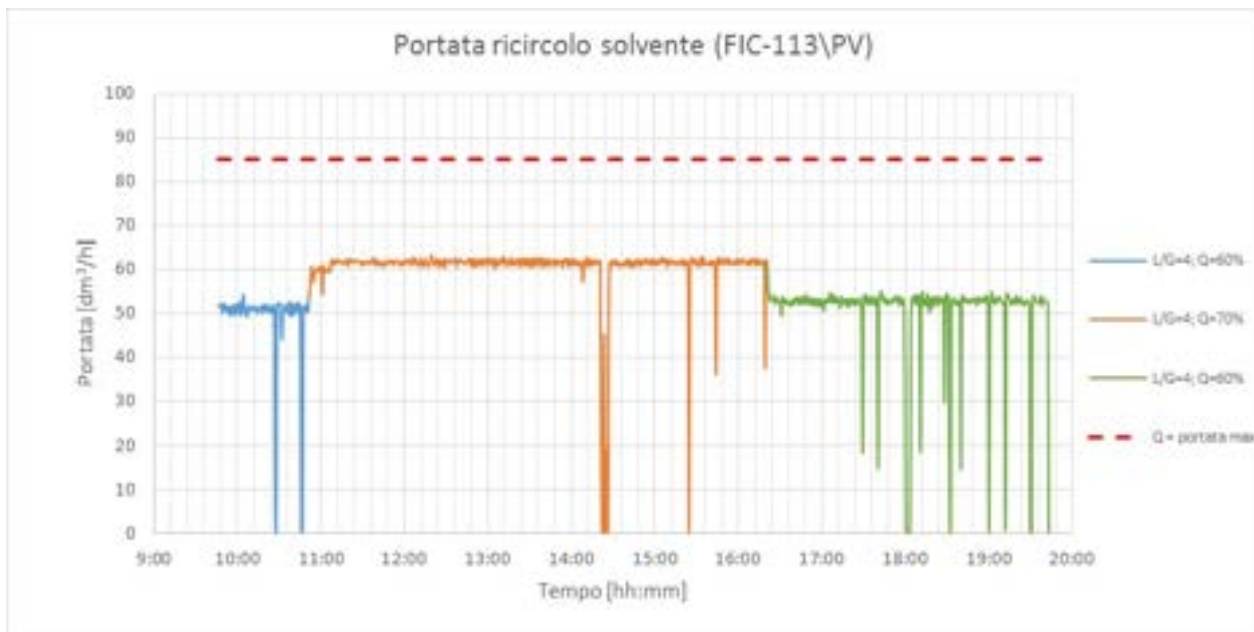
- A. al 60% della portata di sorbente e rapporto L/G pari a 3,9;
- B. al 70% della portata di sorbente e rapporto L/G pari a 3,9;
- C. al 60% della portata di sorbente e rapporto L/G pari a 3,9.

Tali parametri sono stati scelti al fine di mantenere invariate le condizioni di funzionamento rispetto ai precedenti test sperimentali e rendere possibile il confronto tra i diversi sistemi.

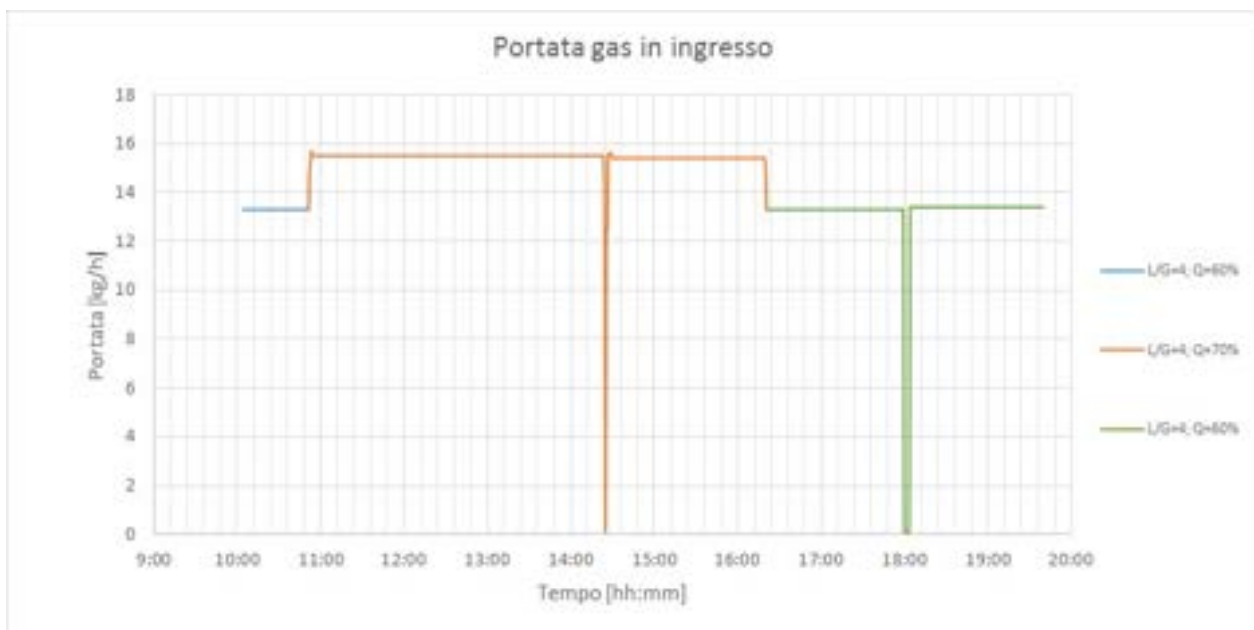
La variazione dei flussi, riassunta in Tabella 6, ha evidenziato l'influenza della portata di gas sui fenomeni di trascinamento e sull'efficienza di assorbimento.

**Tabella 6. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO<sub>2</sub> (31/10/2018)**

Portata di sorbente		$Q_{solv}$ [dm <sup>3</sup> /h]							
Portata di sorbente rispetto alla portata iniziale		% $Q_{solv}$							
Portata della miscela di gas		$m_{gas}$ [kg/h]							
Portata della miscela di gas rispetto alla portata iniziale		% $m_{gas}$							
Portata di azoto		$m_{N_2}$ [kg/h]							
Portata di anidride carbonica		$m_{CO_2}$ [kg/h]							
dalle	alle	durata	$Q_{solv}$	% $Q_{solv}$	$m_{gas}$	% $m_{gas}$	$m_{N_2}$	$m_{CO_2}$	L/G
09:45	10:50	01:05	51	60	13,2	60	10,44	2,76	3,9
10:50	16:20	05:30	59,5	70	15,4	70	12,18	3,22	3,9
16:20	19:45	03:25	51	60	13,2	60	10,44	2,76	3,9



**Figura 24. Portata di ricircolo del sorbente (Test del 31/10/2018)**



**Figura 25. Portata di gas in ingresso alla colonna di assorbimento (Test del 31/10/2018)**

Dai grafici sopra riportati in Figura 24 e Figura 25 è possibile individuare la variazione delle portate dei flussi di sorbente di gas in ingresso alla colonna di assorbimento. Le interruzioni delle portate alle ore 14,24 e alle ore 18 sono state causate rispettivamente da una manutenzione alla pompa di reintegro e dal repentino e temporaneo superamento del livello massimo di soluzione nella colonna di rigenerazione, che ha portato all’attivazione del blocco di sicurezza del sistema.

Le temperature in ingresso (lato liquido), all’interno e all’uscita (lato liquido) della colonna di assorbimento sono riportate in Figura 26.



Figura 26. Temperature all’ingresso, interno e uscita della colonna di assorbimento (Test del 31/10/2018).

Il grafico in Figura 27 riporta le concentrazioni volumetriche della CO<sub>2</sub> in ingresso al sistema e in uscita dallo stadio di assorbimento. L’efficienza di rimozione, mostrata in Figura 28 ha fatto registrare un valore medio del 98% nelle fasi A e C e del 97% nel funzionamento a regime della fase B.

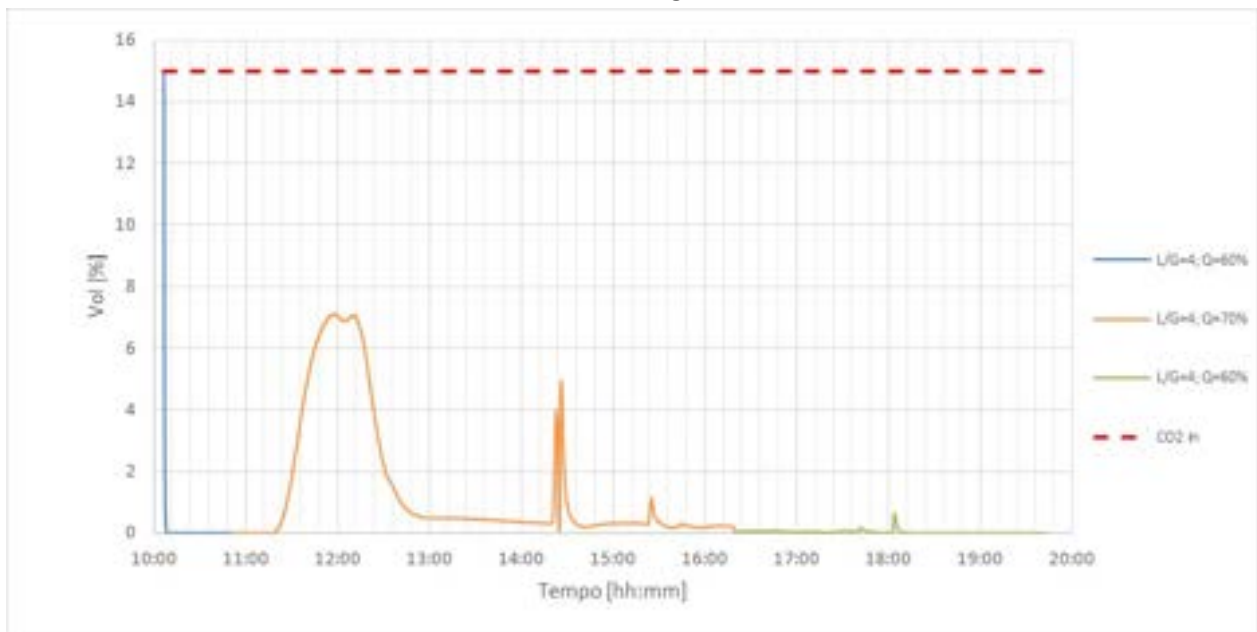
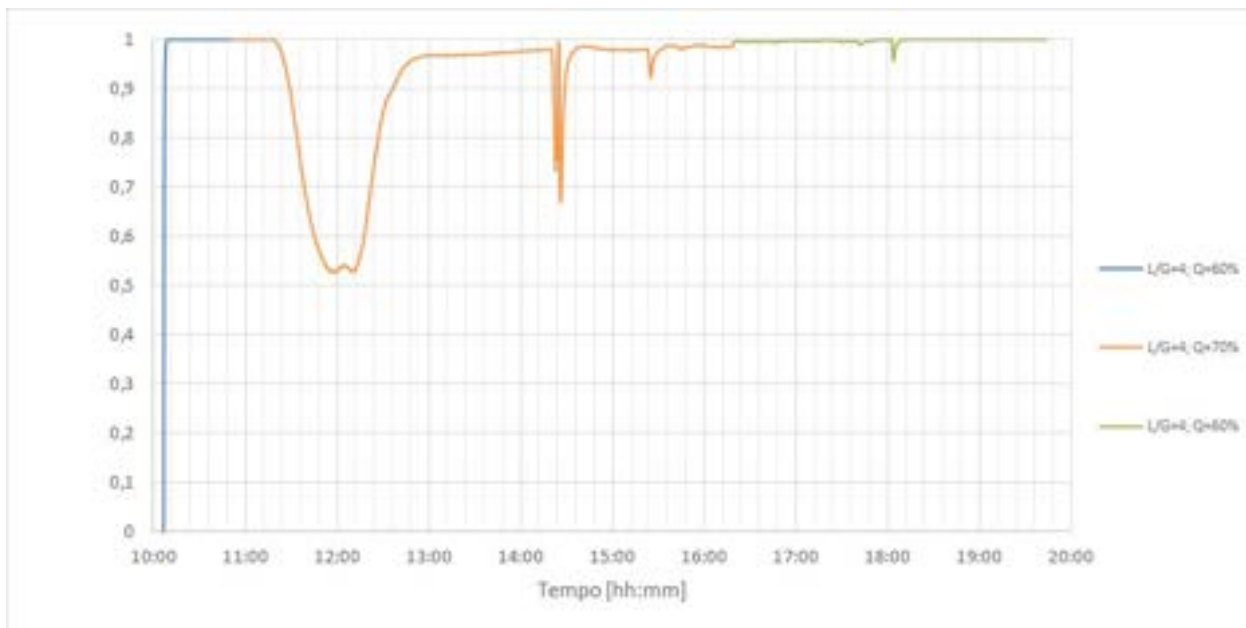


Figura 27. Sezione di cattura: concentrazione di CO<sub>2</sub> (Test del 31/10/2018)



**Figura 28. Efficienza di assorbimento della CO2 (Test del 31/10/2018)**

La Tabella 7 mostra i valori dell'efficienza di cattura nelle diverse fasi a valori di portata costanti; tra le ore 10:50 e le ore 13:00 si considera l'andamento come transitorio a seguito del cambiamento delle condizioni di lavoro, pertanto tale periodo viene escluso dal calcolo dell'efficienza media.

**Tabella 7. Efficienza di assorbimento nelle diverse fasi del test (Test del 31/10/2018)**

dalle	alle	durata	Q <sub>solv</sub>	% Q <sub>solv</sub>	mgas	% mgas	L/G	$\eta$
09:45	10:50	01:05	51	60	13,2	60	3,9	0,986
10:50	13:00	02:10	59,5	70	15,4	70	3,9	-
13:00	16:20	03:20	59,5	70	15,4	70	3,9	0,971
16:20	19:45	03:25	51	60	13,2	60	3,9	0,998

### Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle condizioni di processo riportate in Tabella 8.

**Tabella 8. Set-point dei principali parametri di processo del sistema di rigenerazione (31/10/2018)**

Set point livello liquido in colonna	120 (mm)
Temperatura set-point ribollitore	110-112°
Temperatura preriscaldamento sorbente	60°C
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150°C
Set point temperatura controllo prodotto	30°C
Set point temperatura di sicurezza	90°C
Set point temperatura controllo scarico gas	30°C
Set point portata controllo alimentazione	51-60 dm <sup>3</sup> /h
Set point pressione in Colonna	260-300 mbar

Il sistema di rigenerazione è stato utilizzato, in accoppiamento col sistema di assorbimento per un totale di circa 12 ore, con inizio alle 08:00 e fino alle 20:00. Gli andamenti del livello di soluzione e delle pressioni, e quello relativo alla temperatura nel ribollitore sono riportati in Figura 29, Figura 30 e Figura 31.

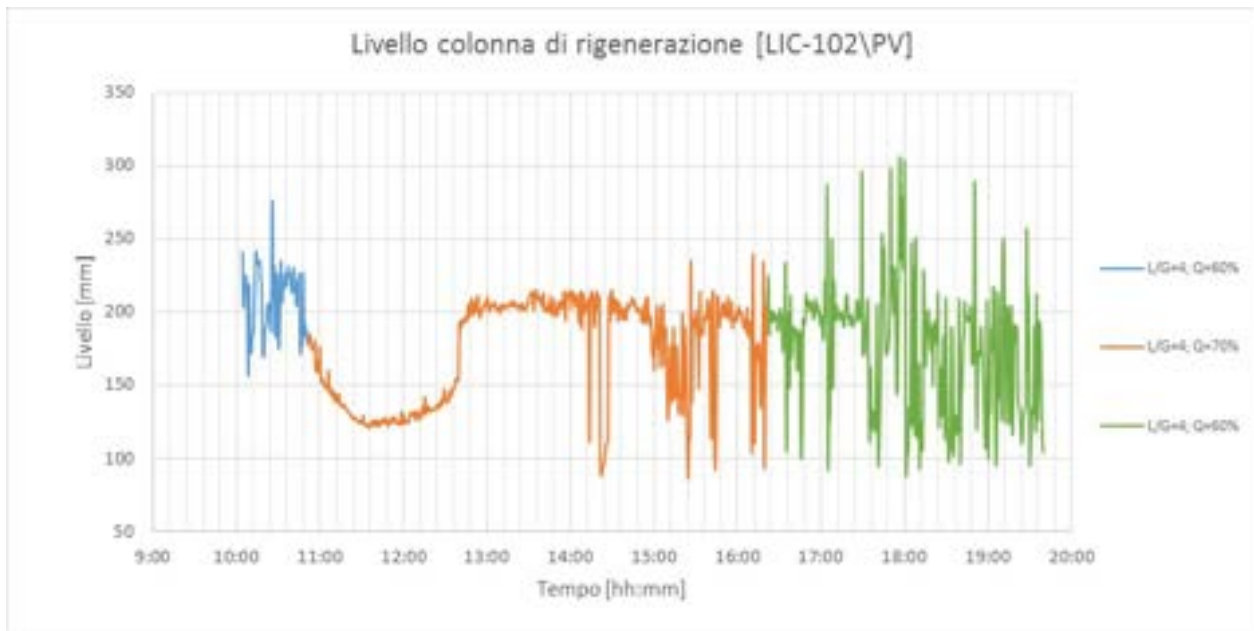


Figura 29. Livello del sorbente nella colonna di rigenerazione (Test del 31/10/2018).

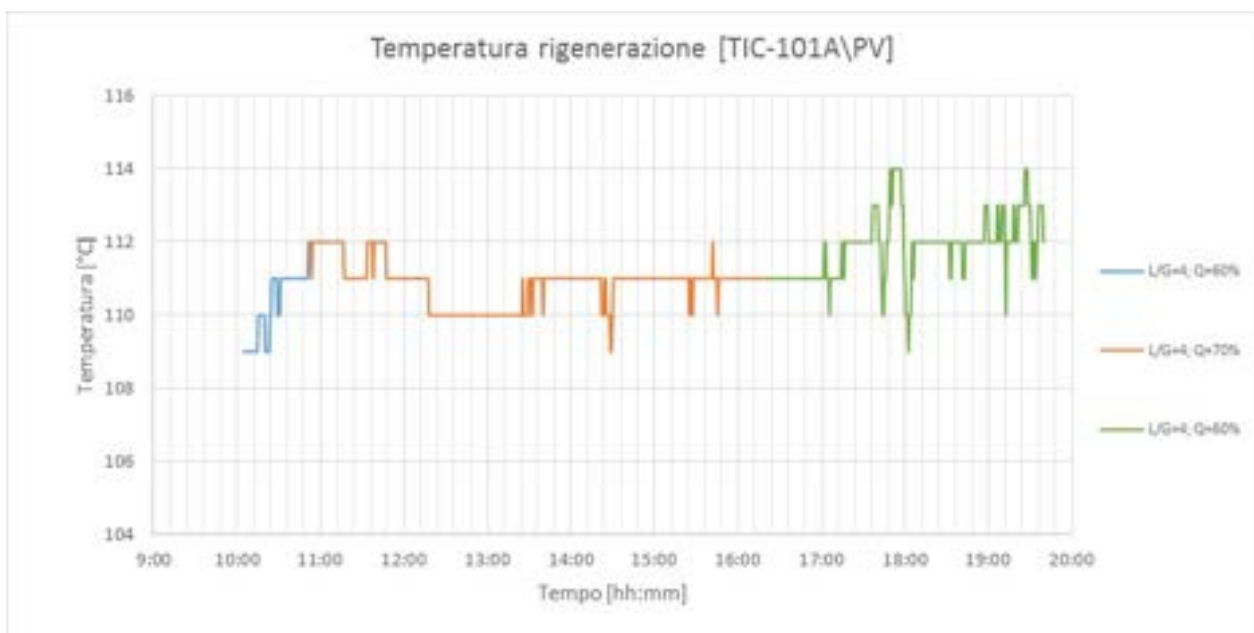
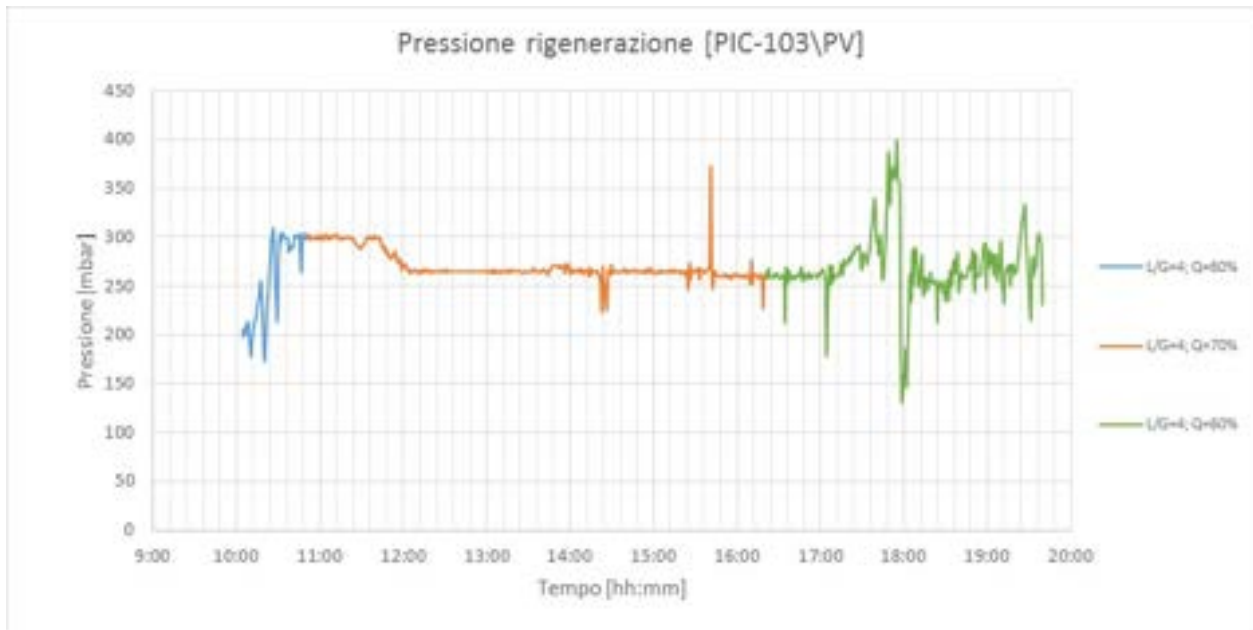
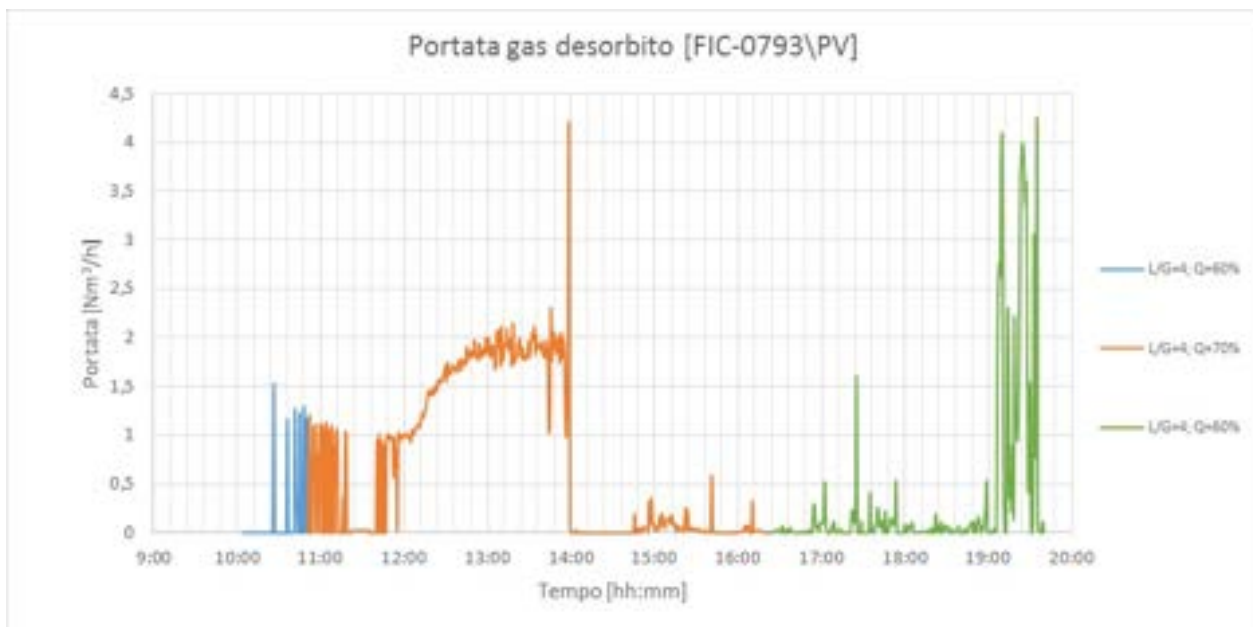


Figura 30. Temperatura nel ribollitore (Test del 31/10/2018).



**Figura 31. Pressione in colonna di rigenerazione.**

La portata della corrente gassosa uscente dall'impianto è stata monitorata tramite un misuratore massico posto a valle della valvola di scarico e collegato al FIC 793. In Figura 32 è riportato l'andamento della portata di CO<sub>2</sub> desorbita.



**Figura 32. Portata di gas desorbito in uscita dall'impianto di rigenerazione.**

Le portate medie di corrente gassosa desorbita misurata nelle diverse fasi all'uscita dall'impianto di rigenerazione sono pari a:

$$Q_{\text{gas\_out\_A}} = 0,556 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$Q_{\text{gas\_out\_B}} = 0,717 \text{ Nm}^3/\text{h}$$
$$Q_{\text{gas\_out\_C}} = 0,308 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Il valore medio per l'intera durata del test è:

$$Q_{\text{gas\_out\_T}} = 0,561 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

All'interno della corrente desorbita non può essere trascurato il contributo in termini di portata del vapore acqueo rilasciato dal reattore. Per stimare la portata di CO<sub>2</sub> desorbita si ipotizzano le condizioni di equilibrio alla temperatura e pressione vigenti a valle della sezione di stripping, in corrispondenza del misuratore. Attraverso l'equazione di Antoine è possibile stimare la pressione di saturazione dell'acqua:

$$p_{SAT} = e^{\left(A - \frac{B}{(273,15+T)+C}\right)}$$

Dove T è la temperatura a valle della colonna di stripping in prossimità del misuratore (e per la quale si è considerato un valore cautelativo nei diversi casi rispettivamente di 40°C, 55°C, 70°C, 60°C), mentre i parametri A = 18,3036, B = 3814,44 e C = -46,13 rappresentano i coefficienti dell'equazione di Antoine per l'acqua. Il titolo, rapporto tra la massa di vapor d'acqua e di gas secco contenuto nello stesso volume, è dato da:

$$x_{SAT} = \frac{p_{SAT} \cdot m_v}{(p - p_{SAT}) \cdot m_g}$$

Dove p è la pressione a valle della colonna di stripping, in corrispondenza del misuratore (assunta pari alla pressione atmosferica) e m<sub>v</sub> ed m<sub>g</sub> sono rispettivamente le masse molari di acqua (18 g/mol) e del gas secco, rappresentato dalla CO<sub>2</sub> (44 g/mol).

Calcolando il titolo nelle diverse condizioni di lavoro e sottraendo la portata di acqua dal flusso rilevato dal misuratore si stima una portata di CO<sub>2</sub> desorbita nelle varie fasi, pari a:

$$Q_{\text{CO}_2\_A} = 0,5448 \text{ Nm}^3/\text{h}.$$
$$Q_{\text{CO}_2\_B} = 0,6838 \text{ Nm}^3/\text{h}.$$
$$Q_{\text{CO}_2\_C} = 0,2755 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

La portata media sull'intero test è pari a:

$$Q_{\text{CO}_2\_T} = 0,5269 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Considerando una densità della CO<sub>2</sub> di 1,9768 kg/Nm<sup>3</sup>, queste quantità corrispondono a:

$$M_{\text{CO}_2\_A} = 1,0777 \text{ kg/h}$$
$$M_{\text{CO}_2\_B} = 1,3518 \text{ kg/h}$$
$$M_{\text{CO}_2\_C} = 0,5447 \text{ kg/h}$$

per un valore medio, stimato su tutta la durata della prova, di:

$$M_{\text{CO}_2\_T} = 1,0416 \text{ kg/h}.$$

Tramite appositi contatori elettrici sono stati valutati i consumi globali di energia da parte del ribollitore della colonna di rigenerazione e del sistema di preriscaldamento del sorbente; a partire da questi dati è stata calcolata la potenza media assorbita durante la sperimentazione, di cui si riporta l'andamento in Figura 33.

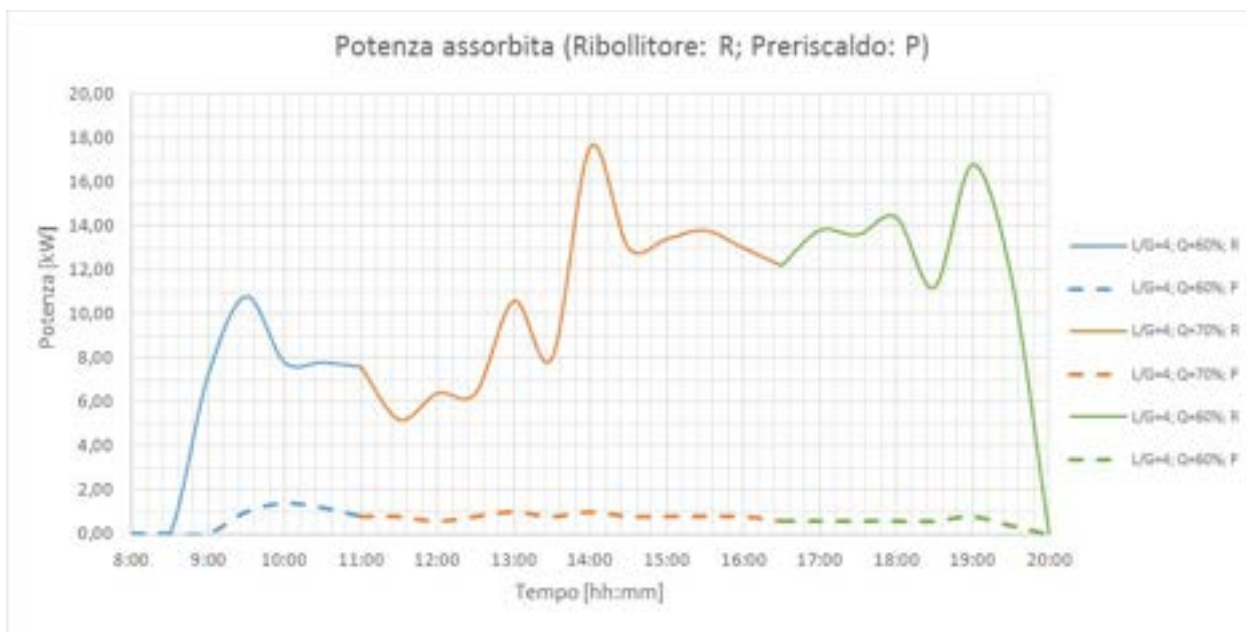


Figura 33. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e di pre-riscaldamento delle ammine (Test del 31/10/2018)

Durante tale test sperimentale i consumi elettrici medi del ribollitore elettrico della colonna di stripping sono stati pari a 8,24 kWe mentre quelli del preriscaldamento del sorbente si sono attestati su 0,88 kWe.

Tabella 9. Potenze elettriche medie di preriscaldamento e ribollitore nel test del 31/10/2018

Fase	dalle	alle	durata	Pe [kWe] (Preriscaldamento)	Pe [kWe] (Ribollitore)
A	09:45	10:50	01:05	0,88	8,24
B	10:50	16:20	05:30	0,80	10,60
C	16:20	19:45	03:25	0,60	13,40

Durante il test sono stati prelevati ogni 30 minuti le seguenti tipologie di campioni:

- soluzione a base di ammine uscente dal sistema di assorbimento CO<sub>2</sub> (ammina SAT),
- soluzione uscente dalla colonna di rigenerazione (ammina RIG).

Su ogni campione, nell'arco del test, sono state eseguite misure di pH, densità e viscosità. Considerata la dipendenza di tali valori dalla temperatura, i campioni sono stati analizzati alla temperatura di circa 20°C. I risultati delle analisi sono riportati in Tabella 10 per soluzione saturata ed in Tabella 11 per quella rigenerata.

Tabella 10. Caratteristiche dei campioni di soluzione analizzati (SATURA) (Test del 31/10/2018)

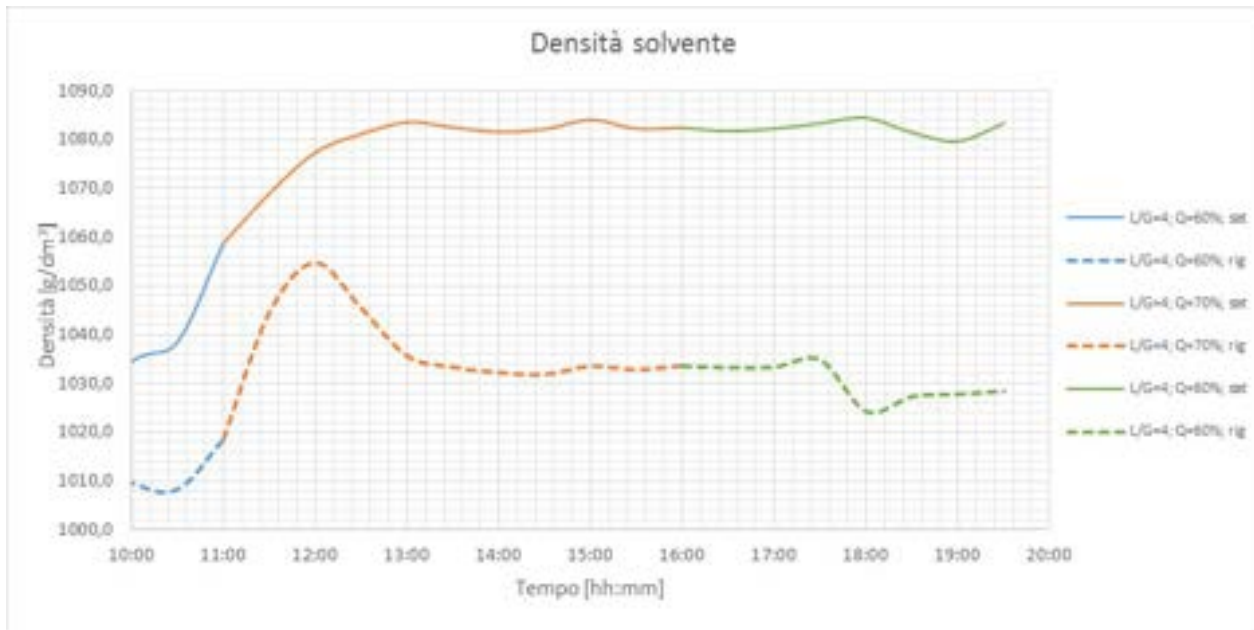
ora camp.	densità ±1 (kg/m <sup>3</sup> )	T [°C] ±0,2	viscosità (cP) 60 RPM	pH ±0,01 @ 25°C
09:00	1018,6	20,2	2,48	10,53
10:00	1034,5	19,7	3,20	10,46

10:30	1038,5	21,7	3,33	10,35
11:00	1058,7	22,4	3,57	10,02
11:30	1068,9	20,8	3,55	9,72
12:00	1077,3	22,8	3,71	9,41
12:30	1081,1	22,9	3,56	9,15
13:00	1083,5	20,6	3,77	9,23
13:30	1082,5	23,0	3,90	9,36
14:00	1081,5	21,8	3,84	9,44
14:30	1082,1	24,8	3,89	9,47
15:00	1084,0	22,8	4,17	9,46
15:30	1082,2	26,0	3,95	9,50
16:00	1082,4	25,0	3,14	9,55
16:30	1081,7	26,8	4,10	9,59
17:00	1082,2	26,7	4,27	9,59
17:30	1083,3	25,2	4,35	9,64
18:00	1084,4	27,1	4,47	9,66
18:30	1081,4	27,6	4,32	9,71
19:00	1079,6	27,3	4,17	9,76
19:30	1083,3	27,2	4,75	9,77

**Tabella 11. Caratteristiche dei campioni di soluzione analizzati (RIGENERATA) (Test del 31/10/2018)**

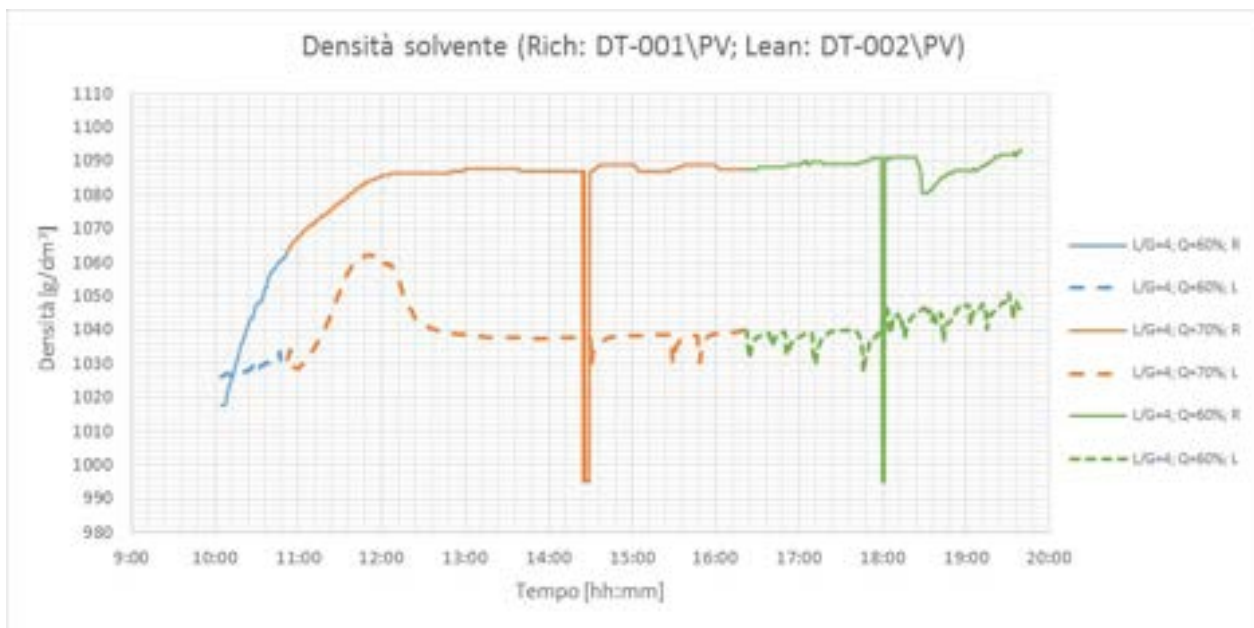
<i>ora campionamento</i>	<i>densità ±1 (kg/m<sup>3</sup>)</i>	<i>T (°C) ±0,2</i>	<i>viscosità (cP) 60 RPM</i>	<i>pH ±0,01 @ 25°C</i>
09:00	1018,6	20,2	2,48	10,53
10:00	1009,7	24,5	3,06	11,11
10:30	1008,4	23,3	2,97	10,97
11:00	1018,5	21,3	3,00	10,81
11:30	1044,6	20,7	3,20	10,23
12:00	1054,8	20,6	3,27	10,03
12:30	1045,5	20,5	3,20	10,21
13:00	1035,6	20,8	3,25	10,39
13:30	1033,3	20,6	3,27	10,51
14:00	1032,2	20,5	3,40	10,54
14:30	1031,8	20,4	3,42	10,52
15:00	1033,5	19,8	3,53	10,55
15:30	1032,8	19,9	3,54	10,55
16:00	1033,6	20,0	3,69	10,61
16:30	1033,3	19,8	3,83	10,59
17:00	1033,4	19,9	3,92	10,66
17:30	1034,9	18,8	4,14	10,68
18:00	1024,2	24,8	3,33	10,71
18:30	1027,3	33,1	3,31	10,56
19:00	1027,8	36,4	3,42	10,59
19:30	1028,4	38,9	3,51	10,55

Nella Figura 34 si riportano i dati di densità per soluzione saturata e rigenerata relativi alle misurazioni eseguite con il densimetro portatile da laboratorio DENSITY MATER DMA35.



**Figura 34. Andamento delle densità, rilevate con DENSITY METER DMA35, durante il test per soluzione esausta e rigenerata (Test del 31/10/2018)**

Nella Figura 35 si riportano in grafico tutti i valori di densità rilevati dai densimetri DT001 e DT002 raccolti durante la prova, sia per soluzione saturata che per soluzione rigenerata.



**Figura 35. Andamento delle densità, rilevate con DT001 e DT002, durante il test per soluzione esausta e per soluzione rigenerata (Test del 31/10/2018)**

Nella Figura 36 è riportato l'andamento della viscosità per soluzione saturata e soluzione rigenerata, relativamente alla velocità di analisi di 60 RPM.

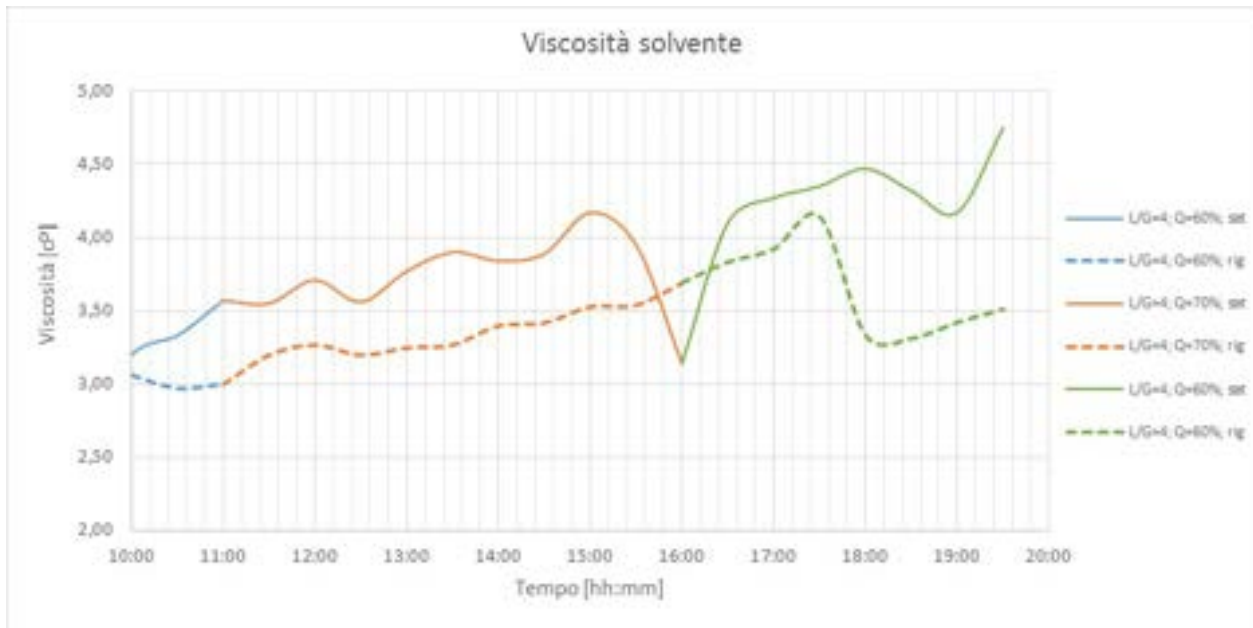


Figura 36. Andamento della viscosità (60 RPM) durante il test per soluzione esausta e rigenerata (Test del 31/10/2018)

Nella Figura 37 è riportato l'andamento del pH dei campioni di soluzione saturo e rigenerata.

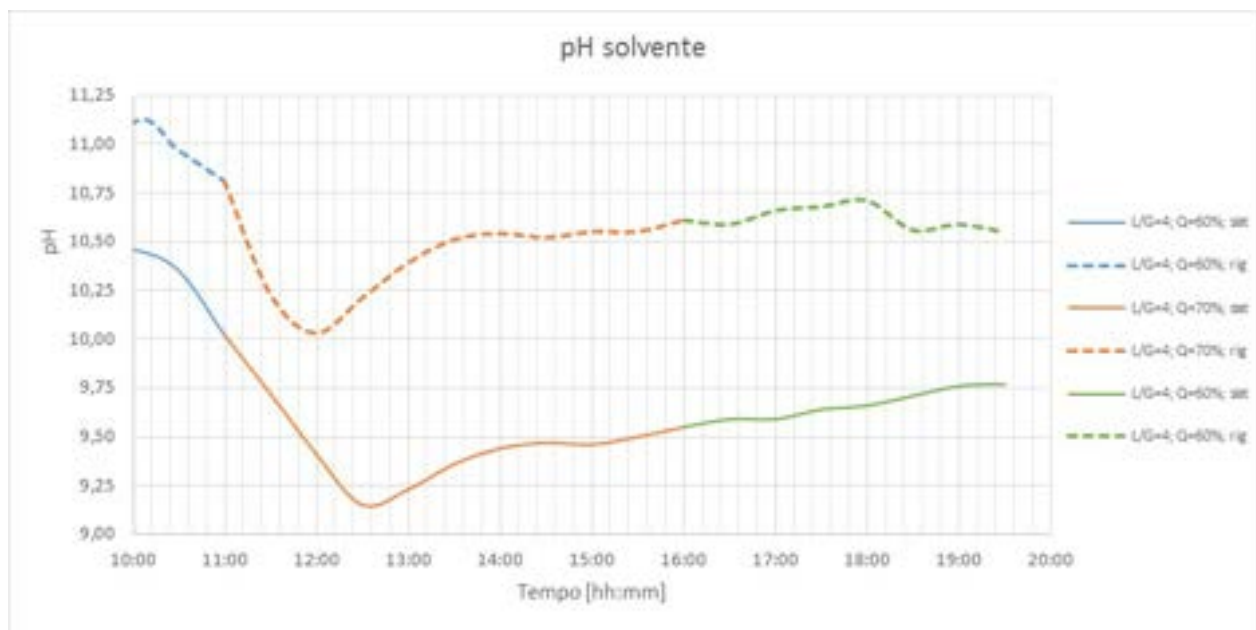


Figura 37. Andamento del pH durante il test per soluzione esausta e rigenerata (Test del 31/10/2018)

### 5.3 Risultati del test sperimentale con utilizzo di soluzione non acquosa di ammine

Durante la campagna sperimentale, oltre al primo test sulla separazione della CO<sub>2</sub> in post-combustione con miscela acquosa di MEA 4M e AMP 1M, è stato effettuato un ulteriore test con soluzione non acquosa.

La scelta del sorbente da utilizzare è stata effettuata sulla base dei risultati delle sperimentazioni effettuate sull'impianto da laboratorio installato presso il Laboratorio del Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze, dal Dr. Francesco Barzagli (ICCOM-CNR). Il sistema da testare è stato individuato all'interno di una selezione delle formulazioni che, a seguito degli stessi test, si erano rivelate più performanti e meritevoli di ulteriori indagini su un impianto di taglia superiore:

- **Soluzione di AMP / EMEA in EG / PrOH, 3M:** le due ammine AMP e EMEA sono miscelate in rapporto molare 1:1 (concentrazione totale in soluzione 3M) e i due solventi Glicole Etilenico e 1-propanolo in rapporto volumetrico 1:1;
- **Soluzione di DGA in DEGMME (oppure in DEGMEE), 3M:** in questo caso, una sola ammina, DGA, è solubilizzata direttamente in Dietilenglicole monometilere (DEGMME).
- **Soluzione di BUMEA in DEGMME (oppure in DEGMEE), 3M:** anche in questo caso una sola ammina, BUMEA, è solubilizzata direttamente in DEGMME.

Nelle ultime due soluzioni, l'utilizzo di DEGMEE al posto di DEGMME fornisce risultati analoghi.

Nella Tabella 12 vengono riportati i valori sperimentali di loading, efficienza di assorbimento, entalpia di assorbimento e calore sensibile relativi alle soluzioni individuate, confrontati con quelli di MEA in H<sub>2</sub>O 5M.

**Tabella 12. Valori sperimentali relativi alle soluzioni non acquose considerate<sup>1</sup> (F.Barzagli)**

sorbente	Conc (M)	% peso	Viscosità (cP)	Loading a 40°C	Abs%*	$\Delta H_{abs}$ (kJ/mol)	Calore sensibile* (kJ/mol)
MEA in H <sub>2</sub> O	4.9	30%	2.0	0.61	99%	-83	439
AMP/EMEA in EG/PrOH	3	28.2%		0.67	94%	-63	299
DGA in DEGMME	3	30.7%	6.9	0.52	95%	-71	291
BUMEA in DEGMME	3	36.3%	5.5	0.53	90%	-50	295

Le soluzioni considerate presentano un'efficienza di assorbimento leggermente inferiore rispetto a quella rilevata nella sperimentazione con MEA, ma mostrano tutte un  $\Delta H_{abs}$  inferiore, che può comportare un deciso risparmio energetico nella rigenerazione del solvente. Inoltre, data la capacità termica dei solventi organici, decisamente inferiore rispetto all'acqua (in media intorno a 2,3 kJ kg<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup> contro i 4.18 kJ kg<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup> dell'acqua), il loro utilizzo porta ad una riduzione del calore sensibile necessario per scaldare la soluzione dalla temperatura in uscita dallo stadio di assorbimento a quella di desorbimento.

**Tabella 13. Reagenti per soluzioni non acquose**

nome	sigla	CAS	T <sub>eb</sub> (°C)	Cp (kJ kg <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> )
<i>solventi</i>				
Diethylene glycol monomethyl ether	DEGMME	111-77-3	194	2.26
Diethylene glycol monoethyl ether	DEGMEE	111-90-0	202	
Ethylene glycol	EG	107-21-1	196	2.41
1-Propanol	PrOH	71-23-8	97	2.39
<i>ammine</i>				
2-Amino-2-methyl-1-propanol	AMP	124-68-5	165	2.54
2-(Ethylamino)ethanol	EMEA	110-73-6	170	2.60
2-(Butylamino)ethanol	BUMEA	111-75-1	199	2.47
2-(2-Aminoethoxy)ethanol	DGA	929-06-6	218	2.39

Gli incoraggianti valori sperimentali rilevati dai ricercatori dell'Università degli Studi di Firenze e ICCOM CNR hanno indirizzato la scelta su una soluzione di DGA 3M in DEGMEE, considerata promettente ai fini della sperimentazione sulla piattaforma pilota Sotacarbo e pienamente compatibile con l'impianto preesistente.

I risultati di tale sperimentazione sono di seguito descritti.

<sup>1</sup> condizioni operative: T<sub>abs</sub> = 40°C; T<sub>des</sub> = 110°C; Vol soluzione = 0.350 L, flusso soluzione = 0.3 L/h; flusso mix gassoso = 29 L/h; CO<sub>2</sub>=15%. I flussi utilizzati corrispondono ad un rapporto L/G di circa 8.

### 5.3.1 Test sperimentale del 27 Dicembre 2018

Nel corso del test effettuato in data 27 Dicembre 2018, il riempimento della colonna di assorbimento era costituito da selle di Berl ceramiche da 6 mm. Gli obiettivi del test sperimentale sono stati:

- valutazione del funzionamento in continuo del sistema assorbimento/rigenerazione su un gas costituito da miscela di anidride carbonica CO<sub>2</sub> e azoto N<sub>2</sub> che simuli i fumi da combustione, attraverso una soluzione non acquosa costituita da **DGA (2-(2-Amminoetossi)etanolo) 3M in DEGMEE (Dietilenglicole Monoetiletere)**;
- valutazione del funzionamento dell'unità di assorbimento CO<sub>2</sub> (colonna a riempimento in controcorrente) con riempimento costituito da **selle di Berl ceramiche da 6 mm**;
- valutazione delle prestazioni del sistema al variare delle differenti condizioni di funzionamento (portata, rapporto L/G);
- valutazione della densità (compensata rispetto alla temperatura), della viscosità, del pH della soluzione nel ciclo assorbimento/rigenerazione per la soluzione;
- confronto tra i valori di densità misurati tramite densimetri in linea compensati in temperatura e valori di laboratorio (densimetro portatile);
- valutazione del degradamento dell'ammina nel tempo;
- verifica del funzionamento della strumentazione di misura a seguito delle modifiche al sistema di raffreddamento dell'impianto di rigenerazione (implementazione chiller e riprogettazione circuito di raffreddamento).

La durata della prova è stata di 12 ore.

#### Sezione di assorbimento

Il flusso di gas in ingresso nella colonna di assorbimento è stato fatto variare durante i diversi momenti del test, mantenendo costanti le concentrazioni di CO<sub>2</sub> (15%) e N<sub>2</sub> (85%). Prendendo come riferimento la portata massima delle pompe di ricircolo (Q=85 kg/h) e del gas in ingresso al sistema (M=22 kg/h), la variazione dei flussi è stata gestita in modo da testare il processo su 4 punti di funzionamento:

- al 70% della portata di soluzione e rapporto L/G pari a 3,9;
- al 60% della portata di soluzione e rapporto L/G pari a 3,9;
- al 50% della portata di soluzione e rapporto L/G pari a 3,9;
- al 100% della portata di soluzione e rapporto L/G pari a 8.

Tali parametri sono stati scelti al fine di mantenere invariate le condizioni di funzionamento rispetto ai precedenti test sperimentali e rendere possibile il confronto tra i diversi sistemi; in particolare, la fase di funzionamento D ha voluto ricalcare le condizioni di funzionamento dei test effettuati, con la stessa tipologia di sorbente, sull'impianto pilota del laboratorio di Sesto Fiorentino. La variazione dei flussi, riassunta in Tabella 14, ha evidenziato l'influenza della portata di gas sui fenomeni di trascinalimento e sull'efficienza di assorbimento. In Figura 38 ed in Figura 39 sono riportati il grafico relativo alla portata di ricircolo del solvente e quello della portata di gas in ingresso alla colonna di assorbimento.

**Tabella 14. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO<sub>2</sub> (27/12/2018)**

<b>Portata di sorbente</b>			<b>Q<sub>solv</sub> [dm<sup>3</sup>/h]</b>						
<b>Portata di sorbente rispetto alla portata iniziale</b>			<b>% Q<sub>solv</sub></b>						
<b>Portata della miscela di gas</b>			<b>m<sub>gas</sub> [kg/h]</b>						
<b>Portata della miscela rispetto alla portata iniziale</b>			<b>% m<sub>gas</sub></b>						
<b>Portata di azoto</b>			<b>m<sub>N2</sub> [kg/h]</b>						
<b>Portata di anidride carbonica</b>			<b>m<sub>CO2</sub> [kg/h]</b>						
<b>dalle</b>	<b>Alle</b>	<b>durata</b>	<b>Q<sub>solv</sub></b>	<b>% Q<sub>solv</sub></b>	<b>m<sub>gas</sub></b>	<b>% m<sub>gas</sub></b>	<b>m<sub>N2</sub></b>	<b>m<sub>CO2</sub></b>	<b>L/G</b>
<b>10:37</b>	15:17	04:40	59,50	70	15,40	70	12,18	3,22	3,9
<b>15:17</b>	17:32	02:15	51,00	60	13,20	60	10,44	2,76	3,9
<b>17:32</b>	18:42	01:10	42,50	50	11,00	50	8,70	2,30	3,9
<b>18:42</b>	19:42	01:00	85,00	100	10,63	48,3	8,40	2,23	8

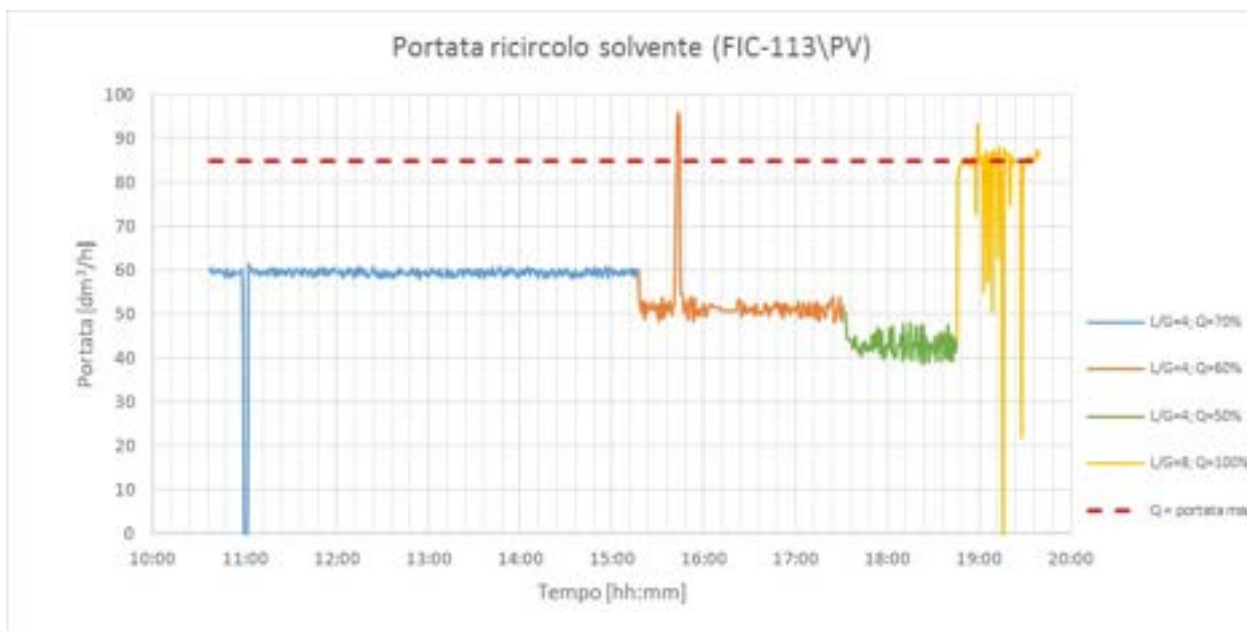


Figura 38. Portata di ricircolo della soluzione (Test del 27/12/2018)

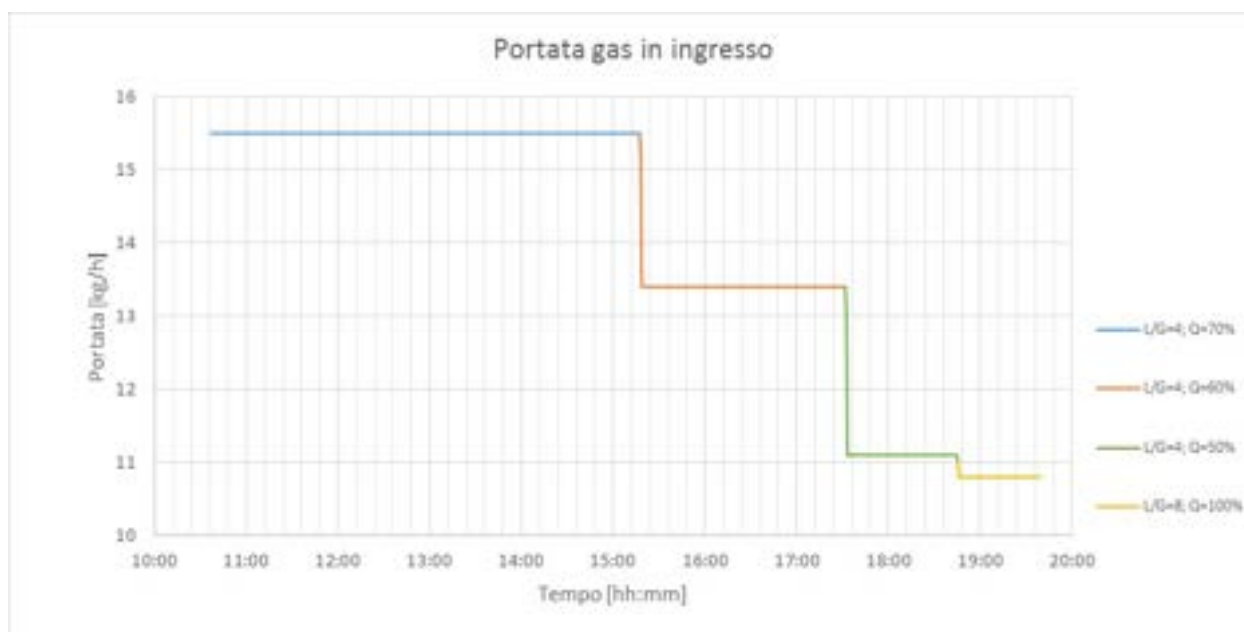


Figura 39. Portata di gas in ingresso alla colonna di assorbimento (Test del 27/12/2018)

Durante la prova, il ciclo di assorbimento e di rigenerazione sono stati gestiti in continuo, con il livello del sorbente mantenuto all'interno della colonna di assorbimento ad un livello costante di 800 mm. Le temperature in ingresso (lato liquido), all'interno e all'uscita (lato liquido) della colonna di assorbimento sono riportate in Figura 40.



Figura 40. Temperature all'ingresso, interno e uscita della colonna di assorbimento (Test del 27/12/2018).

Il grafico in Figura 41 riporta le concentrazioni volumetriche della CO<sub>2</sub> in ingresso al sistema e in uscita dallo stadio di assorbimento.

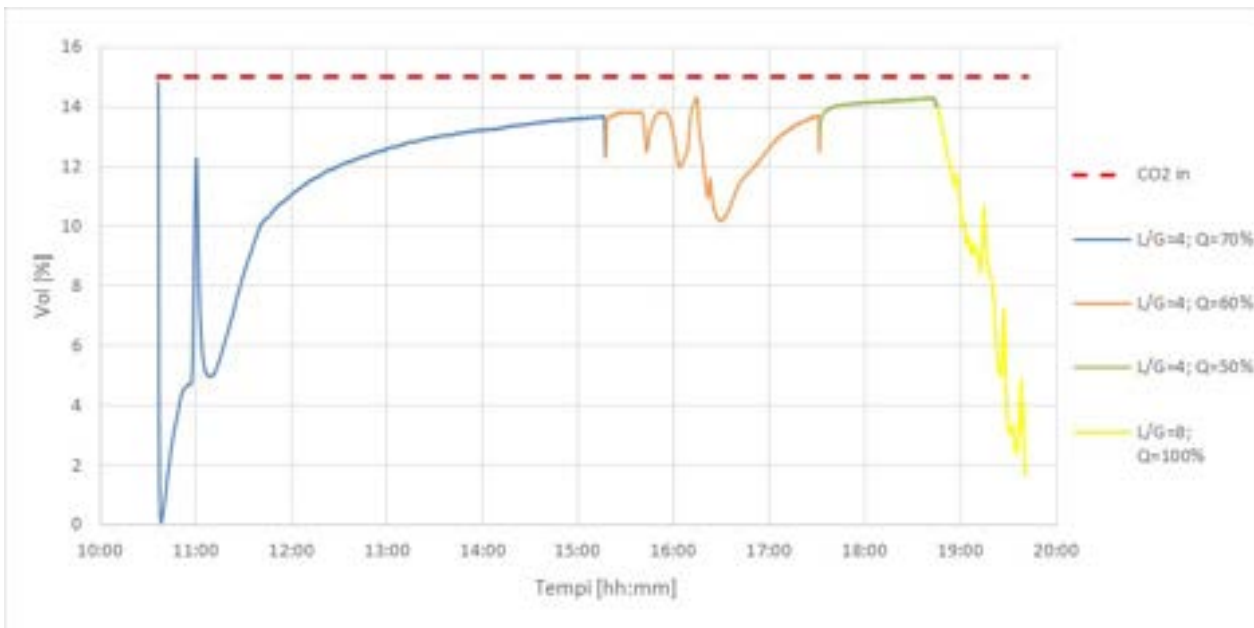


Figura 41. Sezione di cattura: concentrazione di CO<sub>2</sub> (Test del 27/12/2018)

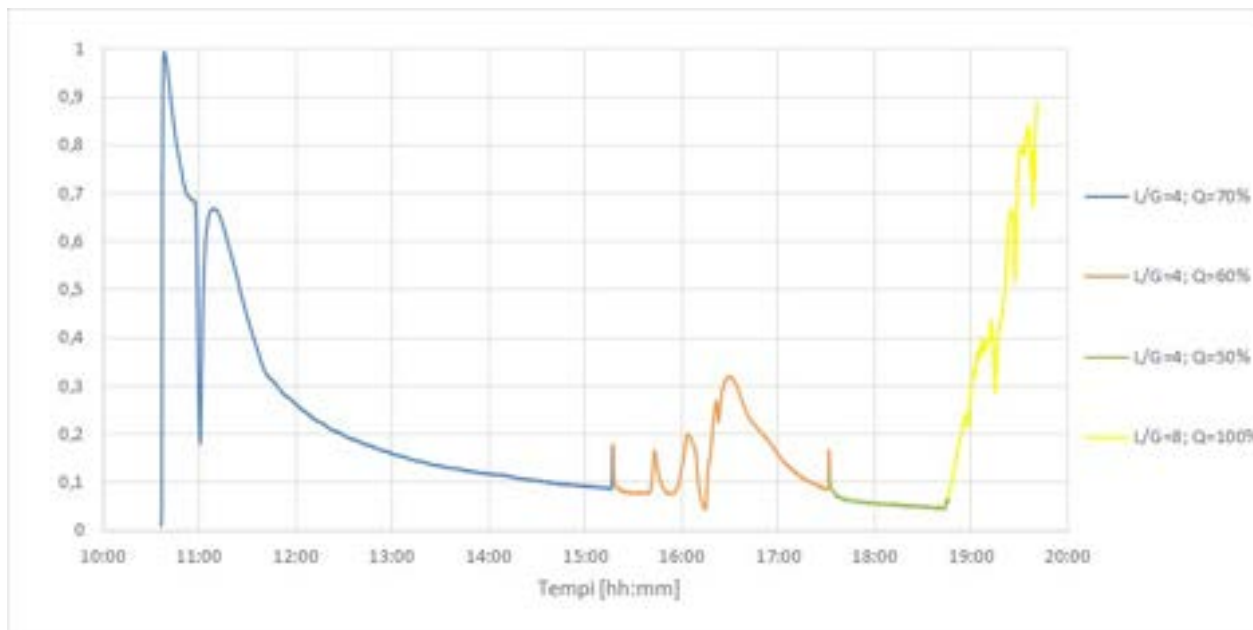


Figura 42. Efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> (Test del 27/12/2018)

Come visibile in Figura 42, il processo non ha raggiunto condizioni di stazionarietà in alcuno dei punti di funzionamento previsti. La Tabella 15 mostra i valori medi dell'efficienza di cattura nelle diverse fasi a condizioni di funzionamento costanti.

Tabella 15. Valori dell'efficienza di cattura nelle diverse fasi di test (27/12/2018)

dalle	Alle	durata	Q <sub>solv</sub>	% Q <sub>solv</sub>	m <sub>gas</sub>	% m <sub>gas</sub>	L/G	η
10:37	15:17	04:40	59,50	70	15,40	70	3,9	0,258
15:17	17:32	02:15	51,00	60	13,20	60	3,9	0,149
17:32	18:42	01:10	42,50	50	11,00	50	3,9	0,057
18:42	19:42	01:00	85,00	100	10,63	48,3	8	0,454

### Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle condizioni di processo riportate in Tabella 16.

Tabella 16. Set-point dei principali parametri di processo (27/12/2018)

Set point livello liquido in colonna	110 (mm)
Temperatura set-point ribollitore	110-112°
Temperatura preriscaldamento soluzione	60°C
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150°C
Set point temperatura controllo prodotto	30°C
Set point temperatura di sicurezza	90°C
Set point temperatura controllo scarico gas	30°C
Set point portata controllo alimentazione	59,5-51-42,5-85 dm <sup>3</sup> /h
Set point pressione in Colonna	0-150 mbar

Il sistema di rigenerazione è stato utilizzato, in accoppiamento col sistema di assorbimento per un totale di circa 12 ore, con inizio alle 08:00 e fino alle 20:00. Gli andamenti del livello della soluzione e delle pressioni, e quello relativo alla temperatura nel ribollitore sono riportati in Figura 43, Figura 44 ed in Figura 45.

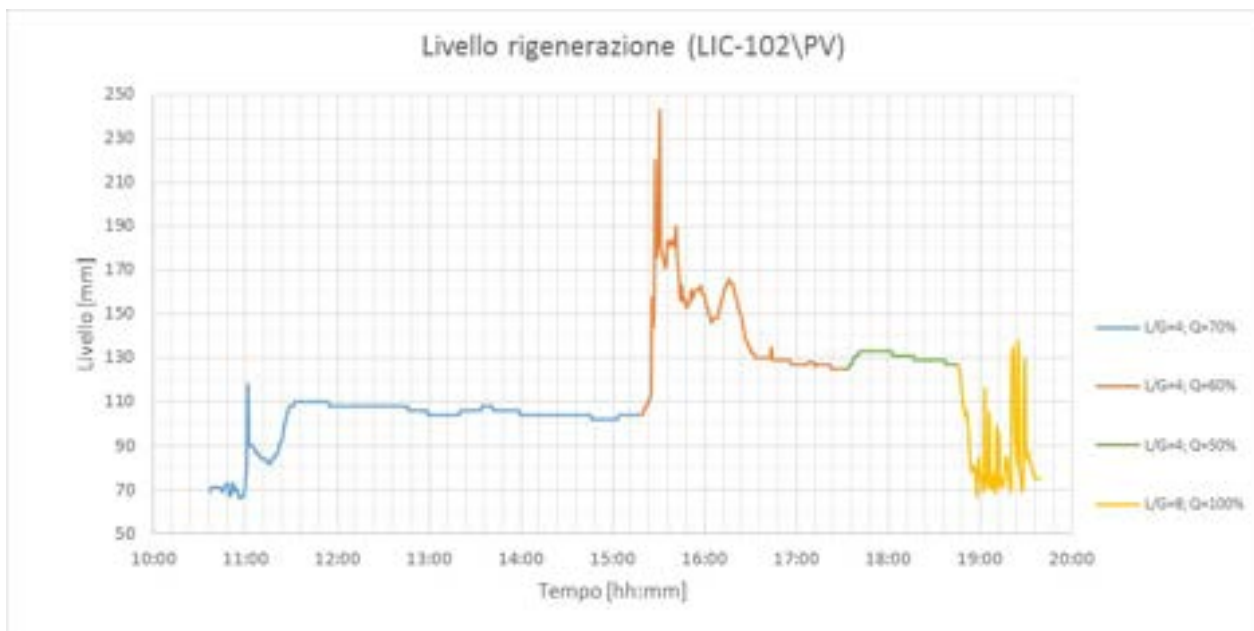


Figura 43. Livello del sorbente nella colonna di rigenerazione (Test del 27/12/2018).

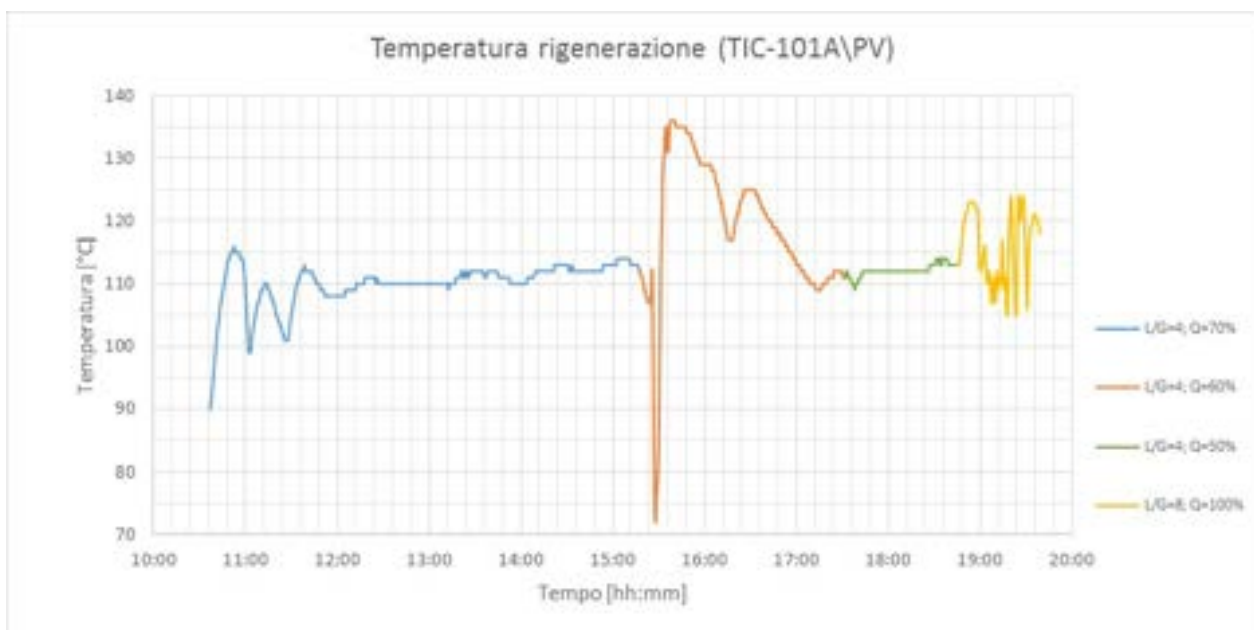


Figura 44. Temperatura nel ribollitore (Test del 27/12/2018).

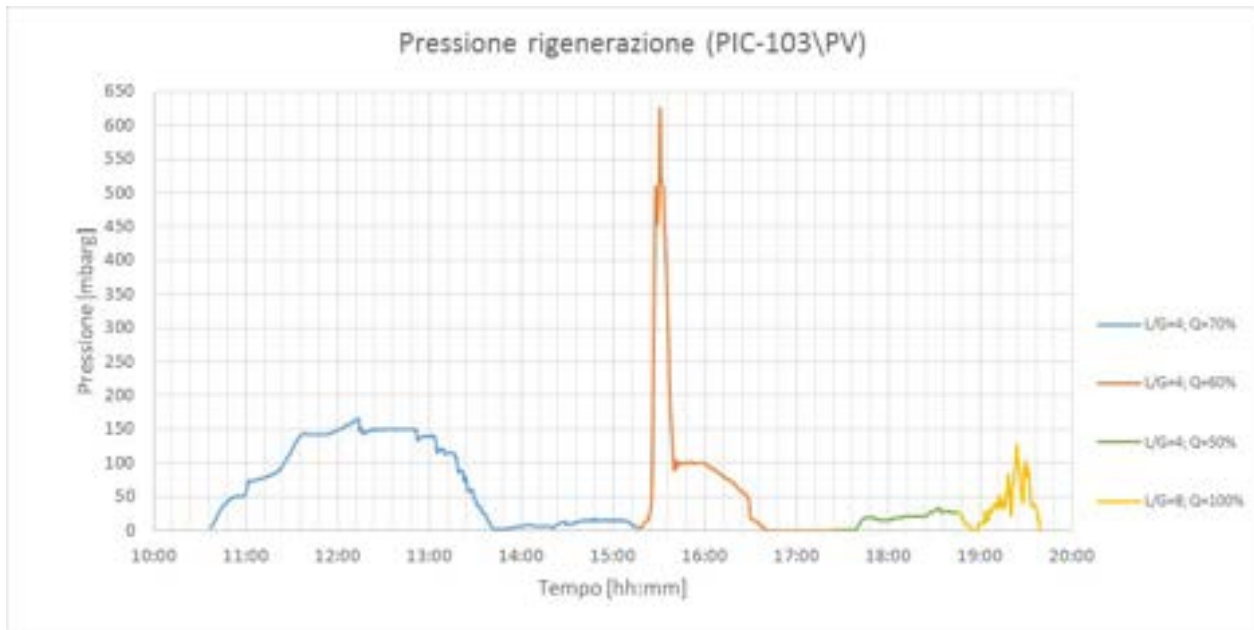


Figura 45. Pressione in colonna di rigenerazione (27/12/2017).

La portata della corrente gassosa uscente dall'impianto è stata monitorata tramite un misuratore massico posto a valle della valvola di scarico e collegato al FIC 793. In Figura 46 è riportato l'andamento della portata di CO<sub>2</sub> desorbita.

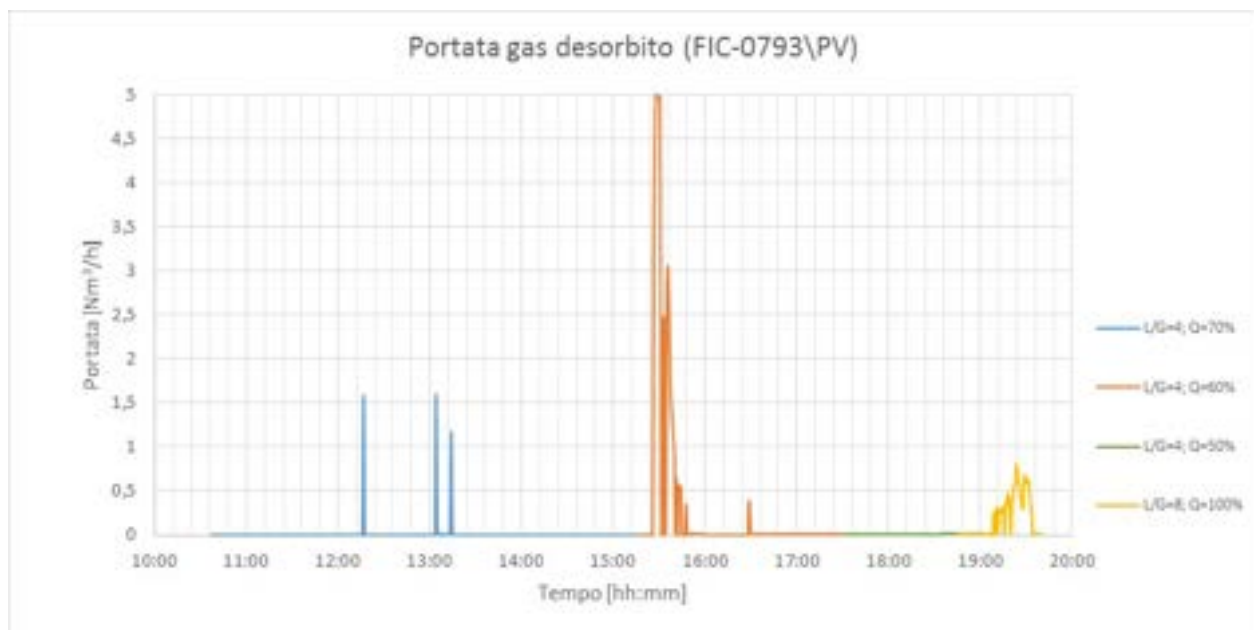


Figura 46. Portata di gas desorbito in uscita dall'impianto di rigenerazione (27/12/2018).

Le portate medie di corrente gassosa desorbita misurata nelle diverse fasi all'uscita dall'impianto di rigenerazione sono pari a:

$$Q_{\text{gas\_out\_A}} = 0,012 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$Q_{\text{gas\_out\_B}} = 0,298 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$Q_{\text{gas\_out\_C}} = 0,012 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$Q_{\text{gas\_out\_D}} = 0,189 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Il valore medio per l'intera durata del test è invece:

$$Q_{\text{gas\_out\_T}} = 0,101 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Tramite due appositi contatori elettrici sono stati valutati i consumi globali di energia da parte rispettivamente del ribollitore della colonna di rigenerazione, e di chiller e sistema di preriscaldamento del solvente; a partire da questi dati è stata calcolata la potenza media assorbita durante la sperimentazione, di cui si riporta l'andamento in Figura 47.

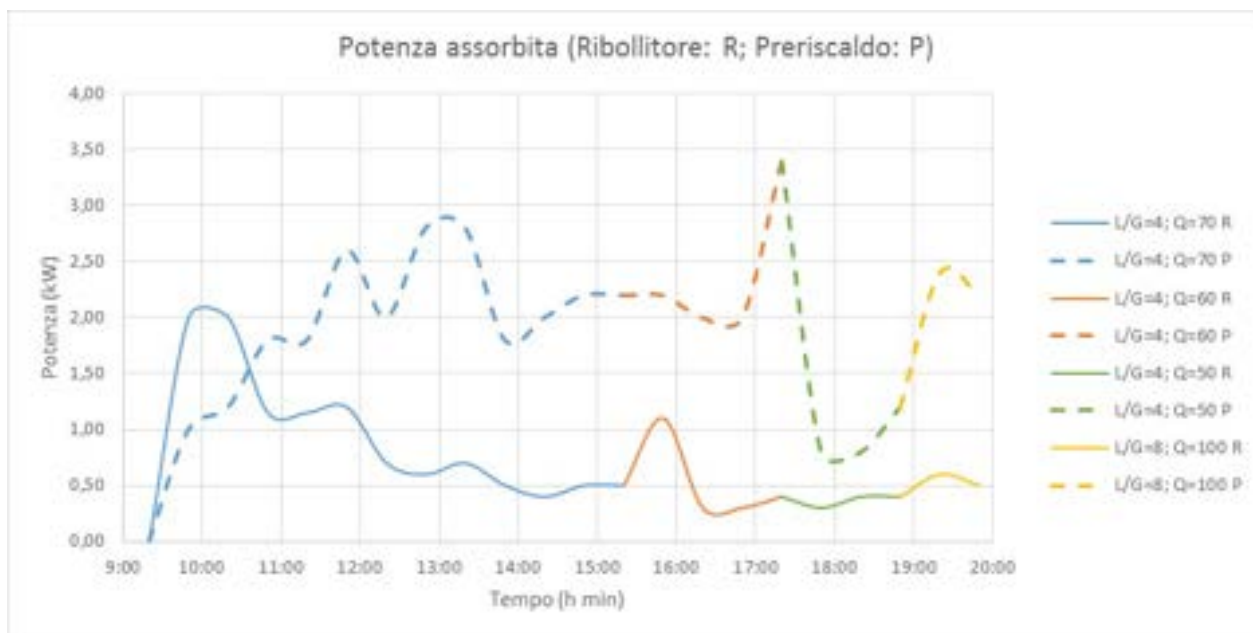


Figura 47. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre-riscaldamento (Test del 27/12/2018)

Durante tale test sperimentale i consumi elettrici medi del ribollitore elettrico della colonna di stripping sono stati pari a 0,75 kWe mentre quelli del preriscaldamento del solvente si sono attestati su 1,96 kWe. I valori relativi al preriscaldamento includono anche i consumi del chiller, che vengono registrati dal medesimo contatore.

Tabella 17. Potenze elettriche medie di preriscaldamento e ribollitore nel test del 27/12/2018

Fase	dalle	alle	durata	Pe [kWe] (Preriscaldamento)	Pe [kWe] (Ribollitore)
A	10:37	15:17	04:40	2,02	2,95
B	15:17	17:32	02:15	2,40	0,53
C	17:32	18:42	01:10	0,93	0,37
D	18:42	19:42	01:00	2,30	0,55

Durante il test sono state prelevate ogni 30 minuti le seguenti tipologie di campioni:

- soluzione amminica uscente dal sistema di assorbimento CO<sub>2</sub> (soluzione SAT),
- sorbente uscente dalla colonna di rigenerazione (soluzione RIG).

Su ogni campione, durante il test, sono state eseguite misure di pH, densità e viscosità. Considerata la dipendenza di tali valori dalla temperatura, i campioni sono stati analizzati alla temperatura di circa 20°C. I risultati delle analisi sono riportati in Tabella 18 per la soluzione saturata ed in Tabella 19 per quella rigenerata.

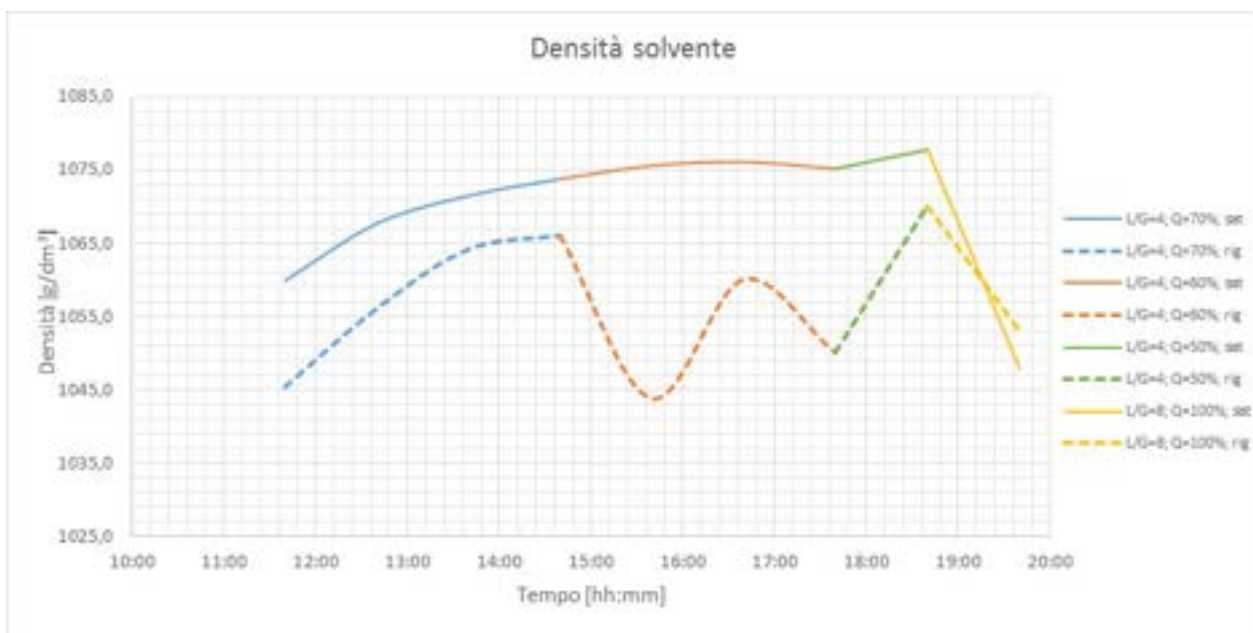
**Tabella 18. Caratteristiche dei campioni di soluzione analizzati (SATURA) (Test del 27/12/2018)**

ora camp.	densità $\pm 1$ (kg/m <sup>3</sup> )	T [°C] $\pm 0,2$	viscosità (cP)	pH $\pm 0,01$ @ 25°C
11:40	1059,9	18,4	44,40	10,14
12:40	1067,7	18,1	48,50	9,81
13:40	1071,5	18,4	50,60	9,51
14:40	1073,8	18,0	57,10	9,23
15:40	1075,6	17,2	52,30	9,23
16:40	1076,1	16,4	61,20	9,16
17:40	1075,2	16,6	65,10	9,12
18:40	1077,8	14,6	62,50	9,08
19:40	1048,0	15,1	65,50	9,05

**Tabella 19. Caratteristiche dei campioni di soluzione analizzati (RIGENERATA) (Test del 27/12/2018)**

ora campionamento	densità $\pm 1$ (kg/m <sup>3</sup> )	T (°C) $\pm 0,2$	viscosità (cP)	pH $\pm 0,01$ @ 25°C
08:40	1015,9		11,84	12,41
11:40	1045,4	15,7	20,40	10,70
12:40	1056,1	14,8	26,20	10,42
13:40	1064,2	16,4	34,60	10,20
14:40	1066,1	16,1	40,30	10,21
15:40	1043,9	15,9	45,40	9,,96
16:40	1060,1	14,9	46,40	10,22
17:40	1050,1	15,6	41,70	10,21
18:40	1070,1	14,9	49,20	9,99
19:40	1053,1	16,1	47,00	10,46

Nella Figura 48 si riportano i dati di densità per soluzione saturata e rigenerata relativi alle misurazioni eseguite con il densimetro portatile da laboratorio DENSITY MATER DMA35.



**Figura 48. Andamento delle densità, rilevate con DENSITY METER DMA35, durante il test per soluzione esausta e per soluzione rigenerata (Test del 27/12/2018)**

Durante il test la densità della soluzione rigenerata ha raggiunto valori superiori a quelli misurabili dal densimetro in linea, provocando la perdita dei dati eccedenti tale limite. Pertanto, ai fini della valutazione della prova, si farà riferimento ai soli dati di densità raccolti attraverso densimetro DENSITY METER DMA35.

Nella Figura 49 è riportato l'andamento della viscosità per soluzione saturo e rigenerata.

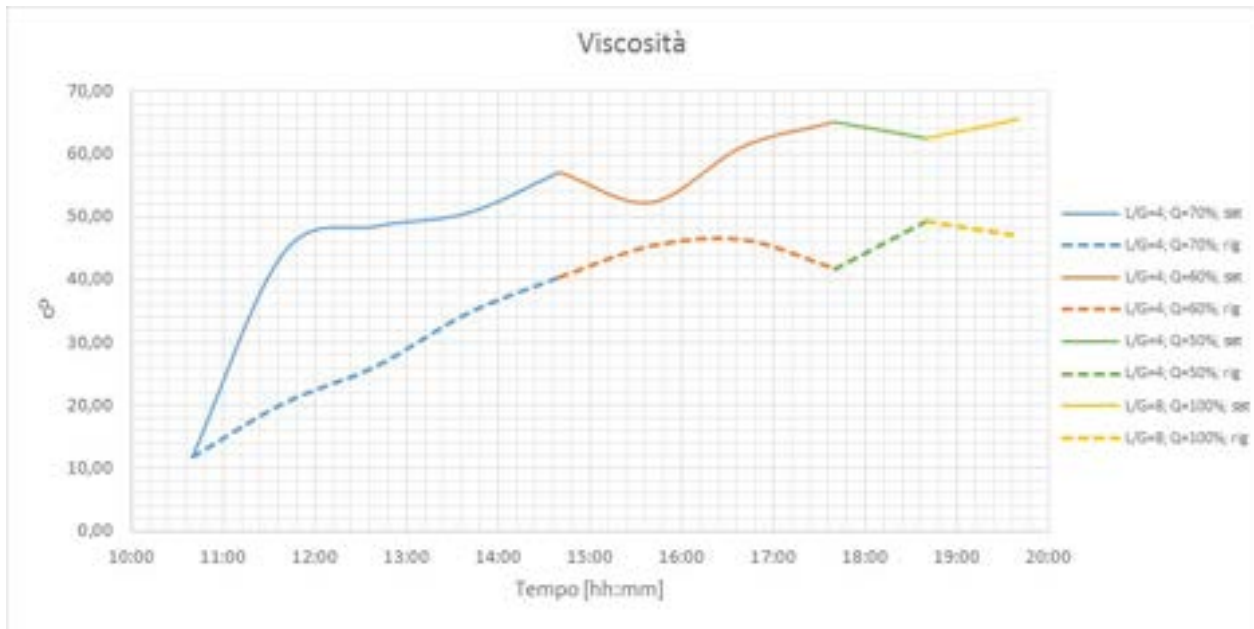


Figura 49. Andamento della viscosità durante il test per soluzione esausta e rigenerata (Test del 27/12/2018)

Nella Figura 50 è riportato l'andamento del pH dei campioni di soluzione saturo e soluzione rigenerata.

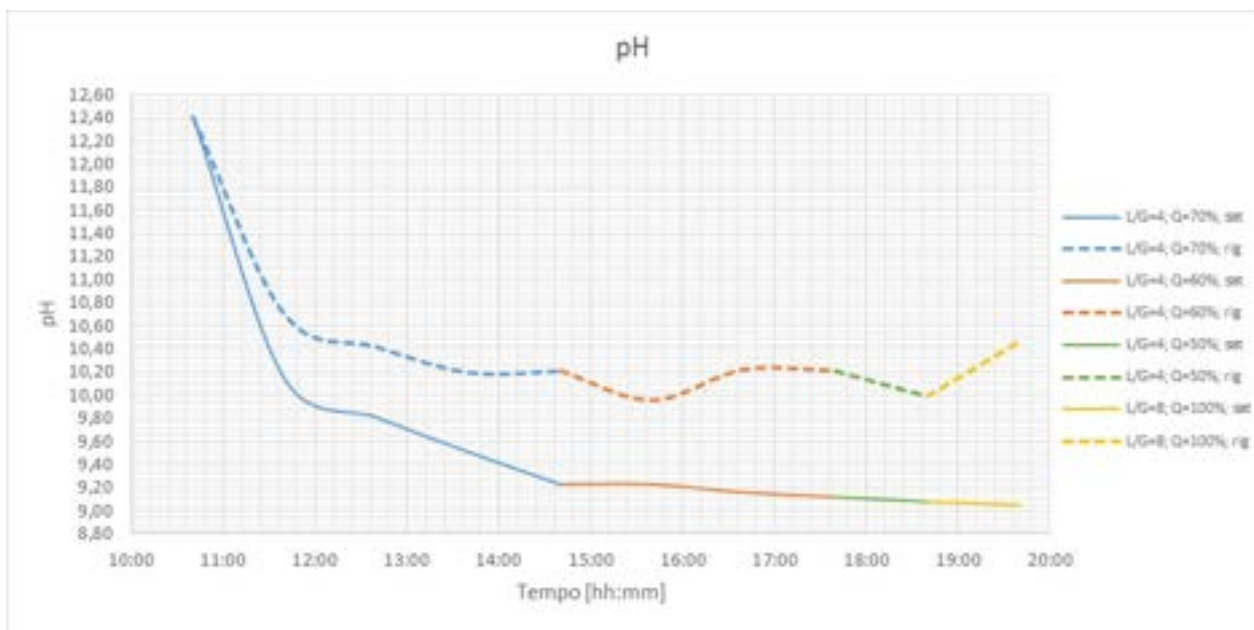


Figura 50. Andamento del pH durante il test per soluzione esausta e rigenerata (27/12/2018).

### 5.3.2 Analisi tramite spettrofotometria ad infrarosso

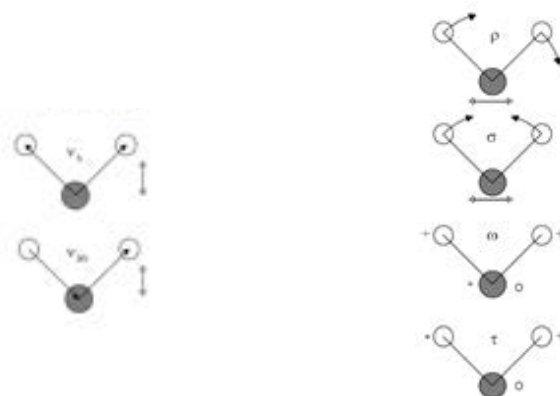
Nel corso dell'esperimento del 27 Dicembre 2018 sono stati raccolti dei campioni di liquido provenienti dalla colonna di assorbimento e di rigenerazione. I campioni prelevati con una cadenza oraria dalle ore 11:45 sino alla fine della prova sono stati conservati e utilizzati per determinare la densità e la viscosità. I risultati sono stati mostrati in Figura 48 e Figura 49 nel paragrafo 5.3.1. Qualche millilitro è invece stato utilizzato per l'analisi FT-IR.

La Spettrofotometria ad infrarosso in trasformata di Fourier (FT-IR) attraverso l'interazione di una radiazione nel campo dell'infrarosso col materiale può fornire informazioni strutturali.

Mediante l'interpretazione dello spettro IR ottenuto è possibile:

- l'identificazione dei gruppi funzionali all'interno di molecole o di strutture e la definizione di come sono legati ad esse;
- il riconoscimento dei materiali presenti, tramite comparazione con un database;
- la valutazione della resa e del tipo di prodotti formati al termine o durante una reazione.

I segnali che compariranno nello spettro derivano dall'eccitazione dei legami presenti nella molecola che viene investita dalla radiazione infrarossa. Se viene soddisfatta la condizione di variazione del momento di dipolo del legame interessato, si genera un picco di assorbimento corrispondente ai movimenti del legame di stretching e/o bending (Figura 51).



**Figura 51. Vibrazioni di stretching (a sinistra) e bending (a destra) generate dall'interazione di una radiazione infrarossa e i legami all'interno della molecola.**

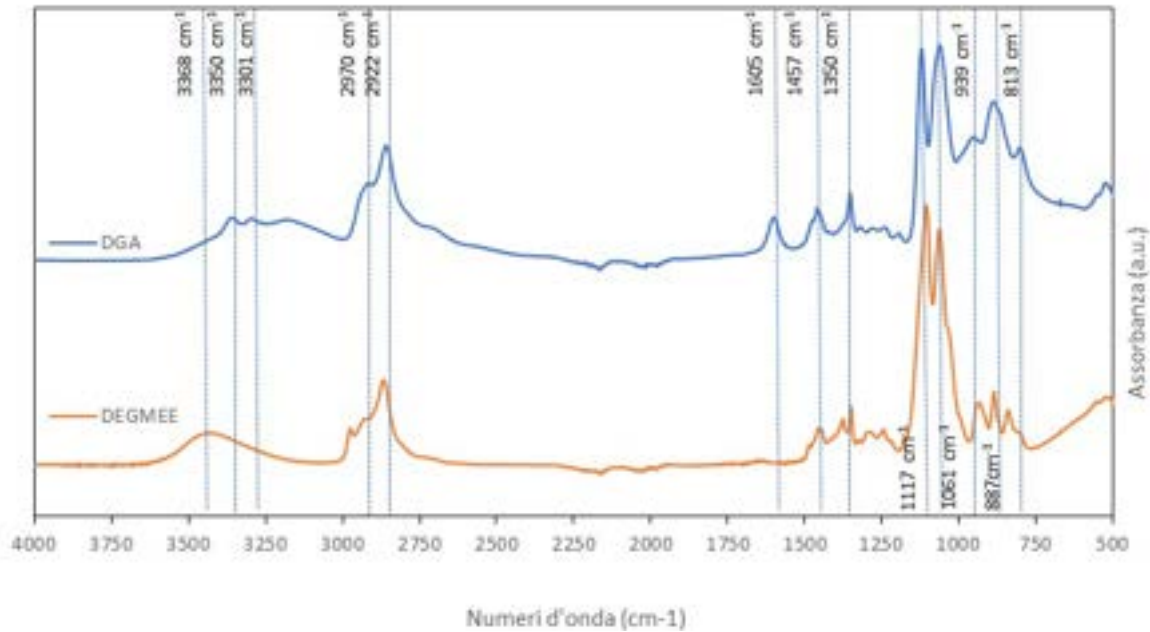
Nel caso specifico la spettrofotometria infrarossa è stata utilizzata per quantificare la CO<sub>2</sub> assorbita durante il corso dell'esperimento e per valutare la corrispondenza con i dati ottenuti dall'analisi dei gas in uscita dall'assorbitore.

La soluzione utilizzata per l'esperimento è costituita dai seguenti componenti:

- **DGA:** 2-(2-aminoetossi) etanolo:  $NH_2 - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - OH$
- **DEGMEE:** dietilenglicole monoetiletere:  $HO - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - O - CH_3$

L'ammina DGA ha una concentrazione nominale di 3 M (circa il 30% wt).

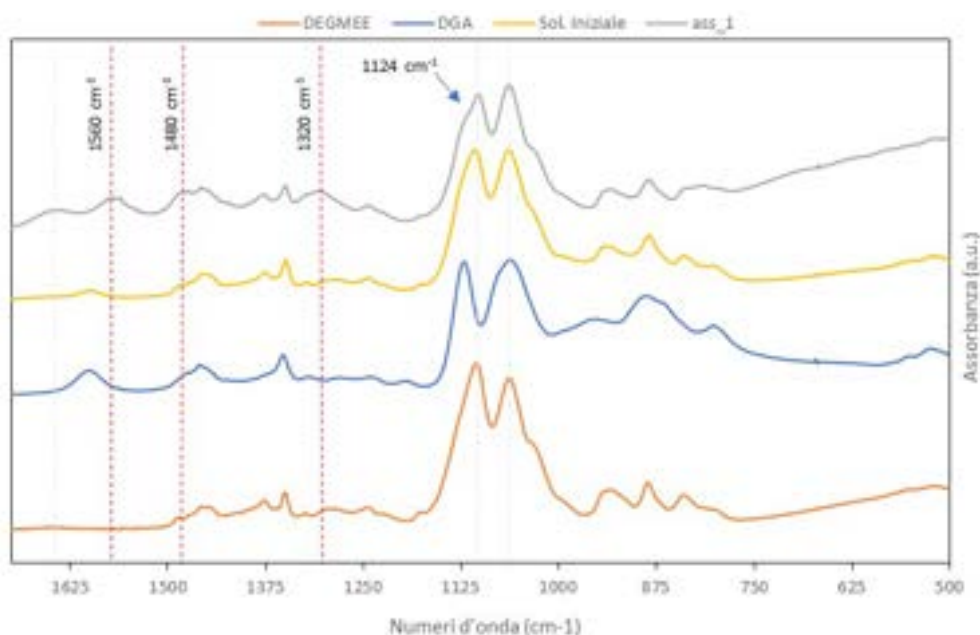
Prima di procedere alla quantificazione della CO<sub>2</sub> assorbita, è stato eseguito uno screening delle componenti utilizzate raccogliendo gli spettri dei singoli componenti della miscela, utilizzati successivamente per la preparazione delle soluzioni degli standard (Figura 52).



**Figura 52. Spettro di assorbimento del soluto (DGA) e del solvente (DEGMEE) raccolti separatamente.**

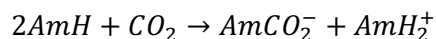
Dagli spettri raccolti sono evidenti le bande caratteristiche dei legami presenti nelle molecole. Nella regione  $3350\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  si osservano gli assorbimenti dovuti alle vibrazioni di stretching dei legami N-H e O-H. La banda risulta slargata e di media intensità come tipico per questo tipo di vibrazione. Nella regione intorno ai  $2900\text{ cm}^{-1}$  si trovano le bande dovute alle vibrazioni di stretching del legame C-H mentre la vibrazione di bending si trova a  $1350\text{ cm}^{-1}$ .

La vibrazione a  $1605\text{ cm}^{-1}$ , presente solo nello spettro di assorbimento dell'ammina, può essere attribuita al bending del legame N-H<sub>2</sub> delle ammine primarie. Ai numeri d'onda 1457 e  $1350\text{ cm}^{-1}$  sono attribuite le vibrazioni dei legami H<sub>2</sub>C-OH e a 1117 e  $1061\text{ cm}^{-1}$  sono invece attribuite le vibrazioni di stretching e stretching + twisting del legame C-N e C-OH. Nella soluzione contenente l'ammina DGA e il solvente, miscelati per formare la soluzione da utilizzare durante l'assorbimento, non si osservano evidenti variazioni dello spettro di assorbimento (Figura 53).



**Figura 53. Spettri di assorbimento dei singoli componenti della miscela (DGA e DEGMEE) dei due miscelati insieme e della soluzione dopo l'assorbimento.**

Quando alla soluzione viene fatta assorbire la CO<sub>2</sub> (linea continua in grigio, Figura 53), si osserva la comparsa di nuove bande di assorbimento, evidenziate nella Figura 53 con una linea tratteggiata rossa. La reazione che ha luogo durante l'assorbimento della CO<sub>2</sub> in presenza di una soluzione organica, può essere così rappresentata:



dove *AmH* indica l'ammina libera, *AmCO<sub>2</sub><sup>-</sup>* e *AmH<sub>2</sub><sup>+</sup>* rappresentano rispettivamente il carbammato e l'ammina protonata.

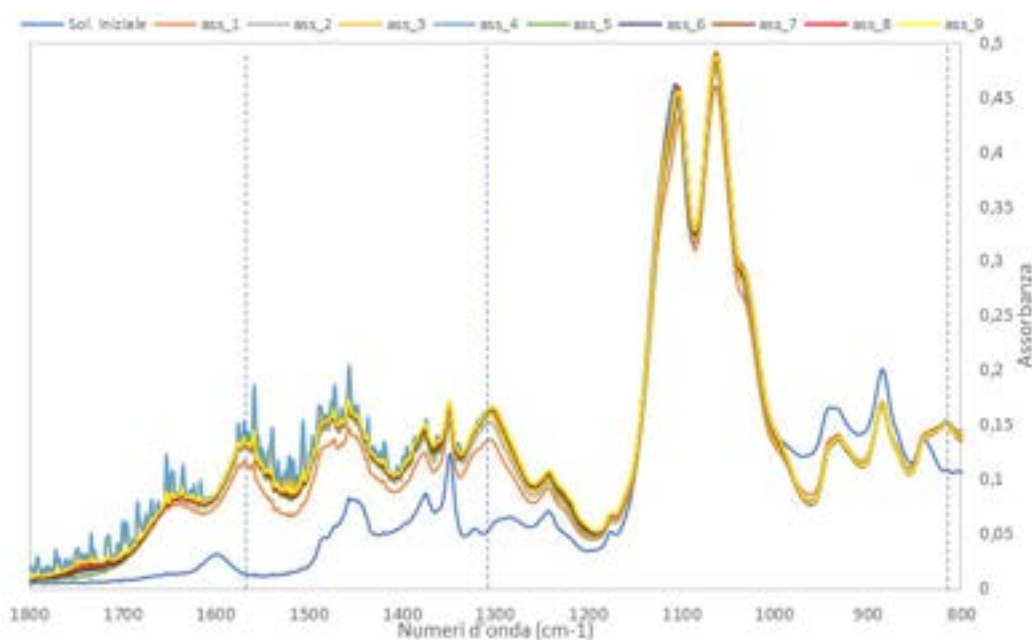
In assenza di acqua, come in questo caso, l'unica specie che si forma è il carbammato.

La comparsa delle vibrazioni a 1560, 1486 cm<sup>-1</sup> possono quindi essere attribuite rispettivamente allo stretching asimmetrico e simmetrico del COO<sup>-</sup> e quella a 1322 cm<sup>-1</sup> è assegnata alla vibrazione di stretching della specie carbammato (N-COO<sup>-</sup>). La protonazione dell'ammina è evidente dallo shift del segnale a 1117 a 1106 cm<sup>-1</sup>. Si osserva la comparsa di una gobba sulla banda a 1117 cm<sup>-1</sup> che al momento non è stata attribuita.

Dopo queste prime valutazioni di tipo qualitativo, si è pensato di quantificare l'assorbimento di CO<sub>2</sub> attraverso misure FT-IR in ATR (Cary 630, Agilent). A questo scopo sono state preparate una serie di soluzioni contenenti quantità crescenti di ammina DGA in DEGMEE.

In una seconda fase sono stati individuati dei numeri d'onda attraverso i quali fosse possibile monitorare la variazione del contenuto di ammina presente in soluzione. Gli intervalli sui quali realizzare l'integrazione sono stati specificati mediante software MicroLab Quant e la calibrazione e la lettura del campione incognito avvengono in maniera automatica. Al numero d'onda selezionato (884 cm<sup>-1</sup>) il software correla l'assorbanza misurata alla concentrazione nominale e costruisce la curva di calibrazione sfruttando la legge di Lambert-Beer. Nella Figura 54 sono riportati gli spettri di assorbimento ottenuti per ogni prelievo a intervalli di un'ora nella fase di assorbimento.

Dalla quantificazione dell'ammina residua e tenuto conto della stechiometria di reazione, è stata calcolata la quantità di CO<sub>2</sub> assorbita per ogni prelievo effettuato in uscita dalla colonna di assorbimento. I dati sono stati riportati nella Figura 55 e sono stati confrontati con quelli ottenuti dal lato gas.



**Figura 54. Spettri di assorbimento dei campioni liquidi raccolti in uscita dalla colonna di assorbimento.**

Ciascun valore di efficienza dal lato gas riportato nella Figura 55 corrisponde alla media dei valori al GC in ogni ora di assorbimento. Nel grafico sono evidenziate con diversi colori le variazioni di temperatura

registrate all'interno dell'assorbitore e le modifiche alle condizioni operative effettuate nel corso della prova. In particolare sono state variate le portate di liquido e durante l'ultima ora della prova è stato reintegrato il liquido all'interno della colonna di desorbimento. Come si può osservare, nella prima parte della prova le due curve sono in accordo, ma non appena viene modificata la portata di liquido, è evidente la discrepanza tra le due. Questa differenza può essere attribuita ad un tempo troppo breve tra una variazione e l'altra. In effetti, la raccolta dei primi campioni liquidi (primi 4 prelievi di liquido) è stata effettuata quando ormai il sistema si trovava in uno stato di equilibrio. Una volta perturbato questo stato, è probabile che, vista la complessità dei processi coinvolti, sia necessario un tempo maggiore per raggiungere la stabilità.

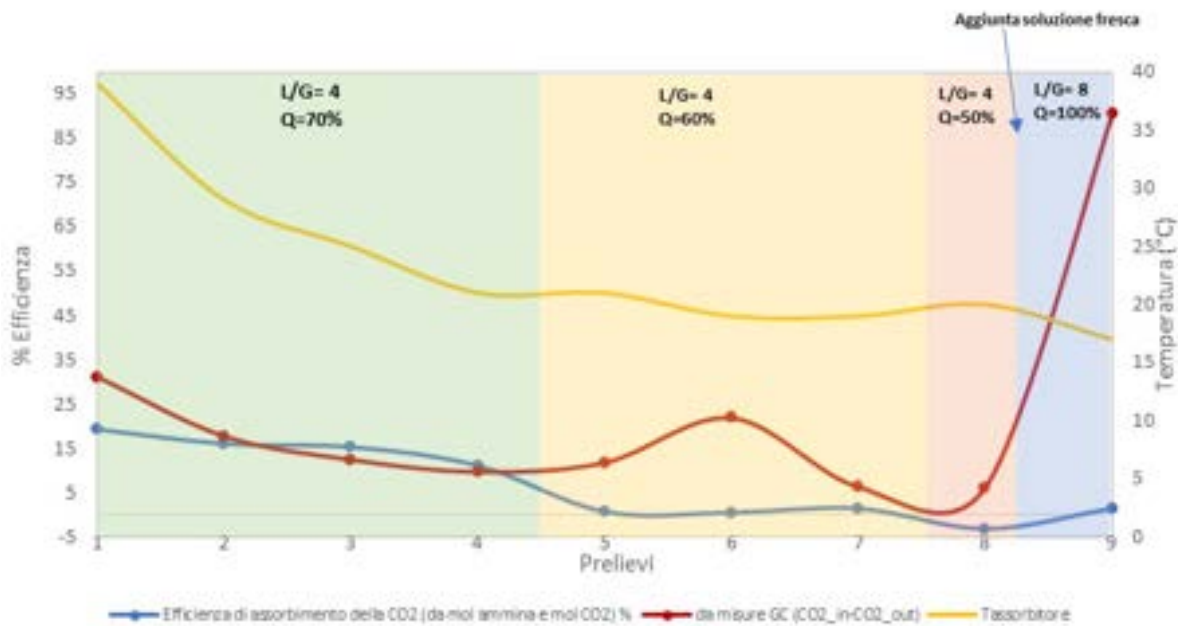


Figura 55. Confronto tra l'efficienza ottenuta dal lato GAS (misure GC) e quella ottenuta dalle misure di FT IR.

## 6 Conclusioni

Nel presente report sono presentati i risultati dell'attività di ricerca relativa alla cattura della CO<sub>2</sub> in post-combustione e alla rigenerazione delle soluzioni esauste, effettuata nel periodo compreso tra il 2009 e il mese di settembre 2018.

Inoltre, sono riportati, in maniera più approfondita, i risultati degli ultimi tre mesi di sperimentazione (Ottobre-Dicembre 2018).

Dall'anno 2009 al mese di settembre 2018 sono state effettuate sperimentazioni con diverse apparecchiature, tra cui si riportano:

- reattori a bolle;
- colonna di stripping (unità di rigenerazione);
- colonna a riempimento (unità di assorbimento).

A seguito di queste sperimentazioni si è definita la configurazione ottimale dell'impianto, collegando tra loro in circuito chiuso la colonna di stripping e la colonna di assorbimento. Al fine di ottimizzare tale configurazione, i successivi test sono stati effettuati con monoetanolamina 5M, i cui principali parametri di funzionamento erano già allora riscontrabili in letteratura.

Di seguito vengono riportate i principali adeguamenti tecnologici effettuati sull'impianto:

- controllo del processo di assorbimento e rigenerazione, attraverso l'installazione di due densimetri sulla linea della soluzione rigenerata e su quella della soluzione ricca di CO<sub>2</sub>;
- realizzazione di una camicia di raffreddamento sulla linea di desorbimento della CO<sub>2</sub>, al fine di migliorare il processo di condensazione ed estrazione dei vapori contenuti nel flusso gassoso;
- installazione di un chiller e modifica del circuito idraulico, allo scopo di ottimizzare lo scambio termico nella sezione di rigenerazione.

Si è inoltre valutato il funzionamento del processo di assorbimento con l'utilizzo di differenti corpi di riempimento.

Dal 2017, i test effettuati con diverse tipologie di ammine hanno riportato i seguenti risultati:

- DEA 5M: efficienza di assorbimento ~80%, tale test ha mostrato ottime proprietà della DEA anche se l'energia di rigenerazione non è cambiata dunque non sembrano esserci grossi vantaggi nell'usare tale ammina da sola al posto della MEA 5M, essa però può buoni risultati in MIX con altre ammine;
- MDEA 5M: risultati insoddisfacenti con un'efficienza intorno al 60%
- MEA 4M + AMP 1M: l'efficienza di assorbimento è stata ottimale e vicina al 99%, l'energia consumata per la rigenerazione continua ad essere elevata;
- MEA 2,5M + AMP 2,5M: risultati insoddisfacenti per quanto riguarda l'efficienza anche se l'energia per la rigenerazione del mix è leggermente minore rispetto ad altri solventi.

Ai fini della valutazione dell'efficienza di assorbimento della CO<sub>2</sub> e delle prestazioni dei singoli componenti, sono stati effettuati nel periodo relativo alla presente estensione, due test sperimentali.

In particolare, sono state effettuate:

- Una prova con soluzione acquosa di monoetanolamina (MEA) 4M e 2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP) 1M;
- Una prova con soluzione non acquosa costituita da DGA (2-(2-Amminoetossi)etanolo) 3M in DEGMEE (Dietilenglicole Monoetiletere).

Entrambi i test sono stati effettuati utilizzando selle di Berl ceramiche da 6 mm, quali corpi di riempimento per la sezione di cattura della CO<sub>2</sub>.

La prima prova, effettuata al fine di produrre dati che confermassero i risultati delle precedenti campagne sperimentali e al contempo fornire una base di confronto per il test con soluzione amminica non acquosa, ha convalidato l'efficienza del sistema costituito da soluzione acquosa di MEA 4M + AMP 1M, già osservata in precedenza.

La seconda prova è stata condotta con una soluzione organica di DGA 3M in DEGMEE.

Rispetto al sistema precedente, questa miscela presenta proprietà chimico fisiche, come viscosità, densità e punto di ebollizione dei singoli componenti, totalmente differenti. Queste hanno influito sulle condizioni operative del test.

Per tale motivazione l'impianto è stato esercito a pressione atmosferica, con portate di miscela gassosa e di sorbente differenti e con rapporto L/G variabile.

L'efficienza di assorbimento ha evidenziato un valore medio del 20%. Tale risultato potrebbe essere dovuto a due principali fenomeni:

- aumento della viscosità, con conseguente incremento delle perdite di carico e conseguenti fenomeni di flooding all'interno della sezione di riempimento dell'assorbitore;
- mancato raggiungimento delle condizioni ottimali di temperatura e pressione all'interno del desorbitore.

La soluzione utilizzata è molto differente da quelle precedentemente testate. Per tale motivazione è necessario effettuare degli ulteriori test al fine di trovare le condizioni ottimali per il funzionamento dell'impianto con questo nuovo sistema di sorbenti.

Tra le possibili modifiche sono state individuate le seguenti:

- sostituzione corpi di riempimento;
- utilizzo del desorbitore a differenti condizioni di temperatura e pressione.

Le prove sperimentali avevano evidenziato in passato la presenza di importanti trascinalamenti di liquido nel flusso di gas desorbito e in uscita dalla colonna di rigenerazione, con negative ripercussioni sull'affidabilità della strumentazione di misura posta a valle.

Per far fronte a questo problema si è reso necessario apportare alcune modifiche impiantistiche riguardanti:

- la realizzazione di una camicia di raffreddamento per il polmone di separazione e di raccolta delle condense trascinate dalla corrente gassosa;
- l'implementazione di un chiller per una migliore termoregolazione del processo.

Le modifiche effettuate hanno mostrato un'accresciuta affidabilità delle misurazioni della portata del gas desorbito. Gli esiti dei test mostrano che la problematica relativa al trascinalamento di liquido al misuratore di portata del gas desorbito è stata risolta.

Questo è apparso evidente durante le prove sperimentali, nelle quali si è potuta verificare sul campo l'assenza di liquido nelle tubazioni di passaggio gas, constatando, inoltre, che la registrazione dei valori della portata di CO<sub>2</sub> desorbita era avvenuta senza i problemi che avevano caratterizzato la campagna sperimentale precedente.

Si riportano di seguito i grafici relativi alle temperature del circuito di raffreddamento del sistema di rigenerazione, rilevate rispettivamente prima delle modifiche (Figura 56), dopo la realizzazione della camicia di raffreddamento del separatore di condense (Figura 57) e a seguito dell'implementazione del chiller (Figura 58).

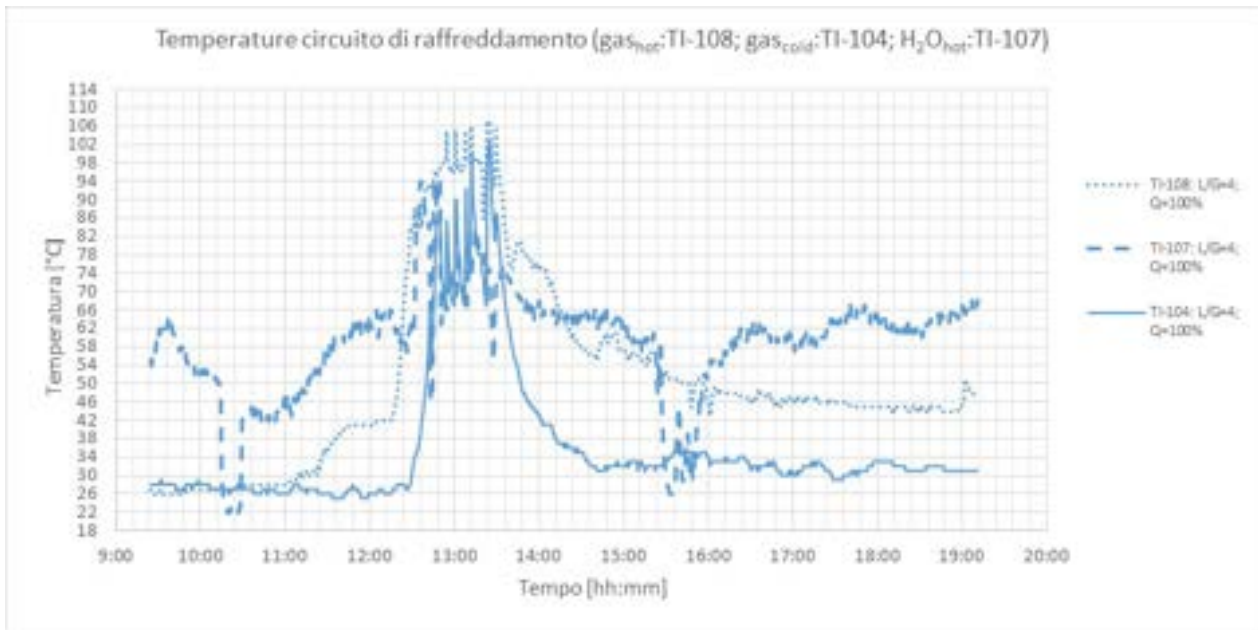


Figura 56. Temperature del circuito di raffreddamento del sistema di rigenerazione (Test del 13/09/2018)

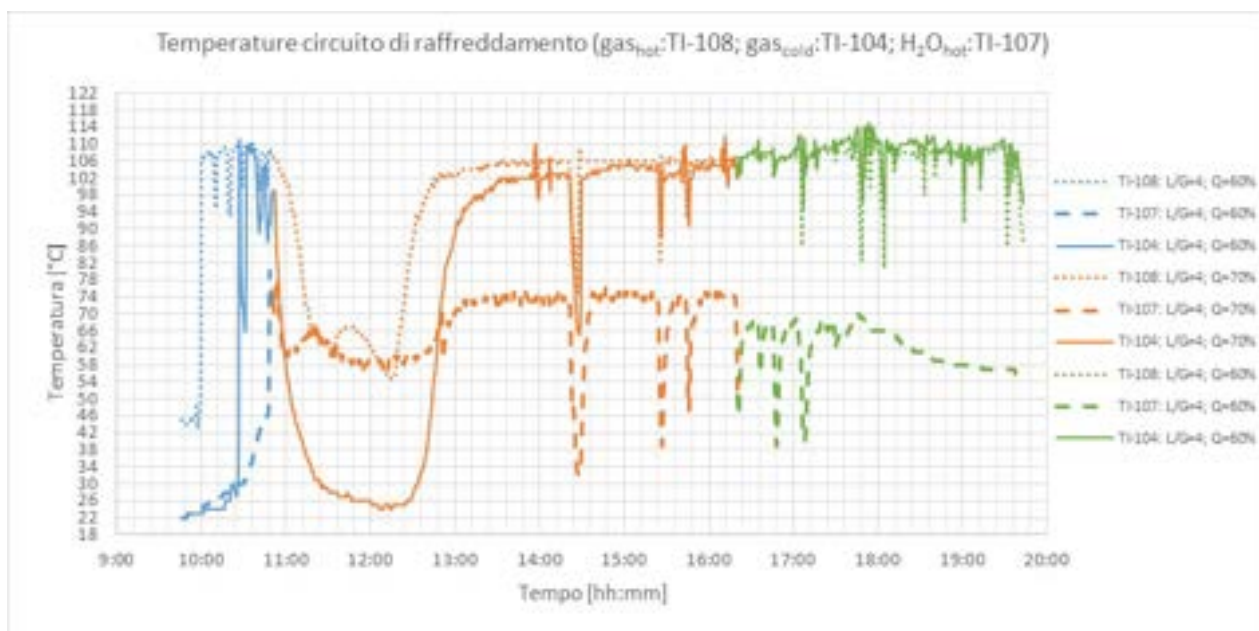


Figura 57. Temperature del circuito di raffreddamento del sistema di rigenerazione (Test del 31/10/2018).

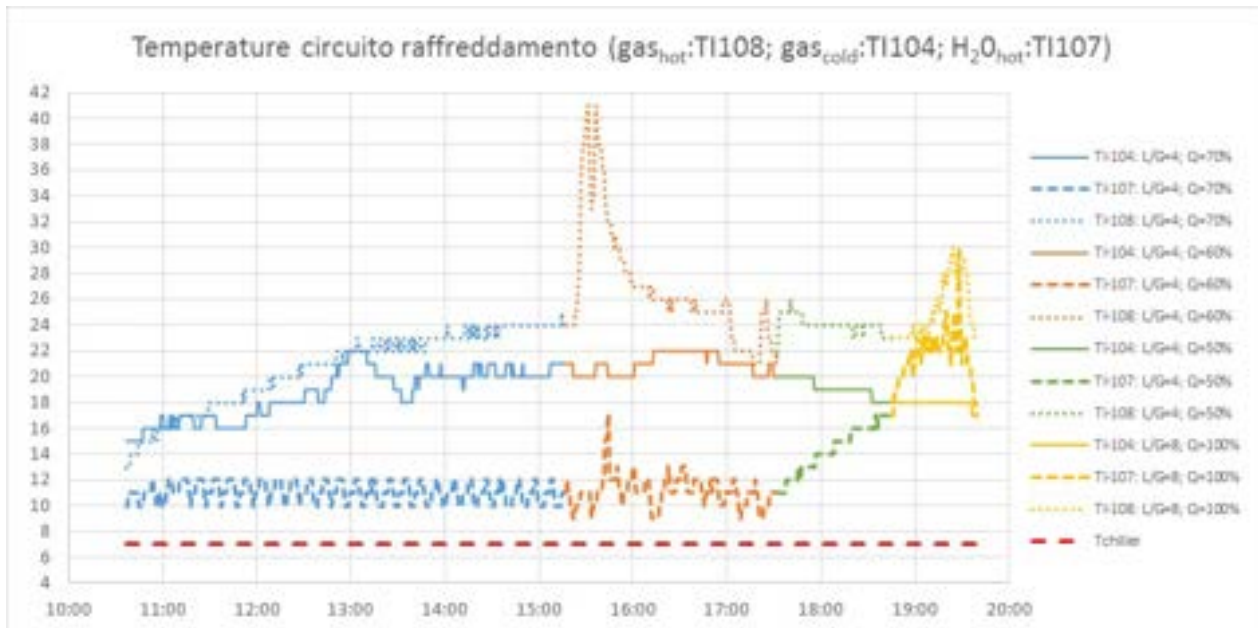


Figura 58. Temperature del circuito di raffreddamento del sistema di rigenerazione (Test del 27/12/2018).

Le variazioni di temperatura del gas in ingresso al misuratore, a seguito della realizzazione della camicia di raffreddamento sul separatore liquido-gas, non sono rilevabili in quanto la termocoppia risulta a monte del dispositivo. Tale variazione risulta invece evidente a seguito dell'implementazione del chiller, quando gli aumenti di temperatura del gas in uscita dalla colonna di rigenerazione sono stati limitati dal sistema di raffreddamento impedendo l'arrivo di gas caldo al misuratore di portata.

In conclusione possiamo affermare che il nuovo mix di composti chimici utilizzato non ha dato le efficienze di assorbimento sperate anche se si è dimostrato molto promettente per i bassi consumi elettrici per la sua rigenerazione. Dal punto di vista della ricerca si potrebbero effettuare nuovi test con differenti corpi di riempimento per eliminare i fenomeni di flooding e le condizioni di equilibrio di temperatura e pressione ottimali per avere un buon assorbimento della CO<sub>2</sub>.

## 7 Riferimenti bibliografici

1. G. Lozza, P. Chiesa (2007). *Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> nelle centrali a combustibili fossili*. *Energia*, vol. 3, 2007, pp. 62-80.
2. A. Kather et al (2008). *Research and development needs for clean coal deployment*,
3. M. Vellini. *La cattura della CO<sub>2</sub>: metodologie di separazione e prestazioni tecnico-economiche*. *Appunti di Sistemi Energetici Avanzati*. IEA Clean Coal Centre, Report CCC/130, January 2008
4. R. M. Davidson (2007). *Post-combustion carbon capture from coal fired plants – solvent scrubbing*. IEA Clean Coal Centre, Report CCC/125, July 2007
5. D. Chinn, D. Eimer, P. Hurst (2004). *CO<sub>2</sub> Capture Project: Post Combustion “Best Integrated Technology” (BIT) Overview*. *Third National Conference on Carbon Capture and Sequestration, Alexandria*.
6. A. Bandyopadhyay, (2014). *Carbon capture and storage CO<sub>2</sub> management technologies*. Toronto: Apple Academic Press.
7. F. Barzagli, S. Lai, F. Mani, P. Stoppioni (2014). *Energy and Fuels*, 28, 5252-5258.
8. F. Barzagli et al. (2013). *Indagini sperimentali sulla cattura di CO<sub>2</sub> con nuovi metodi a basso consumo energetico*. ENEA, Report Ricerca di Sistema Elettrico, Settembre 2013
9. D. Aaron, C. Tsouris (2005). *Separation of CO<sub>2</sub> from flue gas: a review*. *Separation Science and Technologies* 40 (2005) 321-348.
10. F. Ferrara, A. Orsini, G. Calì, A. Pettinau (2009). *Coal gasification in the Sotacarbo coal-to-hydrogen experimental plant*. *Proceedings of the International Conference HYPOTHESIS VIII, Lisboa, Portugal, April 1-3, 2009*.
11. S. Bishnoi, G.T. Rochelle (2002 a). *Absorption of carbon dioxide in aqueous piperazine/methyldiethanolamine*. *A.I.Ch.E. Journal* 48 (2002), 2788-2799.

## 8 Abbreviazioni ed acronimi

- WGS: Water-Gas Shift conversion
- PSA: Pressure Swing Adsorption)
- TSA: Temperature Swing Adsorption
- MEA: Monoetanolammina
- MDEA: Metildietanolammina
- DEA: Dietanolammina
- DGA: 2-(2-Aminoethoxy)ethanol
- EG: Ethylene glycol
- PrOH: 1-Propanol
- EMEA: 2-(Ethylamino)ethanol
- DEGMME: Diethylene glycol monomethyl ether
- DEGMEE: Diethylene glycol monoethyl ether
- CCS: Carbon Capture and Storage
- AMP: 2-ammino-2-metil-1-propanolo