



Ricerca di Sistema elettrico

## Sviluppo di un processo di separazione della CO<sub>2</sub> dal biogas mediante assorbimento con soluzioni amminiche in solvente organico

M. C. Annesini, R. Augelletti, P. De Filippis,  
M. Scarsella, N. Verdone



## SVILUPPO DI UN PROCESSO DI SEPARAZIONE DELLA CO<sub>2</sub> DAL BIOGAS MEDIANTE ASSORBIMENTO CON SOLUZIONI AMMINICHE IN SOLVENTE ORGANICO

M. C. Annesini, R. Augelletti, P. De Filippis, M. Scarsella, N. Verdone (Dipartimento di Ing. Chimica Materiali Ambiente, Università degli Studi di Roma la Sapienza))

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di Energia Elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo di sistemi di upgrading di biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studio di un processo di separazione della CO<sub>2</sub> dal biogas mediante assorbimento con soluzioni amminiche in solvente organico"

Responsabile scientifico ENEA: Giulia Monteleone

Responsabile scientifico Università di Roma La Sapienza: Maria Cristina Annesini

## Indice

SOMMARIO.....	5
1 INTRODUZIONE.....	6
2 PROCESSI DI UPGRADING BASATI SULL'ASSORBIMENTO DELLA CO2 IN SOLUZIONI AMMINICHE.....	7
2.1 ASSORBIMENTO CON SOLUZIONI ACQUOSE DI AMMINE.....	7
2.2 ASSORBIMENTO CON SOLUZIONI DI AMMINE IN SOLVENTI NON ACQUOSE.....	8
3 STUDIO SPERIMENTALE SUL PROCESSO DI ASSORBIMENTO DELLA CO2 IN SOLUZIONI ALCOLICHE DI AMP.....	11
3.1 INTRODUZIONE.....	11
3.2 MATERIALI E METODI.....	11
3.2.1 <i>Materiali</i> .....	11
3.2.2 <i>Set-up sperimentale</i> .....	12
3.2.3 <i>Modalità di esecuzione delle prove</i> .....	12
3.2.4 <i>Valutazione della velocità di assorbimento e del loading</i> .....	12
3.2.5 <i>Quadro delle prove di assorbimento</i> .....	13
3.3 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	14
3.3.1 <i>Comportamento delle soluzioni amminiche in cicli ripetuti di assorbimento e rigenerazione</i> .....	14
3.3.2 <i>Effetto della composizione del solvente</i> .....	17
3.3.3 <i>Effetto della concentrazione di ammina</i> .....	18
3.3.4 <i>Effetto della composizione del gas</i> .....	19
3.3.5 <i>Effetto della temperatura di assorbimento</i> .....	21
3.3.6 <i>Prove di assorbimento con miscela CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub></i> .....	22
3.3.7 <i>Effetto della temperatura di rigenerazione</i> .....	23
3.3.8 <i>Cinetica di assorbimento</i> .....	24
3.3.9 <i>Cinetica di rigenerazione</i> .....	28
4 FATTIBILITÀ TECNICO-ECONOMICA DI UN PROCESSO DI ASSORBIMENTO CON SOLUZIONI NON ACQUOSE DI AMP	30
4.1 DATI DI INPUT E SPECIFICHE DI SEPARAZIONE PER UN PROCESSO DI UPGRADING DEL BIOGAS.....	30
4.2 SIMULAZIONE DEL FUNZIONAMENTO DELLE SINGOLE UNITÀ.....	31
4.2.1 <i>Proprietà chimico-fisiche e modello termodinamico</i> .....	31
4.2.2 <i>Reazioni di assorbimento e rigenerazione</i> .....	31
4.2.3 <i>Unità di assorbimento</i> .....	32
4.2.4 <i>Unità di rigenerazione</i> .....	35
4.2.5 <i>Rigenerazione in una colonna con ribollitore di fondo</i> .....	35
4.2.6 <i>Rigenerazione mediante stripping con aria</i> .....	36
4.3 SCHEMA DEL PROCESSO COMPLETO.....	38
4.4 VALUTAZIONE DEI CONSUMI ENERGETICI.....	40
4.5 ANALISI ECONOMICA.....	41
4.5.1 <i>Valutazione dei costi di capitale</i> .....	41
4.5.2 <i>Valutazione dei costi di esercizio</i> .....	43
4.5.3 <i>Valutazione dei costi di upgrading del biogas</i> .....	43
5 CONCLUSIONI.....	45
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	46
APPENDICE A – ANALISI TERMICA PER LA DETERMINAZIONE DEL CALORE DI ASSORBIMENTO DELLA CO2 SU AMP.....	49
APPENDICE B – CINETICA DI REAZIONE DI ASSORBIMENTO.....	50
APPENDICE C – SOLUBILITÀ DELLA CO2 E DEL METANO IN SOLUZIONI DI GLICOL ETILENICO-N-PROPANOLO.....	51
APPENDICE D – PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE DELL'AMP.....	52



## Sommario

L'assorbimento della CO<sub>2</sub> con soluzione di ammine in solventi organici protici è un processo innovativo per l'upgrading del biogas a biometano. In particolare, sembra molto interessante l'uso di ammine stericamente impedito, come l'2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP) in miscele di glicol etilenico e propanolo.

In questo rapporto si riportano i risultati di una sperimentazione condotta per valutare la capacità di assorbimento della CO<sub>2</sub> nella soluzione amminica nelle diverse condizioni operative, la cinetica di assorbimento e le modalità di un'efficace rigenerazione. I risultati ottenuti hanno indicato che è possibile ottenere loading (moli di CO<sub>2</sub> assorbita/mole di ammina) tra il 50 e l'85%, a seconda della concentrazione di CO<sub>2</sub> nel gas, confermando la tendenza alla formazione di carbonati alchilici, facilmente rigenerabili. Si è evidenziato inoltre che è possibile rigenerare la soluzione amminica mediante stripping con azoto a temperatura di 90°C; a 70° la rigenerazione è ovviamente più lenta, ma comunque efficace.

Sulla base dei risultati ottenuti è stato proposto uno schema di un processo di upgrading basato sull'assorbimento della CO<sub>2</sub> con AMP in soluzioni di glicol etilenico e propanolo, in modo da ottenere un gas con un contenuto di metano superiore al 97%, come richiesto per l'immissione nella rete gas, e un recupero di metano superiore al 97%. Con lo schema proposto si può realizzare l'upgrading con un consumo di energia termica compreso tra 2.5 e 5.7 kJ/Nm<sup>3</sup> di biometano a seconda del contenuto di metano nel biogas, mentre il consumo di energia elettrica è di un ordine di grandezza inferiore. Il costo del processo di upgrading è stato valutato intorno a 0.2 o 0.1 Euro/Nm<sup>3</sup> di biometano, ancora in relazione al contenuto di metano nel biogas alimentato.

Considerato che il processo può essere ampiamente migliorato, sulla base di una più ampia sperimentazione sulla cinetica di assorbimento e rigenerazione e un'ottimizzazione delle condizioni operative, si può concludere che il processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> con ammine in solventi organici protici può costituire una valida alternativa ai processi amminici tradizionali.

## 1 Introduzione

In un contesto di crescente attenzione alle fonti di energia rinnovabili e in cui il biogas da effluenti zootecnici o matrici agricole e agroindustriali è diventato una realtà significativa, acquista sempre maggiore interesse la messa a punto di processi di upgrading affidabili ed economici che consentano di trasformare il biogas in un combustibile assimilabile al gas naturale (biometano), utilizzabile per autotrazione o da immettere nella rete gas. In Europa, parallelamente alla crescita del numero di impianti di produzione di biogas, sta rapidamente crescendo la percentuale di biogas trasformato in biometano; in Italia, la prospettiva dell'upgrading del biogas a biometano per l'immissione in rete appare particolarmente interessante, visto che la rete italiana è tra le più capillari e capienti in Europa.

Le tecnologie di upgrading consolidate si basano sulla rimozione della CO<sub>2</sub> presente nel biogas in percentuale variabile tra il 30 e il 50% per assorbimento con acqua, assorbimento chimico con soluzioni basiche, assorbimento in solventi organici, processi a membrana o pressure swing adsorption. Tutte queste tecnologie soffrono di alcune limitazioni legate alle complessità impiantistiche, i consumi energetici o la difficoltà di applicazione a impianti di piccola potenzialità. In particolare, il processo tradizionale di assorbimento della CO<sub>2</sub> con ammine, spesso utilizzato perché consente di ottenere recuperi praticamente totali di metano, ha una bassa efficienza energetica a causa dell'elevata energia richiesta per la rigenerazione della soluzione amminica; altri problemi derivano dalla limitata stabilità e dalla corrosività delle ammine soprattutto alle alte temperature utilizzate in fase di rigenerazione.

Per superare i limiti di un processo di upgrading del biogas basato sul tradizionale assorbimento della CO<sub>2</sub> con soluzioni acquose di ammine, è stato proposto di sostituire l'acqua con un solvente protico, in modo da poter condurre la rigenerazione del solvente a temperatura più bassa, ridurre i consumi energetici, e limitare i problemi di corrosione. In particolare, nell'ambito delle attività di ricerca dell'Accordo di Programma MSE-ENEA, nell'anno 2013, è stato condotto presso l'Università di Firenze uno studio finalizzato all'individuazione di nuovi sistemi ammina/solvente organico per l'assorbimento della CO<sub>2</sub>; tra i sistemi testati, il più interessante è sembrato il sistema 2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP) in miscela glicol-alcol. Purtroppo, nella letteratura tecnico-scientifica sono disponibili numerose informazioni sull'assorbimento della CO<sub>2</sub> in soluzioni acquose di AMP, mentre i dati relativi all'assorbimento in soluzioni di AMP in solventi organici sono molto più limitate e non sufficienti per lo sviluppo di un processo di upgrading del biogas e la valutazione di una sua fattibilità tecnico-economica.

Per questo, nell'ambito dell'accordo di programma 2014, è stato stipulato un accordo di collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Università di Roma, per svolgere uno studio sperimentale finalizzato ad acquisire le informazioni indispensabili per lo sviluppo di un processo di upgrading e, sulla base dei risultati ottenuti, valutarne la fattibilità tecnico-economica.

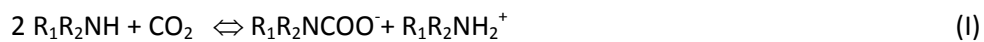
Il rapporto sull'attività svolta è articolato, quindi, in una prima parte in cui sono riportati i risultati della sperimentazione condotta per valutare la capacità di assorbimento della CO<sub>2</sub> nella soluzione amminica nelle diverse condizioni operative, la cinetica di assorbimento e le modalità di un'efficace rigenerazione. Nella seconda parte, sulla base dei risultati ottenuti, viene proposto uno schema quantificato di un processo di upgrading e vengono valutati i consumi energetici e i costi di capitale e di esercizio, con riferimento a un impianto per il trattamento di 500 Nm<sup>3</sup>/h di biogas, considerando che con questa portata e una frazione di CO<sub>2</sub> tra il 55 e il 60% si possa alimentare un motore da 1 MW<sub>el</sub>.

## 2 Processi di upgrading basati sull'assorbimento della CO<sub>2</sub> in soluzioni amminiche

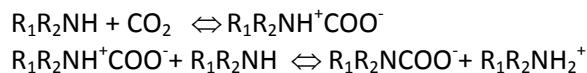
### 2.1 Assorbimento con soluzioni acquose di ammine

L'assorbimento con soluzioni acquose di ammine è uno dei processi più utilizzati per la rimozione della CO<sub>2</sub> dalle correnti gassose e, in particolare, per l'upgrading del biogas. Le soluzioni amminiche reagiscono con la CO<sub>2</sub> con due meccanismi diversi:

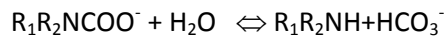
- le ammine primarie e secondarie reagiscono con la CO<sub>2</sub> dando luogo alla formazione di carbammati:



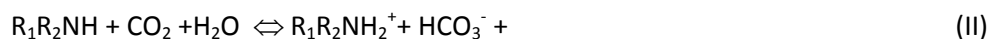
con un meccanismo che vede prima la formazione di uno zwitterione e quindi la sua deprotonazione ad opera di una seconda molecola di ammina:



Lo ione carbammato può, a sua volta, subire una parziale idrolisi con la formazione di bicarbonato

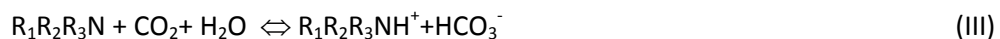


Pertanto, accanto alla reazione (I) si può considerare la reazione complessiva



In funzione della stabilità del carbammato, il loading teorico può quindi variare tra di 0.5 e 1, in relazione al rapporto tra carbammati e bicarbonati.

- le ammine terziarie, che non hanno un protone libero, non possono dar luogo alla formazione di carbammati ma danno, comunque, una reazione basica e legano quindi gli ioni bicarbonato



In questo caso il loading stechiometrico è di 1 mole di CO<sub>2</sub> per mole di ammina, ma la reazione è molto più lenta.

In ogni caso, per riutilizzare la soluzione amminica utilizzata per l'assorbimento è necessario prevedere una fase di rigenerazione che viene realizzata mediante stripping con vapore, a temperatura elevata (intorno a 120-130°C), il che rende il processo energeticamente oneroso.

Vengono utilizzate normalmente soluzioni di monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e dimetiletanolamina (DMEA):

- la MEA è molto economica, ha una elevata velocità di assorbimento, ma presenta problemi di tossicità, corrosività e formazione di schiume; il consumo energetico per la rigenerazione è molto elevato;
- la DEA ha il vantaggio di essere meno corrosiva;

- la MDEA è ammina terziaria e quindi ha una maggiore capacità di carico e una maggiore rigenerabilità, ma ha una bassa cinetica di assorbimento della CO<sub>2</sub>.
- Inoltre sono state testate e applicate in processi industriali soluzioni di diverse ammine, contenenti anche additivi p.e. per ridurre la corrosione.

Recentemente, è stato evidenziato che, mentre con le ammine tradizionalmente usate come la MEA o la DEA la velocità di assorbimento della CO<sub>2</sub> si riduce drasticamente quando il loading si avvicina a 0.5 moli di CO<sub>2</sub>/mole di ammina, con le ammine stericamente ingombrate - come le ammine in cui l'azoto di un gruppo amminico primario è legato a un atomo di carbonio terziario - si hanno velocità di assorbimento elevate anche quando il loading è elevato; di conseguenza, con queste ammine si raggiungono loading maggiori, almeno nel trattamento di gas ad alta percentuale di CO<sub>2</sub>. Questo comportamento delle ammine stericamente ingombrate è stato attribuito alla relativa instabilità dei corrispondenti carbammati, che favorirebbe la formazione di bicarbonati [1].

Il vantaggio principale offerto da in processo di assorbimento con ammine in acqua è dovuto all'elevatissima selettività che consente di ottenere purezze del biogas anche superiori al 99%, con un recupero di metano superiore al 99.9%.

Per contro, i limiti principali del processo sono:

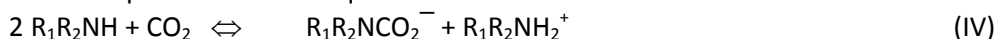
- la limitata tolleranza ad altri gas acidi, che vengono assorbiti insieme alla CO<sub>2</sub>;
- l'ossidabilità dell'ammina durante la rigenerazione, che rende necessario provvedere ad elevati make-up di ammina [2,3]
- la corrosività delle soluzioni acquose di ammina, che impone una limitazione alla concentrazione massima di ammina nella soluzione assorbente (30-40% in peso); ne deriva una limitata capacità assorbente (generalmente 10% in peso di CO<sub>2</sub>), con evidenti ripercussioni sui costi di impianto e di esercizio. L'uso di inibitori di corrosione può mitigare questo problema
- soprattutto bassa efficienza energetica a causa delle elevate energie necessarie per la rigenerazione [4-6]. Allo stato attuale, il processo richiede energie di rigenerazione comprese tra i 3.7 e i 4.2 GJ/t [7-8], anche se diversi studi indicano che un'attenta ottimizzazione del processo e l'introduzione degli opportuni sistemi di recupero termico possono portare a significativi miglioramenti dell'efficienza energetica del processo riducendo il consumo a meno di 3 GJ/t [4,9].

## 2.2 Assorbimento con soluzioni di ammine in solventi non acquose

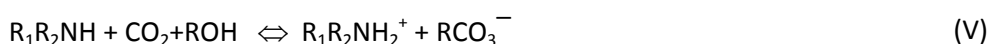
Un'alternativa molto promettente sia per ridurre i consumi energetici del processo, sia per ridurre il make-up di ammina dovuto alla sua degradazione durante la rigenerazione è la sostituzione dell'acqua con alcoli [10,11].

L'assorbimento di CO<sub>2</sub> da parte di soluzioni di alcanolammine in alcoli implica una serie di reazioni di equilibrio simili alle reazioni (I), (II) e (III) precedentemente descritte in acqua:

- per le ammine primarie e secondarie, le reazioni di formazione dei carbammati, secondo lo stesso schema descritto per le soluzioni acquose



e degli alchilcarbonati (invece dei bicarbonati):



- per le ammine terziarie, le formazione di alchilcarbonati:



L'uso di un solvente organico protico dovrebbe permettere di superare i limiti del processo di assorbimento con ammine in acqua, soprattutto in base alla possibilità di operare il desorbimento della CO<sub>2</sub> a temperatura più bassa: in questo modo si può ridurre la perdita di ammina per evaporazione e degradazione, la corrosione degli impianti e il consumo di energia per la rigenerazione. Studi recenti [12] indicano che operando con una soluzione MEA/metanolo si possono ridurre consumi energetici del 24% rispetto ai consumi di un processo tradizionale MEA/H<sub>2</sub>O (vedi Tabella 1) .

**Tabella 1 Confronto tra processo MEA/MeOH e un processo MEA/H<sub>2</sub>O per la rimozione della CO<sub>2</sub> da correnti gassose [13]**

Processo	T <sub>abs</sub> (K)	T <sub>des</sub> (K)	Consumo di energia (GJ/t)	Capacità di assorbimento	Efficienza di assorbimento (%)	Efficienza di desorbimento (%)
MEA/MeOH	313	333 - 363	2.2 - 2.8	0.4	92.5	90 - 98
MEA/H <sub>2</sub> O	303-313	381 - 398	3.0 – 4.3	0.39-055	~90	>90

Numerosi studi sull'assorbimento della CO<sub>2</sub> in soluzioni di ammine in solventi organici protici sono stati condotti dal gruppo di ricerca dell'Università di Firenze [14-16]. In particolare, nell'ambito delle attività di ricerca dell'Accordo di Programma MSE-ENEA, nell'anno 2013 è stata condotta uno studio finalizzato all'individuazione di nuovi sistemi ammina/solvente organico per l'assorbimento della CO<sub>2</sub>, nell'ottica di un processo di upgrading del biogas a biometano [18-19]. In questo lavoro sono state effettuate prove di assorbimento e desorbimento (a 90°-95°C) sia in batch che in continuo. Sono state testate diverse ammine primarie (2-amminoetanolo (MEA), 2-(2-amminoetossi)etanolo (DGA), 2-amminopropanolo (AM2P), 2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP)), secondarie (2,2'-dietanolimina (DEA), 2-metilamminoetanolo (MMEA), 2-(*t*-butilammino)etanolo (TBMEA), 2-(*i*-propilammino)etanolo (IPMEA)) e terziarie ( N-metil-2-2'-dietanolimina (MDEA)) e loro miscele; come solventi, sono stati presi in esame miscele di glicol etilenico (G) e propanolo (P) e l'etere mono metilico del glicole dietilenico (DEGMM).

Prove di assorbimento in batch hanno indicato che l'efficienza di assorbimento decresce nell'ordine seguente:

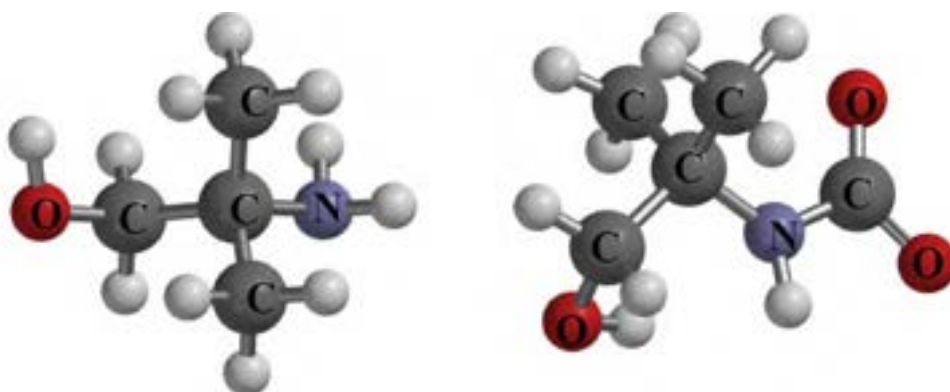
- 1) AMP > IPMEA > TBMEA > MDEA
- 2) AMP/IPMEA ≥ AMP/TBMEA > AMP/MDEA
- 3) mix ammine > ammine singole (con l'eccezione di AMP)
- 4) EG/PrOH > DEGMM

Mediante analisi degli spettri NMR di <sup>13</sup>C sono state identificate le specie ottenute dalle reazioni delle ammine con la CO<sub>2</sub> . In particolare si è evidenziato che:

- La CO<sub>2</sub> è catturata dalle ammine primarie "non ingombrate" MEA, DGA, AM2P e secondarie DEA e MMEA in DEGMM e G/P esclusivamente sotto forma dei carbammati (reazione V) corrispondenti e non si evidenziano segnali attribuibili alla presenza di carbonati (reazione VI) di EG e di PrOH
- L'assorbimento di CO<sub>2</sub> con le ammine "ingombrate" AMP, IPMEA e TBMEA in DEGMM, produce i carbammati corrispondenti che si separano dalla soluzione allo stato solido. Il desorbimento a 90 °C decompone il carbammato solido liberando CO<sub>2</sub> e rigenerando l'ammina.
- L'assorbimento di CO<sub>2</sub> con le medesime ammine "ingombrate" in G-P è il risultato della competizione fra la stabilità relativa dei carbonati dei due alcol e dei carbammati delle ammine. Nelle soluzioni carbonatate di AMP, TBMEA, AMP/TBMEA e AMP/MDEA il segnale più intenso è quello del monocarbonato del glicol, mentre i segnali del carbonato del propanolo e del carbammato di AMP sono molto meno intensi. La concentrazione di tutte queste specie diminuisce di tanto nel desorbimento da non essere più valutabile dagli spettri NMR di <sup>13</sup>C.

La cattura di CO<sub>2</sub> in DEGMME, con precipitazione dei carbammati delle ammine e loro rigenerazione in fase solida, potrebbe potenzialmente rappresentare un vantaggio energetico, evitando di dover riscaldare, durante la rigenerazione, l'intero sistema ammina/alcool alla temperatura di decomposizione del carbammato. E' evidente, tuttavia, che sarebbe necessario sviluppare un processo completamente diverso dai processi di assorbimento tradizionali.

In questo lavoro, limitandosi a considerare i processi in fase omogenea e sfruttando quindi le conoscenze tecnologiche dei processi amminici convenzionali, si è individuato come sistema più interessante per lo sviluppo di un processo di upgrading il sistema AMP / miscela glicol-alcol. E' da notare che questa ammina stericamente ingombrata (vedi Figura 1) ha anche una buona stabilità termica e alla degradazione ossidativa [19-20].



**Figura 1** Struttura della 2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP) e del suo carbammato

In letteratura sono disponibili numerose informazioni sull'assorbimento della CO<sub>2</sub> in soluzioni acquose di AMP [21-26] mentre i dati sulla solubilità e la cinetica di assorbimento in soluzioni di AMP in solventi organici sono molto più limitate [27] e non sufficienti per lo sviluppo di un processo di upgrading del biogas e la valutazione di una sua fattibilità tecnico-economica.

Per questo, nell'ambito dell'accordo di programma 2014, è stata intrapresa un'attività sperimentale per determinare il loading ottenibile nelle diverse condizioni operative, le modalità di un'efficace rigenerazione e la cinetica di assorbimento della CO<sub>2</sub> e acquisire quindi le informazioni necessarie per un dimensionamento, di larga massima, di un processo di upgrading, la valutazione dei consumi energetici e dei costi.

## 3 Studio sperimentale sul processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> in soluzioni alcoliche di AMP

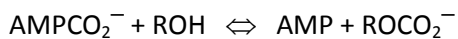
### 3.1 Introduzione

Tra tali ammine, largamente studiate per l'assorbimento della CO<sub>2</sub>, l'AMP appare particolarmente interessante alla luce delle seguenti caratteristiche:

- Nella reazione con la CO<sub>2</sub> in appropriato solvente organico l'AMP forma carbammati poco stabili termicamente. La scarsa stabilità termica del carbammato dell'AMP permette di operare a temperature relativamente basse nella fase di desorbimento della CO<sub>2</sub> e rigenerazione della soluzione assorbente.
- L'AMP presenta una buona stabilità termica e alla degradazione ossidativa [19,20]

Volendo studiare un processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> in soluzioni di AMP in solventi organici, alla luce anche di quanto precedentemente ottenuto dal gruppo di ricerca dell'università di Firenze [18], si è scelto di utilizzare come solventi miscele di glicol etilenico (G) e alcol propilico (P) o alcol isopropilico (IP); le miscele di questi solventi presentano:

- bassa volatilità;
- limitata viscosità;
- bassa capacità termica;
- alta temperatura di ebollizione;
- elevata capacità di solubilizzare l'AMP e il suo carbammato;
- capacità di formare carbonati alchilici secondo la generica reazione:



Questa reazione appare importante in quanto contribuisce sostanzialmente alla capacità assorbente della soluzione. In fase di desorbimento della CO<sub>2</sub>, inoltre, la formazione di carbonati alchilici non sembra influire negativamente sulla efficienza del processo in quanto la loro decomposizione termica è veloce alle temperature usualmente impiegate.

Nel corso della sperimentazione, si è verificato che il carbammato dell'AMP è troppo poco solubile negli alcoli propilici per poter utilizzare questi solventi puri. Il glicol etilenico, al contrario, pur assicurando la solubilità dei carbammati dell'AMP presenta una viscosità troppo elevata. Si è quindi optato per una miscela dei due solventi.

L'attività sperimentale è stata svolta allo scopo di determinare il comportamento del sistema in cicli ripetuti di assorbimento e rigenerazione, il loading (moli di CO<sub>2</sub> assorbita/ mole di ammina) che si riesce a realizzare nelle diverse condizioni adottate e di seguito descritte, la cinetica di assorbimento e di rigenerazione.

### 3.2 Materiali e Metodi

#### 3.2.1 Materiali

Tutte le prove di assorbimento/desorbimento sono state effettuate utilizzando AMP ≥ 95% (Sigma-Aldrich), alcol propilico e isopropilico ≥ 99.5% (Sigma-Aldrich e Fluka, rispettivamente), glicol etilenico di grado tecnico (Carlo Erba). Si è ritenuto opportuno effettuare le prove con glicol non anidro (contenuto di acqua: > 2 %) in modo da determinare il comportamento del sistema in condizioni simili a quelle in cui dovrebbe

operare un eventuale processo industriale. Sono stati inoltre utilizzati CO<sub>2</sub> (99.99 %), N<sub>2</sub> (99.999 %) e CH<sub>4</sub> (>99.999 %) (SIAD)

### 3.2.2 Set-up sperimentale

Le prove di assorbimento/desorbimento sono state condotte in un apparato sperimentale costituito da un cilindro di vetro della capacità di 100 mL dotato di diffusore in vetro sinterizzato, agitazione magnetica e termostatazione mediante bagno ad acqua.

Un sistema di miscelazione di gas, controllato da un PLC, permette di regolare la composizione percentuale volumica della corrente gassosa (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> in assorbimento; N<sub>2</sub> in desorbimento) e la sua portata. I gas in uscita dall'assorbitore/desorbitore sono inviati a un analizzatore IR di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (ABB, AO2020 continuous gas analyzer) dopo raffreddamento e condensazione delle tracce di solvente trascinate.

Il sistema è dotato di una serie di by-pass che permettono di fluxare la camera di assorbimento/desorbimento e le linee prima di ogni prova. In Figura 2 è riportato lo schema del sistema adottato.

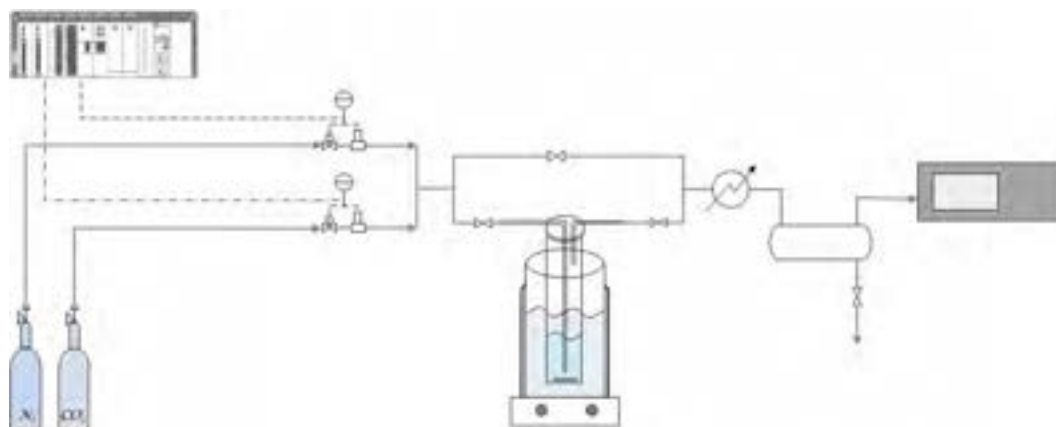


Figura 2 Schema del set-up sperimentale

### 3.2.3 Modalità di esecuzione delle prove

Le prove sono state condotte con una portata di gas totale pari a 0.35 L/min (assorbimento) o 0.25 L/min (rigenerazione). Una volta fissati i parametri della prova e termostatato il sistema, è stato avviato l'assorbimento utilizzando una miscela CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (o CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) a composizione percentuale volumica definita. Ciascuna prova di assorbimento è stata condotta fino a esaurimento della capacità assorbente della soluzione, tranne in alcune prove condotte fino a sfruttamento parziale di tale capacità assorbente. Una volta completata la fase di assorbimento, la soluzione assorbente è stata rigenerata mediante desorbimento della CO<sub>2</sub> alla temperatura prescelta in flusso di azoto (portata pari a 0.25 L/min) e sottoposta quindi a un successivo ciclo di assorbimento/desorbimento. Per ogni test effettuato sono stati eseguiti un numero minimo di 3 cicli di assorbimento/desorbimento, registrando i dati di concentrazione di CO<sub>2</sub> negli effluenti dall'assorbitore/desorbitore in funzione del tempo.

### 3.2.4 Valutazione della velocità di assorbimento e del loading

I risultati ottenuti consentono di determinare direttamente il valore istantaneo della velocità di assorbimento (portata di CO<sub>2</sub> assorbita)

$$r_{ass} = \frac{G_s}{V} (Y_F - Y) \quad (1)$$

dove

$G_s$  portata molare di azoto (moli/s)

$Y_F$  rapporto molare CO<sub>2</sub>/azoto nella corrente di alimentazione definito in funzione della frazione molare di CO<sub>2</sub>,  $y_F$ , come

$$Y_F = \frac{y_F}{1 - y_F} \quad (2)$$

$Y$  rapporto molare CO<sub>2</sub>/azoto nella corrente uscente, definita analogamente a  $Y_F$

$V$  volume della soluzione assorbente (L)

Parallelamente, è possibile valutare il loading ottenibile in diversi cicli di assorbimento/rigenerazione, in base alla

$$L = \frac{G_s \int_0^{t_p} (Y_F - Y) dt}{V c_{AMP}} \quad (3)$$

dove

$t_p$  durata della prova, condotta, se non specificato, fino a esaurimento della capacità della soluzione.

$c_{AMP}$  concentrazione molare della ammina nella soluzione assorbente.

### 3.2.5 Quadro delle prove di assorbimento

Per analizzare il comportamento sono state effettuate prove sperimentali con il set-up descritto precedentemente, sottoponendo la soluzione amminica a cicli successivi di assorbimento di CO<sub>2</sub> e rigenerazione ad alta temperatura in corrente di azoto. In tutte le prove sono stati effettuati almeno tre cicli di assorbimento e rigenerazione.

Le prove di assorbimento/desorbimento sono state eseguite variando i seguenti parametri

- Concentrazione dell'AMP: 1,7 M; 2,3 M.
- Composizione della miscela solvente: n-propanolo (P), i-propanolo (IP), glicol etilenico (GE); GE/P = 1; GE/IP = 1; GE/P = 0.5; GE/IP = 0.5.

**Tabella 2 - Quadro delle prove di assorbimento e rigenerazione**

Solventi	% vol	AMP, M	T ass	T rig	CO <sub>2</sub> /N2			CO <sub>2</sub> /CH4
					30 % CO <sub>2</sub>	50% CO <sub>2</sub>	70% CO <sub>2</sub>	30% CO <sub>2</sub>
G/IP	1:1	1.7	25	90	✓ (+)	✓	✓	
				35	90	✓		
		2.3	25	90	✓			
	1:2	1.7	25	90	✓			
G/P	1:1	1.7	25	90	✓ (*,+)	✓	✓	✓
				80	✓			
				75	✓			
		35	90	✓				
		2.3	25	90	✓			

(\*) Anche con gas saturo di umidità

(+) Anche a basso loading

- Percentuale di CO<sub>2</sub> nella corrente gassosa: in N<sub>2</sub> con CO<sub>2</sub> 30%; 50%; 70%, in CH<sub>4</sub> con CO<sub>2</sub> 30%
- Temperatura di assorbimento: 25 °C; 35 °C.
- Temperatura di desorbimento: 90 °C; 80 °C; 70 °C.
- Tempo: fino a esaurimento della capacità assorbente; fino a raggiungimento di loading predefinito.
- umidità del gas: secco e saturo a 25°C

Un quadro più dettagliato delle prove effettuate è riportato nella Tabella 2.

### 3.3 Risultati e discussione

#### 3.3.1 Comportamento delle soluzioni amminiche in cicli ripetuti di assorbimento e rigenerazione

Allo scopo di valutare comparativamente il comportamento qualitativo delle soluzioni assorbenti al variare della miscela solvente utilizzata, sono state effettuate prove di assorbimento nelle seguenti condizioni:

- Concentrazione dell'AMP: 1,7 M.
- Composizione della miscela solvente: H<sub>2</sub>O; P; IP; G/P = 1; G/IP = 1; G/IP = 0.5.
- Percentuale di CO<sub>2</sub> nella corrente gassosa: 30%.
- Temperatura di assorbimento: 25 °C.
- Temperatura di desorbimento: 90 °C.
- Numero cicli assorbimento/desorbimento: ≥3.

Tutte le prove di assorbimento effettuate utilizzando miscele glicol/alcol presentano un andamento analogo, evidenziando un'importante perdita di capacità assorbente tra il primo run e i run successivi. A titolo di esempio, in Figura 3, è riportato l'andamento dell'assorbimento della CO<sub>2</sub> ( $X_{CO_2}$ : frazione volumetrica di CO<sub>2</sub> in uscita dall'assorbitore rispetto alla frazione volumetrica iniziale di CO<sub>2</sub>), nel primo ciclo e nei cicli successivi per le miscele solvente glicol etilenico (G):isopropanolo (IP) = 1:1 e glicol etilenico:n-propanolo(P) = 1:1.

Il differente comportamento osservato nel primo run può essere attribuito alla formazione di bicarbonati in solventi non anidri; una indicazione in questo senso si ha confrontando l'andamento ottenuto nel primo run con quello ottenuto nell'assorbimento di CO<sub>2</sub> in soluzione acquosa di AMP operato nelle medesime condizioni sperimentali e riportato in Figura 4. La chiara similitudine tra le curve confrontate fa supporre che nel primo run in solventi organici non anidri prevalga la formazione dei bicarbonati su quella, cineticamente più lenta, degli alchilcarbonati.

Nell'ipotesi della formazione di bicarbonati a causa della presenza dell'acqua, l'andamento differente e abbastanza omogeneo dei run successivi al primo può essere imputabile alle seguenti cause:

- La temperatura di desorbimento adottata non risulta sufficientemente elevata da assicurare la completa decomposizione dei bicarbonati, che quindi sottraggono l'acqua dall'ambiente di reazione.
- L'acqua liberata durante il desorbimento per decomposizione dei bicarbonati viene trascinata insieme a parte dell'alcol dal gas in uscita.

In tal modo, dal secondo run in poi, l'andamento osservato nelle curve di assorbimento sarebbe imputabile alla prevalente formazione degli alchilcarbonati.

A conferma di tali ipotesi, infine, si nota che operando nelle medesime condizioni sperimentali, ma trattando gas saturo di acqua, si osserva una minore differenza tra gli andamenti delle curve di assorbimento nel primo run e nei run successivi (vedi Figura 5). In questo caso la presenza di vapor d'acqua nel gas, infatti, permetterebbe in ogni run la formazione di bicarbonati.

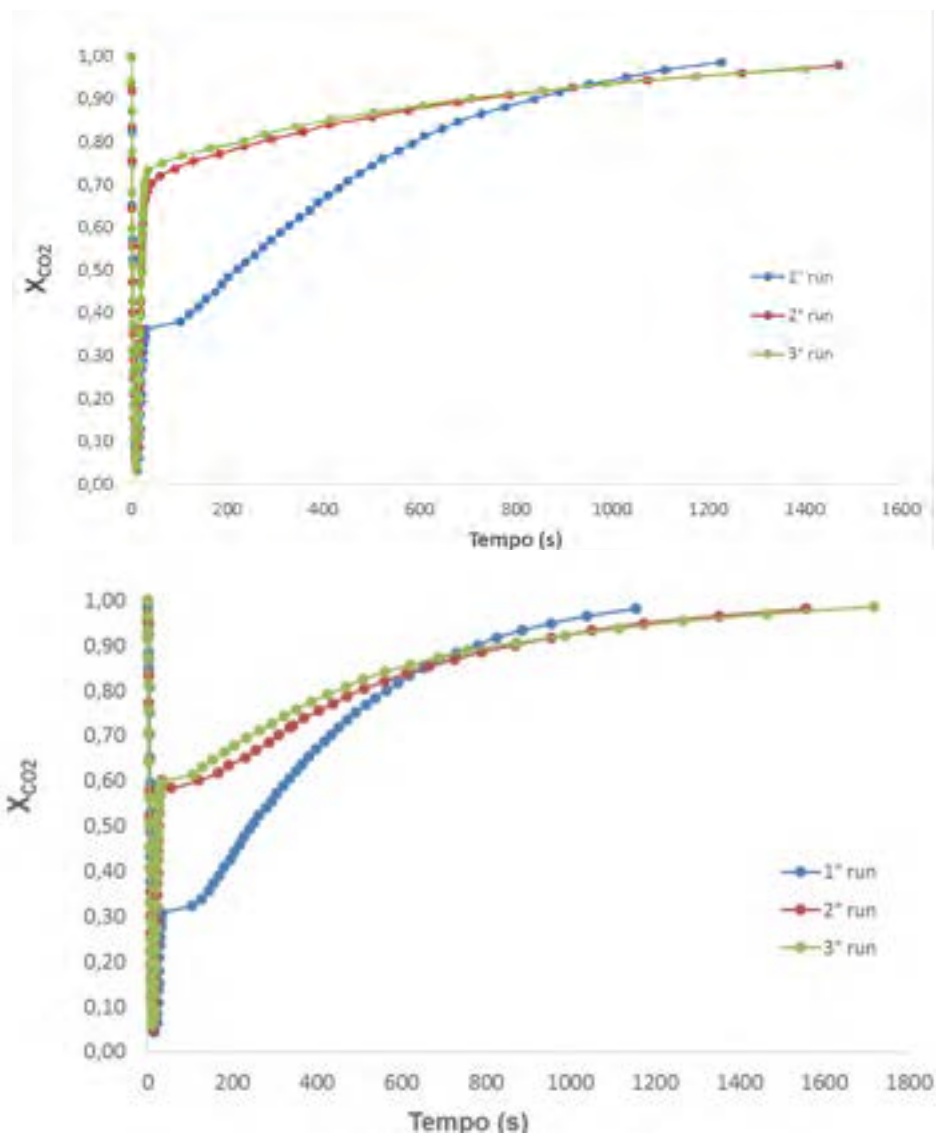


Figura 3 Andamento dell'assorbimento della CO<sub>2</sub> in run successivi. Solvente G/IP=1:1 (in alto) e G/nP=1:1 (in basso).

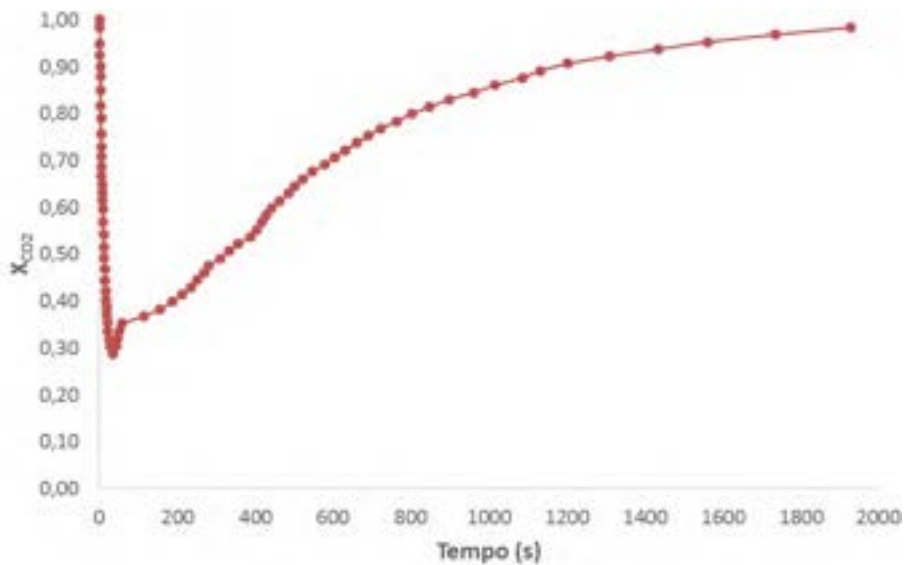


Figura 4 Andamento dell'assorbimento della CO<sub>2</sub>. Solvente: H2O

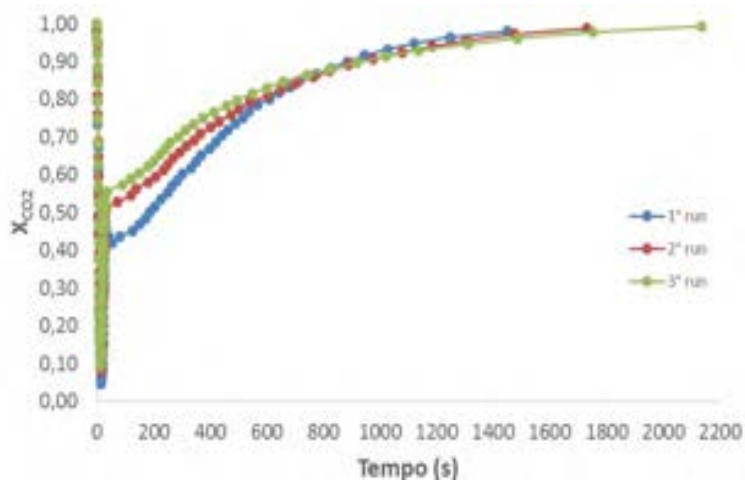
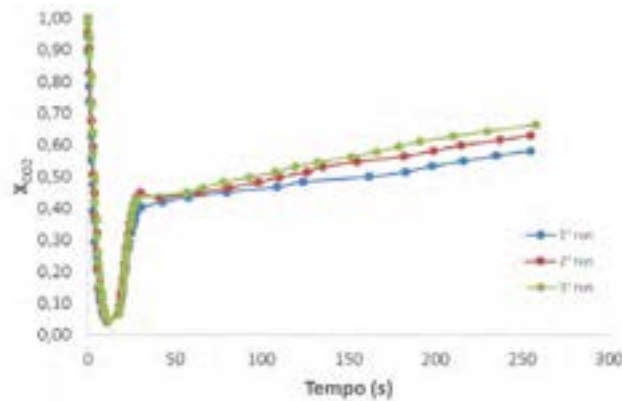


Figura 5 Andamento dell'assorbimento della CO<sub>2</sub> da gas saturo di H2O in run successivi. Solvente: G/P 1:1

Altro aspetto da considerare è che la rilevante presenza di acqua nella soluzione sottoposta al primo assorbimento determina una sua minore viscosità rispetto alle soluzioni rigenerate, sottoposte ai run di assorbimento successivi; questo influisce sulla velocità di trasferimento di massa e quindi potrebbe aver un'influenza sulla cinetica globale del processo di assorbimento.

Si nota infine come operando nelle medesime condizioni sperimentali ma con un basso loading (cioè arrestando l'assorbimento prima della saturazione della soluzione di ammina), l'andamento delle curve di assorbimento, riportato in Figura 6 appaia ancora una volta più omogeneo.



**Figura 6 Andamento dell'assorbimento della CO<sub>2</sub> in run successivi a basso loading. Solvente: G/P 1:1**

Alla luce degli andamenti sperimentali e delle ipotesi riportate, nei paragrafi successivi l'effetto dei singoli parametri sulle prestazioni delle soluzioni assorbenti in termini di loading e cinetica di assorbimento verrà analizzato considerando soltanto i run successivi al primo. I risultati ottenuti nei run successivi al primo, infatti, sono più indicativi di quanto si osserva in un impianto industriale in cui la soluzione amminica è sottoposta a cicli continui di assorbimento e rigenerazione.

### 3.3.2 Effetto della composizione del solvente

Prove preliminari effettuate utilizzando, come solventi, gli alcol propilici puri (P e IP) hanno portato ad escludere la possibilità di usare alcol puri perché, in entrambi i casi, si è constatata la precipitazione del carbammato durante l'assorbimento. Nell'Appendice A, la formazione del carbammato è stata studiata anche all'analisi termica, facendo assorbire direttamente la CO<sub>2</sub> sull'ammina.

A valle di queste prove, si è limitata l'indagine sull'effetto della composizione del solvente a soluzioni glicol etilenico/i-propanolo (G/IP) e glicol etilenico / n-propanolo (G/P). In particolare, L'effetto della composizione della miscela solvente sul loading e sulle velocità di assorbimento della CO<sub>2</sub> è stato valutato nelle seguenti condizioni operative:

- Concentrazione dell'AMP: 1,7 M.
- Percentuale di CO<sub>2</sub> nella corrente gassosa: 30%.
- Temperatura di assorbimento: 25 °C.
- Temperatura di desorbimento: 90 °C.
- Numero cicli assorbimento/desorbimento: ≥3

utilizzando le miscele G/P = 1; G/IP = 1; G/IP = 0.5.

I dati sperimentali ottenuti sono stati inizialmente analizzati per determinare il loading massimo e la velocità di assorbimento della CO<sub>2</sub>; per quest'ultima si è fatto riferimento al valore misurato dopo 120 s (quando si è esaurito il picco iniziale derivante dallo spostamento del gas inerte flussato all'interno del circuito prima dell'inizio della prova) e quando si raggiunge il 50% del loading massimo

Nella Figura 7 è riportato l'effetto della composizione del solvente sul loading, mentre nella Figura 8 è riportato l'effetto sulla velocità di assorbimento a 120 s e al 50% del loading. Si evidenziano le migliori prestazioni ottenute con le miscele di glicol – n-propanolo, sia in termini di loading che in termini di velocità di assorbimento.

Si osserva che, anche nelle condizioni di loading più basso, la concentrazione di CO<sub>2</sub> in soluzione risulta essere di un ordine di grandezza superiore alla concentrazione di CO<sub>2</sub> fisicamente assorbita nella miscela di solventi.

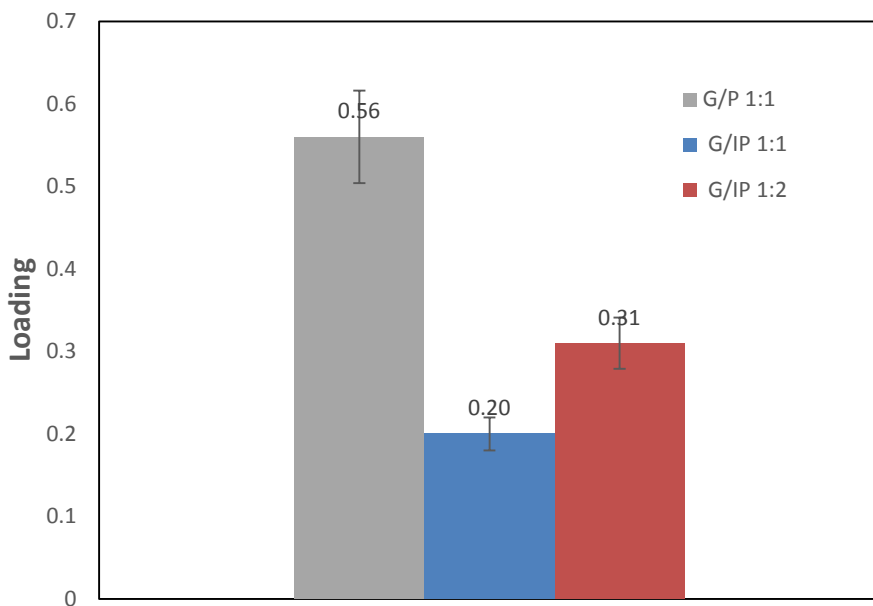


Figura 7 Effetto della composizione della miscela solvente sul loading

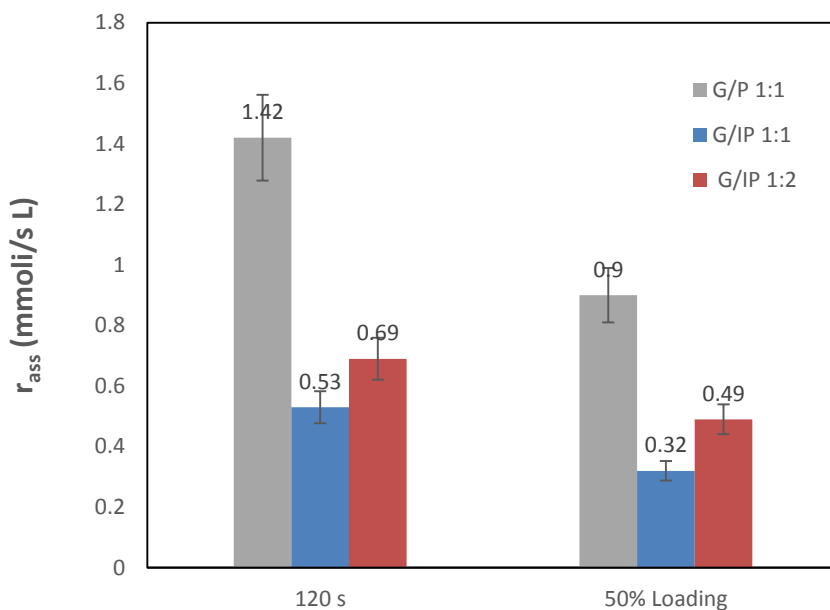


Figura 8 Effetto della composizione della miscela solvente sulle velocità di assorbimento a 120 s e al 50% del loading massimo

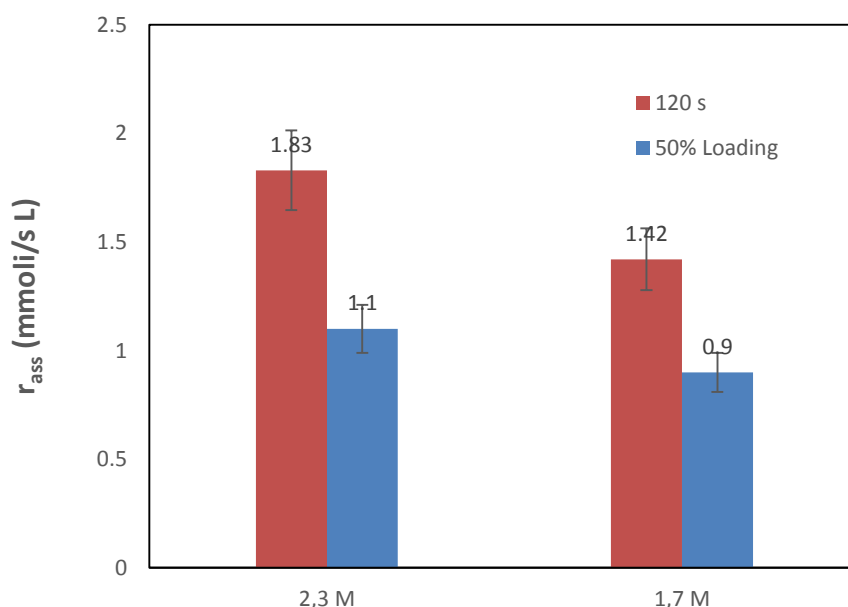
### 3.3.3 Effetto della concentrazione di ammina

L'effetto della concentrazione di AMP nella miscela solvente sul loading e sulle velocità di assorbimento della CO<sub>2</sub> è stato valutato nelle seguenti condizioni operative:

- Composizione della miscela solvente: G/P = 1.

- Percentuale di CO<sub>2</sub> nella corrente gassosa: 30%.
- Temperatura di assorbimento: 25 °C.
- Temperatura di desorbimento: 90 °C.
- Numero cicli assorbimento/desorbimento: ≥3.

Le prove di assorbimento sono state eseguite utilizzando soluzioni di AMP 1,7 M e 2,3 M. Con le due concentrazioni di ammina testate è stato ottenuto lo stesso loading (56%), mentre si evidenzia un significativo aumento della velocità di assorbimento all'aumentare della concentrazione di ammina (vedi Figura 9). E' tuttavia da notare che, all'aumentare della concentrazione di ammina aumenta anche la viscosità della soluzione ricca di carbammati e alchilcarbonati ottenuta al termine dell'assorbimento; questo problema, associato al fatto che, se il sistema non è termostato, utilizzando soluzioni più concentrate si hanno maggiori aumenti di temperatura durante l'assorbimento della CO<sub>2</sub>, fa ipotizzare che non sia conveniente utilizzare, in un impianto industriale, concentrazioni di ammina più elevate.



**Figura 9 Effetto della concentrazione dell'AMP sulle velocità di assorbimento a 120 s e al 50% del loading massimo**

### 3.3.4 Effetto della composizione del gas

L'effetto della composizione del gas sul loading e sulle velocità di assorbimento della CO<sub>2</sub> è stato valutato nelle seguenti condizioni operative:

- Concentrazione dell'AMP: 1,7 M.
- Composizione della miscela solvente: G/P = 1; G/IP = 1.
- Temperatura di assorbimento: 25 °C.
- Temperatura di desorbimento: 90 °C.
- Numero cicli assorbimento/desorbimento: ≥3.

Le prove di assorbimento sono state eseguite utilizzando correnti gassose costituite da CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> con percentuali volumiche di CO<sub>2</sub> pari a 30%, 50% e 70%.I risultati ottenuti per diversi valori della concentrazione di CO<sub>2</sub> nel gas sono riportati nelle Figure 10 e 11.

A tutte le concentrazioni di CO<sub>2</sub> testate, si notano le migliori prestazioni, sia in termini di loading che di velocità di assorbimento, delle soluzioni glicol etilenico/ n-propanolo. Con queste miscele si ottengono valori del loading superiori al 50%, valori che indicano la formazione di carbonati alchilici; si nota inoltre un andamento a saturazione del loading che passa dal 56% con un gas al 30% di CO<sub>2</sub> a valori poco superiori all'80% con gas al 50 e al 70% di CO<sub>2</sub>.

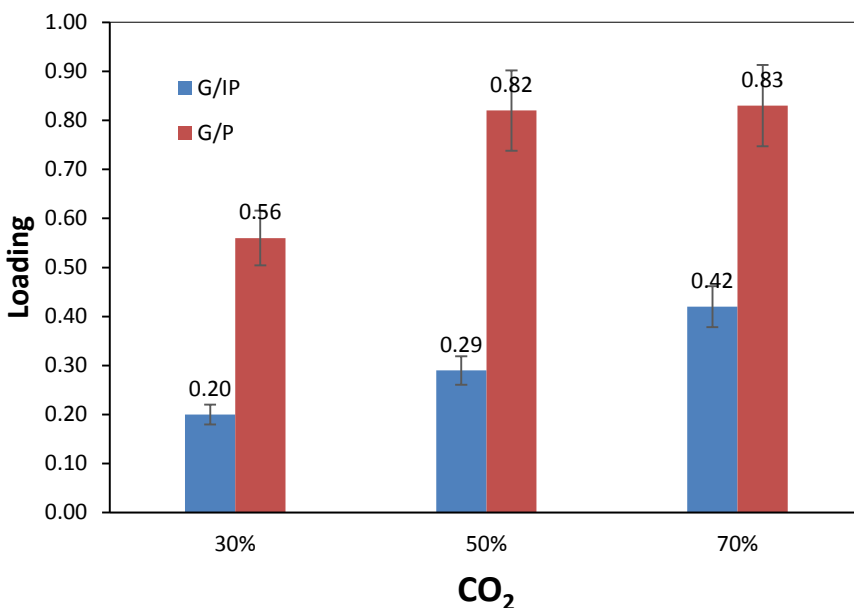


Figura 10 Effetto della composizione del gas sul loading

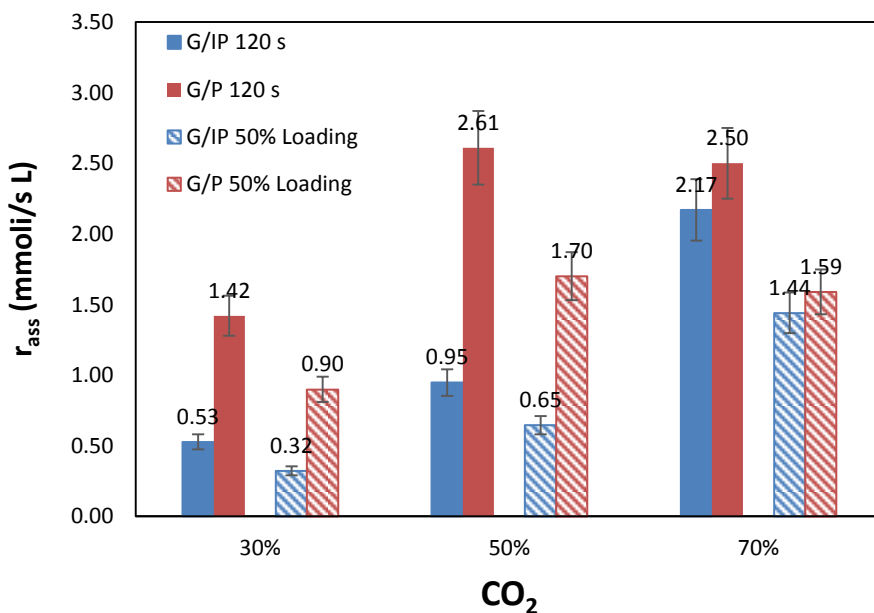


Figura 11 Effetto della composizione del gas sulle velocità di assorbimento a 120 s e al 50% del loading

Rispetto al n-propanolo, l'isopropanolo è ottenuto da un processo di produzione più semplice ed è quindi un solvente più economico e di più ampio uso industriale. Tuttavia, le migliori capacità e cinetica di assorbimento ottenute con il n-propanolo inducono a preferire l'uso di miscele glicol-n-propanolo per il processo in esame.

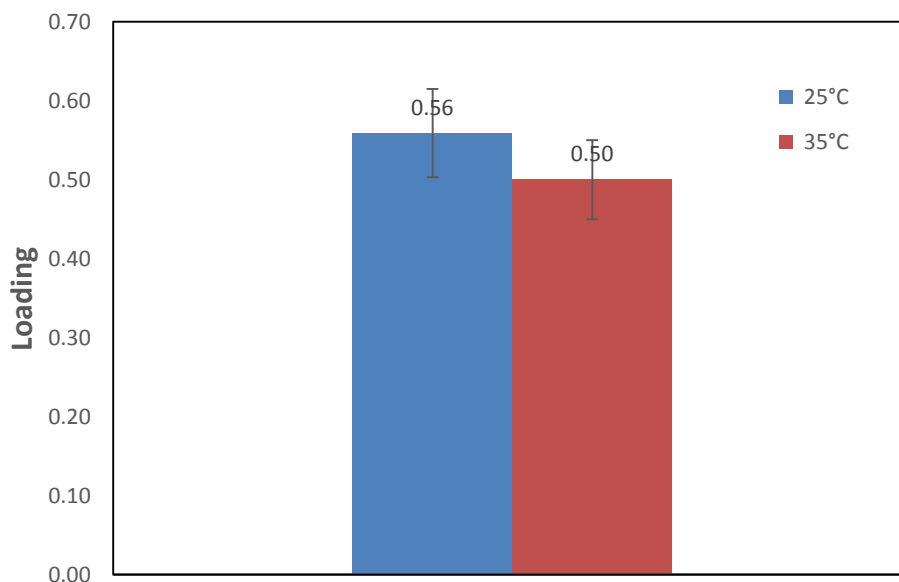
### 3.3.5 Effetto della temperatura di assorbimento

Sono state effettuate prove di assorbimento a due differenti temperature (25 °C e 35 °C) nelle seguenti condizioni operative:

- Concentrazione dell'AMP: 1,7 M.
- Composizione della miscela solvente: G/P = 1.
- Percentuale di CO<sub>2</sub> nella corrente gassosa: 30%.
- Temperatura di desorbimento: 90 °C.
- Numero cicli assorbimento/desorbimento:  $\geq 3$ .

La temperatura di 25°C è stata scelta come rappresentativa delle condizioni ambiente, mentre la temperatura di 35°C può essere considerata rappresentativa della temperatura del gas uscente dal digestore.

I risultati ottenuti, riportati nelle Figure 12 e 13, evidenziano un effetto molto modesto temperatura sia sul loading che sulla velocità di assorbimento, almeno nel range di temperatura testato.



**Figura 12 Effetto della temperatura di assorbimento sul loading**

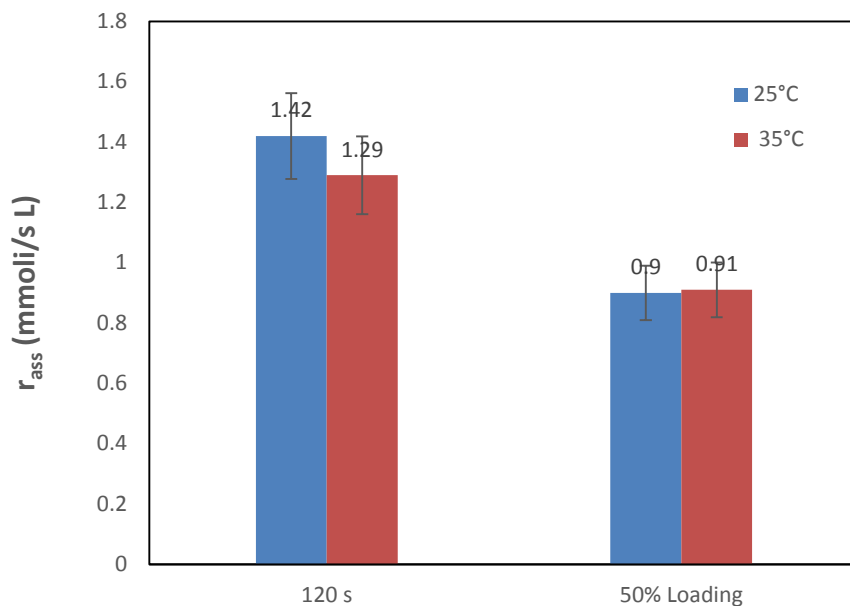


Figura 13 Effetto della temperatura di assorbimento sulle velocità di assorbimento

### 3.3.6 Prove di assorbimento con miscele CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>

Per simulare la composizione del biogas, sono state eseguite prove con una corrente gassosa costituita da metano e CO<sub>2</sub> contenente una percentuale volumica di CO<sub>2</sub> pari al 30 %. Le condizioni operative utilizzate sono state le seguenti:

- Concentrazione dell'AMP: 1,7 M.
- Composizione della miscela solvente: G/P = 1.
- Temperatura di desorbimento: 90 °C.
- Numero cicli assorbimento/desorbimento: 3.

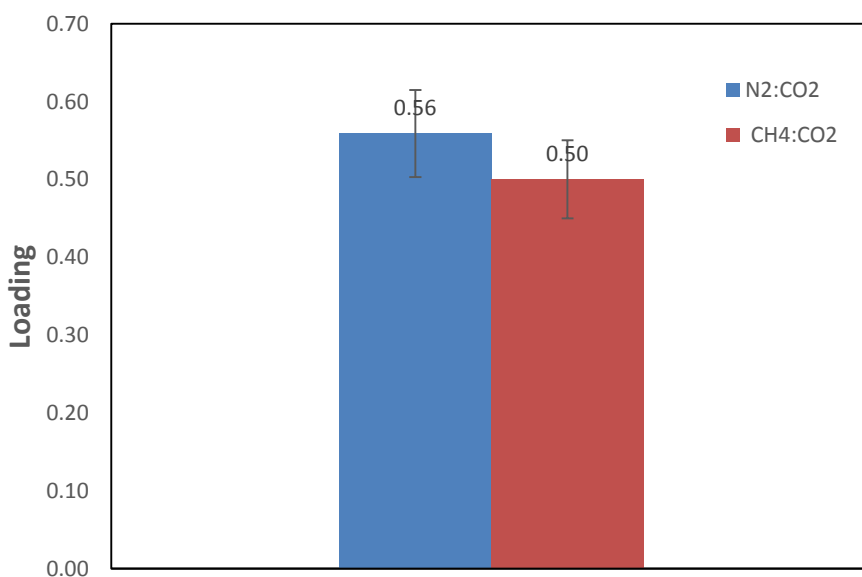
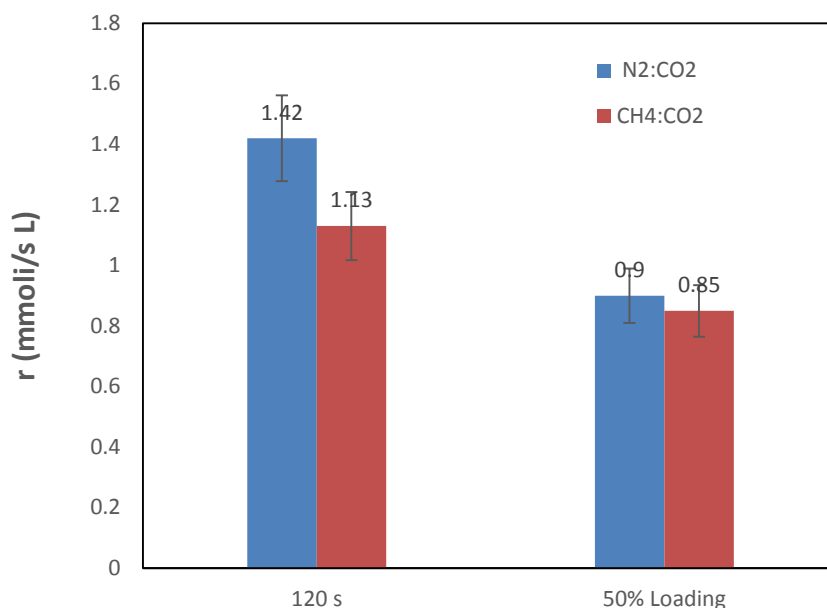


Figura 14 Confronto del loading ottenuto con correnti gassose CH<sub>4</sub>/ CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>/ CO<sub>2</sub>



**Figura 15** Confronto delle velocità di assorbimento ottenute con correnti gassose CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

Nelle figure 14 e 15 sono confrontati i risultati ottenuti nell'assorbimento della CO<sub>2</sub> da miscele CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (utilizzata nella maggior parte delle prove) e da miscele CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (rappresentativa del biogas). Si nota che, in presenza di CH<sub>4</sub>, si ha una modesta riduzione del loading e della velocità iniziale di assorbimento

### 3.3.7 Effetto della temperatura di rigenerazione

La temperatura a cui viene condotta la rigenerazione è un parametro importante da considerare che influisce significativamente sul consumo di energia del processo. Per questo motivo sono state effettuate prove eseguendo cicli di assorbimento-desorbimento nelle seguenti condizioni operative:

- Concentrazione dell'AMP: 1,7 M.
- Composizione della miscela solvente: G/P = 1.
- Percentuale di CO<sub>2</sub> nella corrente gassosa: 30%.
- Numero cicli assorbimento/desorbimento: ≥3.

e operando la rigenerazione a temperature di 70 °C, 80°C e 90°C.

Per una valutazione quantitativa della dipendenza della cinetica di rigenerazione dalla temperatura è stato determinato il tempo necessario per sviluppare percentuali prefissate (50%, 90% e 95%) del volume di CO<sub>2</sub> complessivamente desorbito. I risultati ottenuti, riportati in Figura 16, evidenziano come la rigenerazione praticamente completa della soluzione si ottenga in poco più di 5 minuti a 90°C, mentre sono necessari più di 12 min per rigenerare la soluzione a 70°C

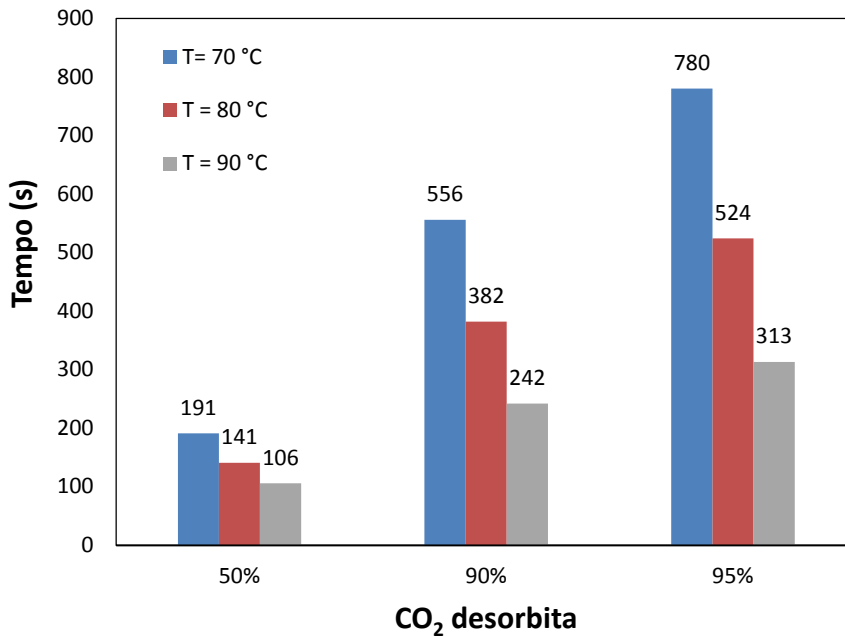


Figura 16 Cinetica di desorbimento a diverse temperature

### 3.3.8 Cinetica di assorbimento

Per una stima di fattibilità del processo di upgrading del biogas basato sull'assorbimento della CO<sub>2</sub> con soluzioni di ammine in solventi non acquosi è necessario effettuare un dimensionamento, almeno di larga massima, delle principali unità dell'impianto. A tale scopo è necessario disporre di una stima della cinetica del processo di assorbimento.

In questo paragrafo si riporta un'analisi preliminari dei dati sperimentali di assorbimento da miscele al 30% di CO<sub>2</sub> in diverse condizioni, analisi finalizzata all'ottenimento di un'espressione cinetica semi-empirica utile per un primo dimensionamento delle apparecchiature. Si sottolinea, quindi, che lo scopo di quanto di seguito riportato non è lo sviluppo di un modello cinetico rigoroso, ma solo l'individuazione di un'espressione cinetica macroscopica, che riproduca adeguatamente i risultati ottenuti e consenta quindi una ragionevole valutazione delle condizioni in cui potrebbe operare un impianto di upgrading, i consumi energetici, le dimensioni delle apparecchiature e, in un'ultima analisi, una analisi tecnico-economica del processo proposto.

A tale scopo, i dati sperimentali acquisiti sono stati analizzati assumendo che la cinetica della reazione tra la CO<sub>2</sub> e l'ammina si descriva dalla relazione

$$r_{CO_2} = k c_{CO_2} c_{AMP}^* \quad (4)$$

con

$$c_{AMP}^* = c_{AMP}^0 - \frac{1}{L_{max}} c_{CO_2}^{ass} \quad (5)$$

dove:

- $r_{CO_2}$  velocità di consumo della CO<sub>2</sub> per unità di volume id liquido (moli/m<sup>3</sup> s)
- $k$  costante cinetica apparente della reazione tra CO<sub>2</sub> e AMP
- $c_{CO_2}$  concentrazione di CO<sub>2</sub> (forma molecolare) nel liquido (moli/ m<sup>3</sup>)
- $c_{CO_2}^{ass}$  concentrazione di CO<sub>2</sub> assorbita chimicamente nel liquido (moli/ m<sup>3</sup>)
- $c_{AMP}^0$  concentrazione totale di ammina (moli/ m<sup>3</sup>)
- $c_{AMP}^*$  concentrazione di ammina disponibile per la reazione nel liquido (moli/ m<sup>3</sup>)

$L_{max}$  loading (rapporto tra moli di  $CO_2$  assorbita e moli di ammina consumata) massimo

L'espressione della cinetica di reazione introdotta determina una velocità di reazione nulla quando si raggiunge il loading massimo. Nell'Appendice B è illustrato come l'espressione cinetica proposta sia consistente sia con un modello cinetico che considera le reazioni irreversibili, in parallelo, che portano alla formazione di carbammati e carbonati alchilici che con un modello che considera una sola reazione, reversibile, di formazione di un complesso con un rapporto AMP:  $CO_2 = 1:1$  (tipo carbonati alchilici).

Sulla base dell'espressione cinetica proposta e considerando un modello dell'apparato sperimentale utilizzato basato sulle seguenti ipotesi:

- flusso a pistone del gas che attraversa l'assorbitore
- mescolamento perfetto del liquido presente nell'assorbitore
- tempo caratteristico di attraversamento del gas nel dispositivo molto più piccolo del tempo caratteristico del consumo di ammina presente nel liquido; questa ipotesi permette di considerare il trasferimento della  $CO_2$  dal gas a un liquido a concentrazione di ammina uniforme, ma variabile lentamente nel tempo.
- reazioni tra la  $CO_2$  e l'ammina nel bulk della fase liquida.
- hold-up di  $CO_2$  libera nella fase liquida trascurabile

In queste ipotesi il flusso di  $CO_2$  trasferito dal gas al liquido,  $N_{CO_2}$ , è dato da:

$$N_{CO_2} = K_p(p_{CO_2} - Hc_{CO_2}) \quad (6)$$

dove

- $K_p$  coefficiente di trasporto della  $CO_2$  dal gas al liquido (moli/s  $m^2$  atm)  
 $p_{CO_2}$  pressione parziale di  $CO_2$  nel bulk della fase gassosa (atm)  
 $c_{CO_2}$  concentrazione della  $CO_2$  nel bulk della fase liquida (moli/ $m^3$ )  
 $H$  costante di Henry della  $CO_2$  nella miscela di solventi (atm/(moli/ $m^3$ ))

Trascurando l'hold-up di  $CO_2$  libera nella fase liquida e ammettendo, quindi, che tutta la  $CO_2$  trasferita dal gas al liquido reagisca con l'ammina presente nel bulk della fase liquida, si ha:

$$r_{ass} = N_{CO_2}a = r_{CO_2} \quad (7)$$

dove

$a$  area della superficie interfacciale per unità di volume di liquido ( $m^{-1}$ )

Dalle equazioni (4) - (7) si ottiene immediatamente

$$r_{ass} = Kp_{CO_2} \quad (8)$$

con

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_p a} + \frac{H}{k c_{AMP}^*} \quad (9)$$

che si semplifica ulteriormente in

$$K = \frac{k}{H} c_{AMP}^* \quad (10)$$

se si assume che la resistenza al trasporto della  $CO_2$  dal gas al liquido sia trascurabile e, quindi, la cinetica chimica sia controllante

Introducendo l'espressione del flusso di  $CO_2$  trasferito dal gas al liquido nel bilancio del gas

$$G_s dY = -r_{CO_2} dV = KP \frac{Y}{1+Y} dV \quad (11)$$

si ottiene

$$\ln \frac{Y_F}{Y} + (Y_F - Y) = \frac{Pk}{HG_s} V c_{AMP}^* \quad (12)$$

Questa relazione consente di determinare la costante cinetica apparente  $k$  correlando i valore istantanei della funzione  $W = \ln(Y_F/Y) + (Y_F - Y)$ , ottenuta direttamente dalle misure sperimentali del rapporto molare di  $CO_2$  nel gas uscente, con i valori istantanei della concentrazione di ammina disponibile per la reazione. Questa può essere valutata dal bilancio di materia dell'ammina come

$$c_{AMP}^*(t) = c_{AMP}^0 - \frac{G_s}{L_{max}V} \int_0^t (Y_F - Y) dt \quad (13)$$

L'analisi cinetica è stata focalizzata sui dati ottenuti dalle prove con il 30% di  $CO_2$ , perché con questa miscela sono state eseguite le prove in un maggior numero di condizioni operative. Nella Figura 17 sono riportati i valori sperimentali di  $W(Y)$  in funzione della quantità di ammina libera presente in soluzione, valutata dalla (13), ottenuti con un gas al 30% di  $CO_2$  e soluzioni di ammina all'1.7 e 2.3 M, alla temperatura di 25°C (sono riportati solo i dati ottenuti per  $t > 120$  s, perché nella prima fase della prova i dati sperimentali risentono dell'hold up di azoto presente nello spazio di testa del dispositivo).

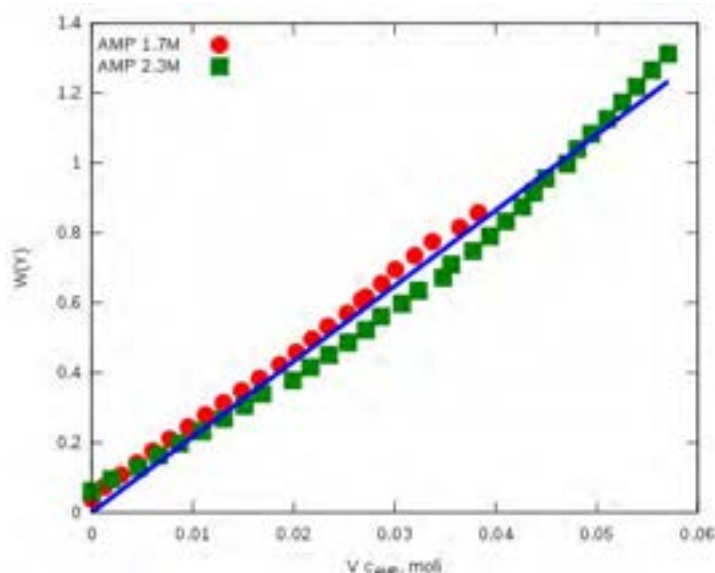


Figura 17 Correlazione dei dati relativi all'assorbimento della  $CO_2$  (30%) a 25°C (i dati si riferiscono al 2° run)

Come si vede, i dati ottenuti alle due concentrazioni di ammina sono in accordo con l'andamento previsto dall'equazione (12); in queste condizioni il fitting fornisce un valore del parametro

$$\frac{Pk}{HG_s} = 21.6 \pm 0.2 \text{ molli}^{-1}$$

Come riportato nell'Appendice C, si stima una valore della costante di Henry per la  $CO_2$  in miscele G/P (50% vol) di 6.7 atm/(moli/L) a 25°C; si ricava, quindi, una costante cinetica apparente  $k = 0.031 \text{ (s molli/L)}^{-1}$ .

La stessa metodologia è stata applicata all'analisi dei dati ottenuti assorbendo la  $CO_2$  da un gas saturo di umidità (Figura 18) a 25°C e conducendo l'assorbimento (da gas secco) a 35°C (Figura 19). I valori delle costanti cinetiche ottenuti dalla correlazione dei dati sperimentali nelle diverse condizioni sono riassunti nella Tabella 3.

L'analisi dei dati evidenzia che la presenza di umidità nel gas (come presumibilmente si verifica nel gas da inviare all'upgrading) facilita l'assorbimento, non solo portando a un loading più elevato, ma anche aumentando significativamente la cinetica della reazione. Questo risultato sembrerebbe indicare che la presenza di umidità nel gas (che determina una maggior umidità nel liquido assorbente) favorirebbe la reazione di formazione dei carbonati.

Un aumento della temperatura a cui viene condotto l'assorbimento ha un effetto più complesso; infatti, all'aumentare della temperatura diminuisce la solubilità della  $CO_2$  nel liquido (come evidenziato dall'aumento della costante di Henry), le condizioni di equilibrio di assorbimento si spostano nel senso della

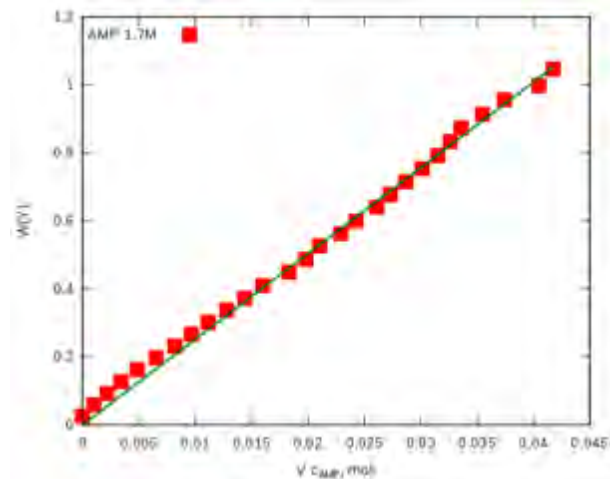


Figura 18 Correlazione dei dati di assorbimento della CO<sub>2</sub> da gas saturo (T=25°C, run 2)

decomposizione dei carbammati e dei carbonati e le costanti cinetiche delle reazioni aumentano. Nella schematizzazione adottata, l'analisi dei dati fornisce un valore della costante cinetica apparente che non varia significativamente tra 25 e 35°C.

Si nota, infine, che l'analisi con la stessa metodologia dei risultati ottenuti nella prova con gas al 50% di CO<sub>2</sub> mostra che anche in questo caso l'espressione cinetica proposta è idonea a descrivere il comportamento del sistema, fornendo un valore della costante cinetica leggermente più elevato (intorno a 0.041 (s mol/L)<sup>-1</sup>).

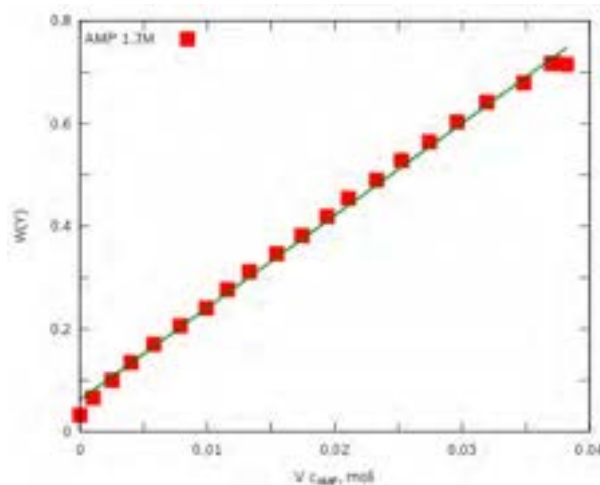


Figura 19 Correlazione dei dati di assorbimento della CO<sub>2</sub> a 35°C (gas al 30% di CO<sub>2</sub>; run 2)

Tabella 3 - Sintesi dei risultati della correlazione dei dati cinetici ottenuti in prove di assorbimento da un gas con CO<sub>2</sub> al 30%

	Loading	$\frac{Pk}{HG_s}$ , mol <sup>-1</sup>	H, atm/(moli/L)	k, (s mol/L) <sup>-1</sup>
T=25°C, gas secco	0.57	21.6±0.2	6.7	0.036
T=25°C, gas saturo	0.65	25.2±0.2	6.7	0.042
T=35°C, gas secco	0.50	17.9±0.2	9.1	0.035

### 3.3.9 Cinetica di rigenerazione

Parallelamente alla cinetica di assorbimento della CO<sub>2</sub>, è stata studiata la cinetica di rigenerazione della soluzione amminica esausta, analizzando l'andamento dello sviluppo di CO<sub>2</sub> che si osserva quando la soluzione viene riscaldata a temperature comprese tra 70 e 90°C in corrente di azoto.

In particolare, assumendo per la reazione di rigenerazione una cinetica del primo ordine rispetto alla concentrazione della CO<sub>2</sub> assorbita chimicamente

$$r_{rig} = k_{rig} c_{CO_2}^{ass} \quad (14)$$

Dal bilancio di materia in fase liquida si ottiene

$$c_{CO_2}^{ass} = c_{CO_2}^{ass,0} e^{-k_{rig}t} \quad (15)$$

e valutando, istante per istante, la velocità di rigenerazione dalla portata di CO<sub>2</sub> sviluppata

$$V \frac{dc_{CO_2}^{ass}}{dt} = -r_{rig}V = G_s Y \quad (16)$$

si ottiene:

$$\frac{Q(t)}{Q_\infty} = 1 - e^{-k_{rig}t} \quad (17)$$

dove  $Q(t)$  e  $Q_\infty$  sono rispettivamente la quantità di CO<sub>2</sub> desorbita al tempo  $t$  e a tempo infinito.  $Q(t)$  e  $Q_\infty$  sono facilmente ottenibili dalle misure del rapporto molare CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> nel gas uscente in funzione del tempo

$$Q(t) = G_s \int_0^t Y dt \quad Q_\infty = G_s \int_0^\infty Y dt \quad (18)$$

Nella Figura 20 è riportata la correlazione dei dati sperimentali ottenuti nelle prove di rigenerazione a 70, 80 e 90°C, mentre nella Tabella 4 sono riportati i valori delle costanti  $k_{rig}$  ottenute dal fitting dei dati. Gli andamenti riportati evidenziano che, dopo un breve periodo iniziale in cui il sistema si porta alla temperatura di rigenerazione, il modello proposto descrive molto bene i dati sperimentali. Come prevedibile, la costante della cinetica di rigenerazione si riduce significativamente al diminuire della temperatura di rigenerazione

**Tabella 4 Costanti cinetiche della reazione di rigenerazione dell'ammina**

	% CO <sub>2</sub>	$c_{AMP}^0$ , M	T rigenerazione, °C	$k_{rig}$ , s <sup>-1</sup>
CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	30	1.7	70	0.0047
			80	0.0073
			90	0.0129
		2.3	90	0.0110
CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>	30	1.7	90	0.0117

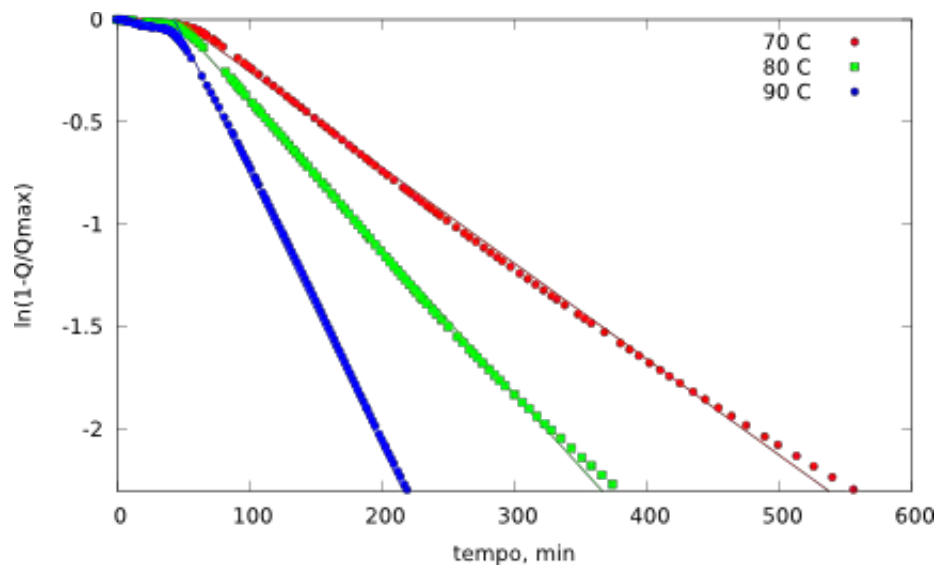


Figura 20 Correlazione dei dati sulla cinetica di rigenerazione dell'ammina . I dati sono relativi ai cicli di assorbimento e rigenerazione condotti con gas al 30% di CO<sub>2</sub> e 70% di azoto con soluzioni G-P 1.7M di AMP.

## 4 Fattibilità tecnico-economica di un processo di assorbimento con soluzioni non acquose di AMP

I dati acquisiti nella sperimentazione sono stati utilizzati insieme ai dati reperiti nella letteratura per un'analisi di fattibilità tecnico-economica di un processo di upgrading del biogas mediante assorbimento della CO<sub>2</sub> con soluzioni di AMP in una miscela di glicol etilenico e n-propanolo.

A tale scopo sono state dapprima analizzate separatamente le unità di assorbimento della CO<sub>2</sub> con la soluzione amminica e di rigenerazione della soluzione amminica utilizzata, per individuare le condizioni operative da utilizzare e effettuare un dimensionamento di massima delle principali unità; successivamente si è considerato lo schema del processo completo, costituito dalle unità di assorbimento e rigenerazione.

Si precisa che non è l'obiettivo di questo lavoro una ottimizzazione del processo o un dimensionamento rigoroso delle diverse unità, obiettivi che, per altro, non sarebbe possibile raggiungere con le limitate informazioni disponibili. In questa analisi si presenta semplicemente una valutazione di massima delle condizioni operative per l'upgrading del biogas a biometano, dei consumi energetici (in termini di potenza elettrica e termica) e dei costi di investimento e di esercizio di un impianto di upgrading in modo da poter confrontare il processo innovativo proposto con i processi di upgrading più spesso adottati

### 4.1 Dati di input e specifiche di separazione per un processo di upgrading del biogas

Nell'analisi si fa riferimento a un processo di upgrading di una corrente di biogas con le caratteristiche riportate nella Tabella 5. La portata è stata scelta considerando di voler produrre energia per alimentare un motore da 1 MW<sub>el</sub>; le composizioni al 50% e al 70% di metano sono state assunte come indicative di un biogas di bassa e alta qualità.

**Tabella 5 – Dati di riferimento per il processo di upgrading del biogas**

<b>Alimentazione (biogas)</b>			
Portata	500 Nm <sup>3</sup> /h (24.5 kmol/h)		
Composizione		Min	Max
	CH <sub>4</sub>	50%	70%
	CO <sub>2</sub>	50%	30%
<b>Prodotto</b>			
Purezza		CH <sub>4</sub>	97%
Recupero		CH <sub>4</sub>	>95%

Per quanto concerne le specifiche di separazione, si nota che:

- relativamente alla specifica del gas prodotto, il contenuto di metano del 97% è quello delle specifiche del gas naturale circolante in rete [28]; fissando quindi questa composizione del gas di testa si otterrebbe un prodotto che potrebbe essere immesso nella rete gas;
- per il recupero di metano, è noto che questo è particolarmente elevato (>99%) nei processi di assorbimento con ammine in acqua, a causa della bassissima solubilità del metano in acqua (costante di Henry dell'ordine di grandezza di 1000 atm (moli/L)<sup>-1</sup>); in questo caso, utilizzando solventi organici in cui la solubilità del metano è di un ordine di grandezza più grande (vedi APPENDICE C) non si potranno ottenere recuperi elevati come quelli ottenuti nei processi amminici tradizionali. Considerando che il recupero di metano incide considerevolmente nell'economicità del processo, si è ritenuto opportuno fissare una specifica di recupero del metano maggiore del 95%.

## 4.2 Simulazione del funzionamento delle singole unità

La simulazione del funzionamento delle singole unità richiede la conoscenza delle proprietà fisiche delle correnti fluide, l'adozione di un modello per la descrizione del comportamento termodinamico del sistema in esame e l'adozione di un modello di funzionamento delle diverse apparecchiature.

La simulazione del processo di assorbimento è stata eseguita con il software PRO/II.

### 4.2.1 Proprietà chimico-fisiche e modello termodinamico.

Per le proprietà chimico-fisiche dei componenti del sistema si è fatto riferimento a dati di letteratura, alcuni dei quali sono riportati nell'Appendice D. Per il complesso AMP-CO<sub>2</sub>, verosimilmente di natura ionica, si è considerata una tensione di vapore trascurabile.

Gli equilibri di fase sono stati descritti con l'equazione di Peng e Robinson. La validità di questa equazione per il sistema in esame è stata testata valutando la solubilità all'equilibrio (in assenza di reazione) di metano e anidride carbonica in propanolo a 25 °C e confrontando i risultati ottenuti con dati di letteratura. Come evidenziato nella Tabella 6, l'accordo tra valori sperimentali e valori previsti dall'equazione di stato è soddisfacente. Nell'Appendice C sono riportati i valori della solubilità fisica della CO<sub>2</sub> e del metano nella miscela di solventi.

**Tabella 6 Confronto tra valori sperimentali e valori calcolati con l'equazione di Peng e Robinson per la solubilità del CH<sub>4</sub> e della CO<sub>2</sub> in propanolo**

	$x_{CO_2}$ exp	$x_{CO_2}$ calc	riferimento
CH <sub>4</sub>	0.161	0.164	[29]
CO <sub>2</sub>	1.020	0.990	[30]

### 4.2.2 Reazioni di assorbimento e rigenerazione

Nella modellizzazione dell'unità di assorbimento si è considerato che in fase liquida avesse luogo la reazione tra la CO<sub>2</sub> disciolta e la AMP, con la cinetica ricavata in base ai risultati della sperimentazione effettuata (vedi paragrafo 3.3.8). In particolare, si è assunto un valore della costante cinetica pari a :

$$k = 0.0314 \text{ (s mol/L)}^{-1}$$

e un valore massimo del loading pari al 50%. Come illustrato precedentemente, questo equivale ad assumere che l'assorbimento della CO<sub>2</sub> determini un consumo di 2 moli di AMP per mole di CO<sub>2</sub>. L'assunzione fatta appare largamente cautelativa, sulla base sia di quanto noto sulla formazione preferenziale degli alchilcarbonati che dei risultati sperimentali ottenuti. In particolare, si nota che nella sperimentazione con correnti gassose al 50% di CO<sub>2</sub> si sono ottenuti loading intorno all'80%.

Per il calore di reazione (valutato a partire da CO<sub>2</sub> in fase gas) si è assunto un valore di 75 kJ/mole di CO<sub>2</sub> in accordo con quanto riportato in letteratura [31].

Per l'unità di rigenerazione, si è considerato che il rilascio della CO<sub>2</sub> assorbita chimicamente avvenga con la cinetica di decomposizione descritta nel paragrafo 0. In particolare, sulla base dei valori della costante cinetica ottenuti nella prove effettuate a 70, 80 e 90°C, si è considerato:

$$k_{rig} = 7.44 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{1.35 \cdot 10^4}{RT}\right)$$

### 4.2.3 Unità di assorbimento

L'unità di assorbimento è stata modellizzata come una colonna a stadi di equilibrio, con un volume di 0.05 m<sup>3</sup> di liquido in ogni stadio; nel liquido presente in ogni stadio avviene la reazione tra la CO<sub>2</sub> disciolta e l'AMP.

Il biogas (BIOGAS) prodotto dal digestore, dopo i necessari trattamenti, viene compresso fino alla pressione di esercizio della colonna, raffreddato fino alla temperatura di 25°C e alimentato al fondo della colonna (vedi Figura 21); il liquido assorbente è costituito dalla soluzione di AMP in glicol etilenico – n-propanolo al 50% in volume (AMMINA IN). Si è considerato che la soluzione entri in colonna alla temperatura di 25°C e che la colonna operi in condizioni adiabatiche.

Si è scelto di operare a una pressione di 2 atm; operare a una pressione più elevata faciliterebbe ovviamente l'assorbimento della CO<sub>2</sub>, ma determinerebbe un maggior consumo di energia per la compressione del gas e porterebbe a un incremento delle perdite di metano, la cui solubilità nel solvente organico aumenta all'aumentare della pressione.

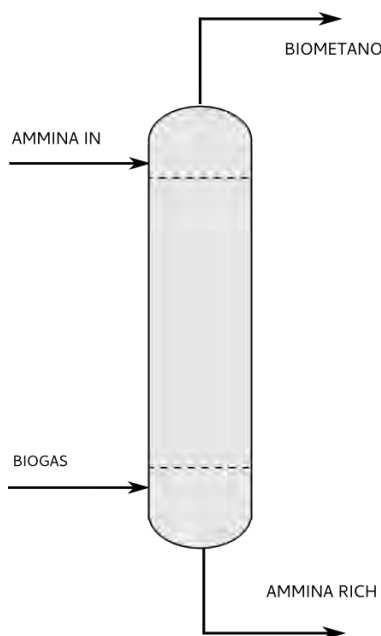


Figura 21 Schema della colonna di assorbimento

Dalla colonna si ottiene il BIOMETANO come prodotto di testa e la soluzione di ammina ricca di CO<sub>2</sub> (usualmente indicata come AMMINA RICH nella letteratura tecnico-scientifica sui processi amminici), come prodotto di fondo.

La specifica di purezza del gas prodotto (CH<sub>4</sub> >97%) può essere ottenuta utilizzando diversi valori della portata di ammina (portata totale della soluzione e concentrazione di AMP) in funzione del numero di stadi dell'apparecchiatura. Nella Figura 22 è riportato l'andamento della portata di liquido richiesta in funzione del numero degli stadi, considerando soluzioni 1,7 M e 2.3 M di AMP. Nelle Figure 23 e 24 sono riportati gli andamenti della temperatura di fondo colonna e del recupero di metano in funzione del numero degli stadi per le stesse concentrazioni delle soluzioni amminiche.

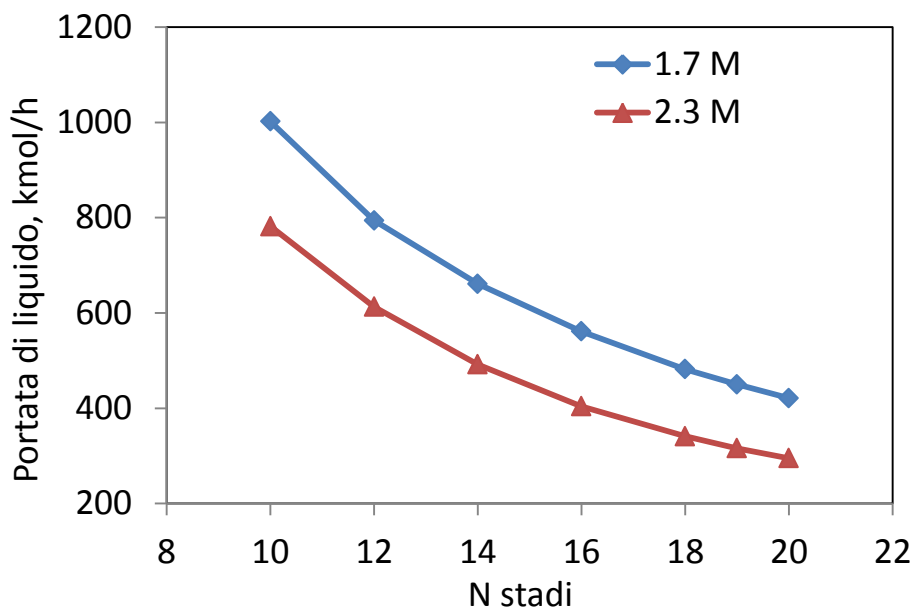


Figura 22 Andamento della portata di liquido richiesta per ottenere un gas al 97% di  $\text{CH}_4$  in funzione del numero di stadi

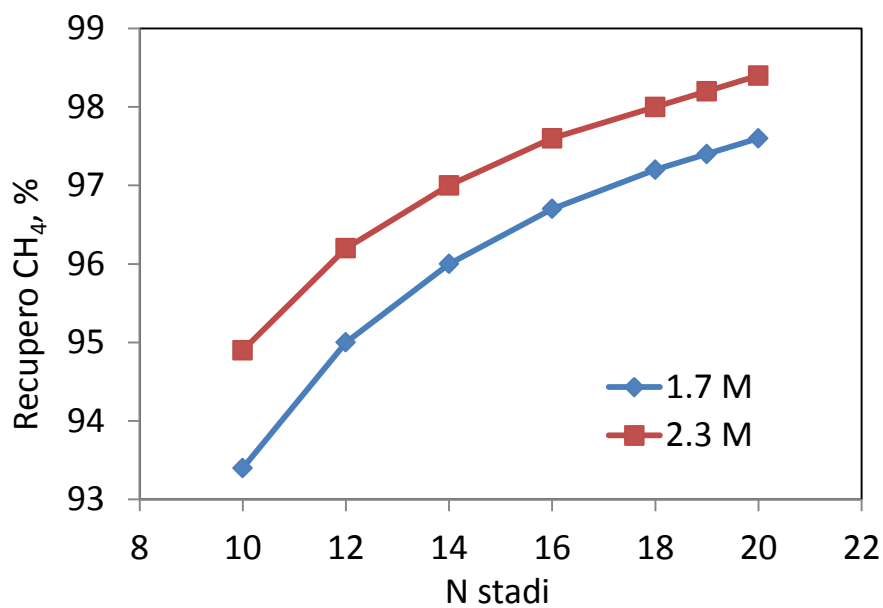


Figura 23 Andamento del recupero di  $\text{CH}_4$  ottenuto in funzione del numero di stadi

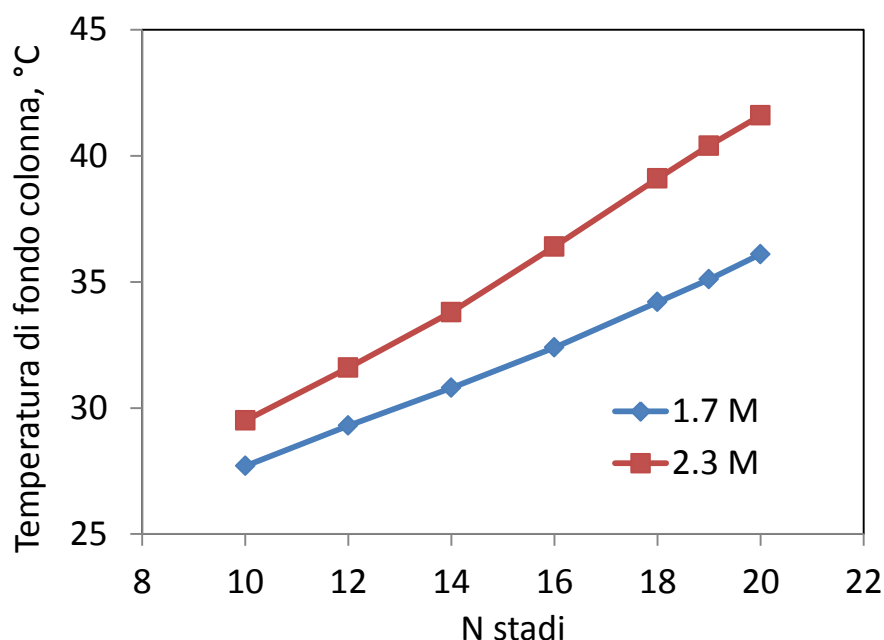


Figura 24 Andamento della temperatura di fondo colonna in funzione del numero di stadi

Si osserva che all'aumentare del numero degli stadi diminuisce la portata di liquido richiesta, che, ovviamente, è significativamente più bassa se si opera con una concentrazione elevata di ammina. Operare con un elevato numero di stadi e una concentrazione di ammina relativamente elevata consente di ottenere un recupero di metano più elevato; tuttavia è necessario considerare che operando con basse portate di soluzioni concentrate di AMP si determina un significativo aumento di temperatura in colonna, che può ridurre la capacità di assorbimento della CO<sub>2</sub>.

Alla luce dei risultati ottenuti, nel seguito si è considerato di utilizzare una colonna costituita da 18 stadi, alimentata con una soluzione con una concentrazione di 2.3 M di AMP. Nella Tabella 7 sono riportate le portate dei singoli componenti nelle correnti entranti e uscenti dalla colonna di assorbimento, nelle condizioni selezionate. Si nota che la colonna opera con un loading abbastanza basso, mentre il recupero del metano è del 98%.

Tabella 7 Portate molari dei diversi componenti nelle correnti dell'unità di assorbimento (N stadi =18, ammina 2.3 M, P= 2 atm)

		Biogas	Ammina in	Biometano	Ammina Rich
T	°C	25	25	25.1	39.1
Portata totale	kmol/h	25.54	340.1	12.9	342.6
CH <sub>4</sub>	kmol/h	12.77	-	12.52	0.247
G	kmol/h	-	164.4	0.0012	164.4
P	kmol/h	-	122.4	0.106	122.3
AMP	kmol/h	-	53.12	0.0002	53.11
CO <sub>2</sub>	kmol/h	12.77	0.1153	0.262	12.62
Loading	%				23.7
Recupero CH <sub>4</sub>	%			98	

#### 4.2.4 Unità di rigenerazione

La rigenerazione della soluzione amminica utilizzata per l'assorbimento e ricca di CO<sub>2</sub> viene realizzata riscaldando la soluzione e/o immettendo nell'unità di rigenerazione una corrente in fase gas o vapore per rimuovere la CO<sub>2</sub> sviluppata.

Sono state considerate due diverse modalità di rigenerazione:

- nella prima la soluzione da rigenerare viene inviata a una colonna di distillazione costituita da un'unica sezione di esaurimento; al fondo della colonna un ribollitore parziale tipo kettle provvede alla produzione del vapore (costituito prevalentemente da propanolo) da immettere in colonna;
- nella seconda soluzione, l'ammina da rigenerare viene inviata a una colonna in controcorrente a una corrente di aria calda che facilita la rimozione della CO<sub>2</sub> mentre il calore necessario per la decomposizione dei carbonati e dei carbammati viene fornito al fondo della colonna e, se necessario, in uno stadio intermedio.

In entrambi i casi in testa alla colonna si ottiene una corrente di gas o vapore contenente la CO<sub>2</sub> proveniente dal biogas ma con un contenuto significativo di propanolo; questa corrente deve essere raffreddata per condensare i solventi da riciclare nell'impianto.

#### 4.2.5 Rigenerazione in una colonna con ribollitore di fondo

La soluzione di ammina rich, proveniente dalla colonna di assorbimento e preriscaldata fino a temperatura fissata, viene alimentata in testa a una colonna di distillazione (vedi Figura 25) costituita dalla sola sezione di esaurimento, dal fondo della colonna viene estratta la soluzione di ammina rigenerata (generalmente indicata come AMMINA LEAN) con un basso contenuto di CO<sub>2</sub>. Dalla testa della colonna viene estratta una corrente costituita prevalentemente da CO<sub>2</sub> e vapore di propanolo, che viene raffreddata fino alla temperatura di 25°C per recuperare il propanolo.

Il calore necessario viene fornito al fondo della colonna da un ribollitore che vaporizza parte del liquido di fondo colonna.

In questo caso si considera una colonna costituita da stadi di equilibrio con un volume di liquido di 0.05 m<sup>3</sup> in cui avviene la reazione di decomposizione; si è fissato per il ribollitore di fondo un volume di 0.5 m<sup>3</sup> o di 0.2 m<sup>3</sup>. Nel liquido presente nei piatti e nel ribollitore ha luogo la reazione di rigenerazione della soluzione amminica.

Il dimensionamento viene effettuato fissando il numero degli stadi e valutando il carico termico al ribollitore necessario per ottenere la rigenerazione dell'80% dell'ammina.

Nella Tabella 8 si riportano i risultati di alcune simulazioni effettuate, considerando che la soluzione di ammina rich entri in colonna alla temperatura di 80°C; per le diverse condizioni sono riportati il carico termico al ribollitore, la temperatura di fondo, la composizione della soluzione amminica rigenerata e la perdita di propanolo nell'off-gas.

Si nota che la temperatura di fondo è abbastanza elevata, determinata dalla temperatura di ebollizione della soluzione della miscela di solventi; è opportuno ricordare che non si dispone di dati sulla cinetica di decomposizione dei carbonati e dei carbammati al di sopra di 90°C e quindi in questo caso la simulazione è basata su un'estrapolazione della cinetica di decomposizione.

In tutte le condizioni analizzate, l'OFF GAS risulta costituito dal 94-95% di CO<sub>2</sub>, il 3% di propanolo e il 2-3% di metano, mentre il liquido ottenuto nel condensatore è costituito da circa il 96% di propanolo, il 3% di glicol etilenico e l'1% di CO<sub>2</sub>.

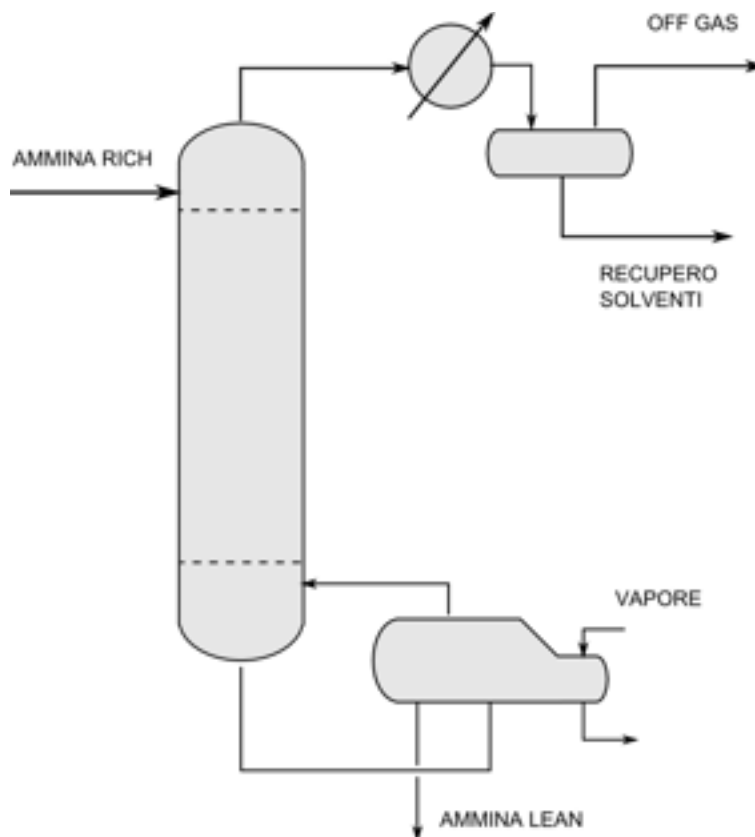


Figura 25 Schema dell'unità di rigenerazione con ribollitore di fondo

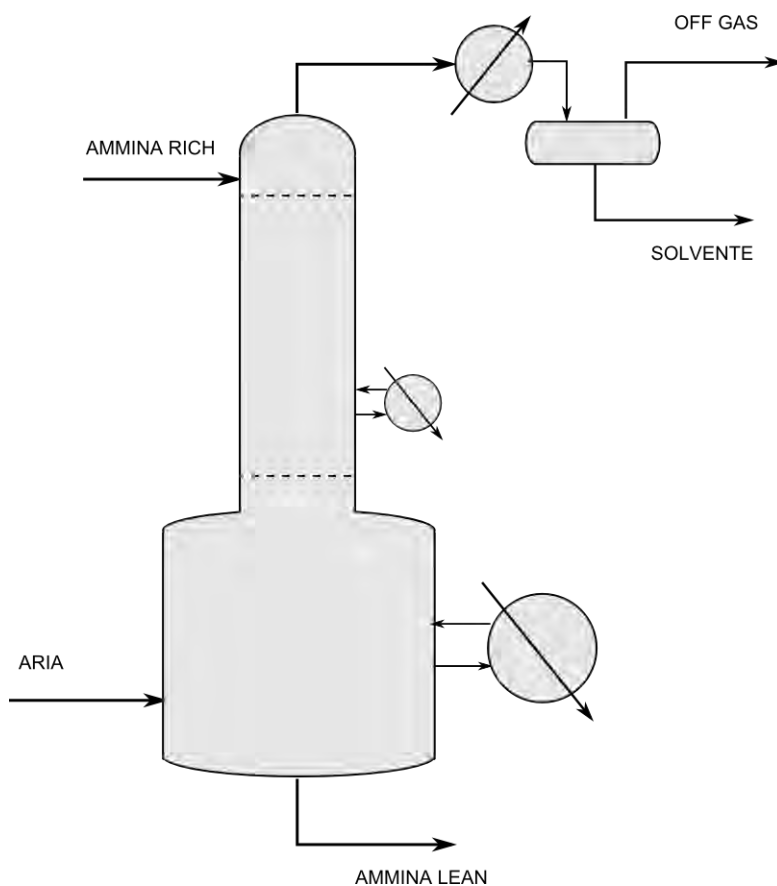
Tabella 8 Risultati della simulazione della colonna di rigenerazione con ribollitore

		Run 1	Run 2	Run 3
N stadi	-	10	10	15
Volume piatti	m <sup>3</sup>	0.05	0.05	0.05
Volume Kettle	m <sup>3</sup>	0.5	0.2	0.5
Duty kettle	Gcal/h	0.47	0.72	0.386
Perdita di propanolo	%	0.27	0.28	0.26
T fondo kettle	°C	101	116.5	95
AMMINA LEAN				
AMP	kmol/h	52.7	52.7	52.7
G	kmol/h	163.1	163.1	163.1
P	kmol/h	118.0	118.0	118
CO <sub>2</sub>	kmol/h	2.6	2.1	2.8
Loading	%	4.9	4.0	5.3

#### 4.2.6 Rigenerazione mediante stripping con aria

In questo caso si valuta la convenienza di effettuare la rigenerazione utilizzando aria calda per lo stripping della CO<sub>2</sub> ottenuta dalla decomposizione ad alta temperatura della soluzione amminica esaurita. La scelta di utilizzare aria calda anziché vapore è ovviamente dettata dall'esigenza di non umidificare troppo la soluzione organica. Poiché è necessario un significativo volume di liquido per garantire il tempo di permanenza della soluzione amminica necessario per ottenerne la rigenerazione e, al tempo stesso, è necessario fornire calore per la decomposizione dei complessi AMP-CO<sub>2</sub>, si è ipotizzato di realizzare una apparecchiatura (vedi Figura 26) costituita da un serbatoio del volume di 0.5 m<sup>3</sup> o di 0.2 m<sup>3</sup>, in cui viene fatta gorgogliare l'aria calda e viene fornito parte del calore necessario per la rigenerazione. Il serbatoio è sormontato da una colonna a stadi, con un volume di liquido di 0.05 m<sup>3</sup> per ogni stadio. La soluzione di

ammina proveniente dall'assorbimento e ricca di CO<sub>2</sub> viene preriscaldata e immessa in testa alla colonna, in controcorrente rispetto alla corrente di gas caldo; nel liquido presente nei piatti e nel serbatoio di fondo ha luogo la reazione di rigenerazione dell'ammina. Per evitare un eccessivo raffreddamento del liquido, dovuto all'endotermicità della reazione e all'evaporazione di parte del solvente, si ipotizza di fornire calore anche in uno stadio intermedio della colonna.



**Figura 26 Schema della colonna di rigenerazione mediante stripping con aria**

**Tabella 9 Risultati della simulazione della colonna di rigenerazione mediante stripping con aria**

		Run 1	Run 2	Run 3	Run 4
N stadi	-	10	10	10	14
Volume piatti	m <sup>3</sup>	9x0.05+0.5	9 x 0.05+0.5	9 x 0.05+0.2	13 x 0.05+0.5
Portata aria	kmol/h	10	20	10	10
Duty intermedio (5° piatto)	Gcal/h	0.2	0.2	0.2	0.15
Duty fondo	Gcal/h	0.19	0.17	0.4	0.13
Perdita di propanolo	%	0.55	0.82	0.55	0.55
T fondo colonna	°C	93.1	90.2	107.7	85.9
<b>AMMINA LEAN:</b>					
AMP	kmol/h	52.6	52.6	52.7	52.7
G	kmol/h	162.9	162.9	163	163
P	kmol/h	111.2	111.2	114.6	114.6
CO <sub>2</sub>	kmol/h	2.1	2.1	2.07	2.16
Loading	%	4.0	4.0	3.9	4.1

Per dimensionare l'apparecchiatura e valutare le composizioni delle correnti ottenute, sono state effettuate diverse simulazioni, variando il numero degli stadi e il volume del serbatoio di fondo; nelle simulazioni si è considerato che la soluzione da rigenerare sia sempre preriscaldata fino alla temperatura di 80°C e che l'aria entri nell'apparecchiatura a 120°C e i carichi termici sono stati variati in modo da ottenere una rigenerazione dell'80% dell'ammina.

I risultati ottenuti sono sintetizzati nella Tabella 9. Si nota che, operando la rigenerazione in corrente di aria, si mantengono temperatura più basse in fondo alla colonna e i carichi termici sono complessivamente più bassi. Per contro, la perdita di propanolo è un po' più elevata. In tutte le condizioni analizzate, l'OFF GAS risulta costituito dal 35-48% di CO<sub>2</sub>, dal 37-50% di N<sub>2</sub>, dal 9-13% di O<sub>2</sub>, dal 3% di propanolo e l'1% di metano, mentre il liquido ottenuto nel condensatore è costituito da circa il 96% di propanolo, il 3% di glicol etilenico e l'1% di CO<sub>2</sub>.

### 4.3 Schema del processo completo

Nella Figura 27 è riportato uno schema completo di un processo di upgrading, comprendente sia l'unità di assorbimento che l'unità di rigenerazione. Il biogas, proveniente dal digestore, dopo i necessari pretrattamenti, viene compresso fino alla pressione di esercizio della colonna di assorbimento e raffreddato fino alla temperatura di 25°C e quindi inviato alla colonna di assorbimento in controcorrente con la soluzione glicol-n-propanolo (1:1 vol) con una concentrazione di ammina 2.3 M. La soluzione amminica ricca di CO<sub>2</sub>(AMMINA RICH) uscente dalla colonna a una temperatura intorno ai 40°C, viene riscaldata fino alla temperatura di 80°C e inviata all'unità di rigenerazione. Sulla base dell'analisi precedentemente riportata, si è considerato di realizzare la rigenerazione combinando il riscaldamento della soluzione con lo stripping con aria calda. Dall'unità di rigenerazione si ottiene una corrente gassosa costituita da aria e CO<sub>2</sub>, contenente quantità significative di solventi organici (glicol e soprattutto propanolo) e ammina; per recuperare questi componenti la corrente gassosa viene raffreddata, ottenendo un off-gas contenente circa il 50% di CO<sub>2</sub> e il 4.5% di organici volatili (CH<sub>4</sub> e propanolo) e una corrente liquida costituita prevalentemente da propanolo e ammina che viene riciclata. La soluzione di ammina rigenerata (AMMINA LEAN), a temperatura elevata, viene raffreddata prima recuperando il calore per il riscaldamento della soluzione di ammina RICH e quindi in uno scambiatore ad acqua; la soluzione, insieme al condensato ottenuto dal gas di testa e alla necessaria corrente di reintegro del propanolo, viene riciclata alla colonna di assorbimento. Poiché la soluzione di ammina rigenerata ha un contenuto non trascurabile di CO<sub>2</sub>, per ottenere le specifiche di separazione desiderate e, in particolare, per garantire la purezza del CH<sub>4</sub> nella corrente di biometano, è necessario modificare leggermente le condizioni operative rispetto a quanto determinato nell'analisi delle singole unità di assorbimento e rigenerazione: per questo si è scelto di aumentare la pressione di esercizio della colonna a 2.5 atm e si è determinato il valore della portata di soluzione amminica circolante necessaria per il raggiungimento delle specifiche.

Nella Tabella 10 sono riassunte le principali caratteristiche delle due colonne, mentre nella Tabella 11 sono riassunti i dati relativi alle principali correnti del processo. Una tabella più dettagliata con le portate e composizioni di tutte le correnti del processo è riportata nell'Appendice E.

**Tabella 10 - Dimensionamento di massima delle colonne di assorbimento e rigenerazione e delle apparecchiature di scambio termico (biogas al 50% di CO<sub>2</sub>)**

Colonna di assorbimento		
Pressione	atm	2.5
Numero stadi	-	18
Volume liquido piatti	m <sup>3</sup>	18x0.05
Colonna di desorbimento		
Pressione	atm	1
Numero stadi	-	10
Volume liquido piatti	m <sup>3</sup>	9x0.05+0.5
Duty in colonna	Gcal/h	0.19+0.2

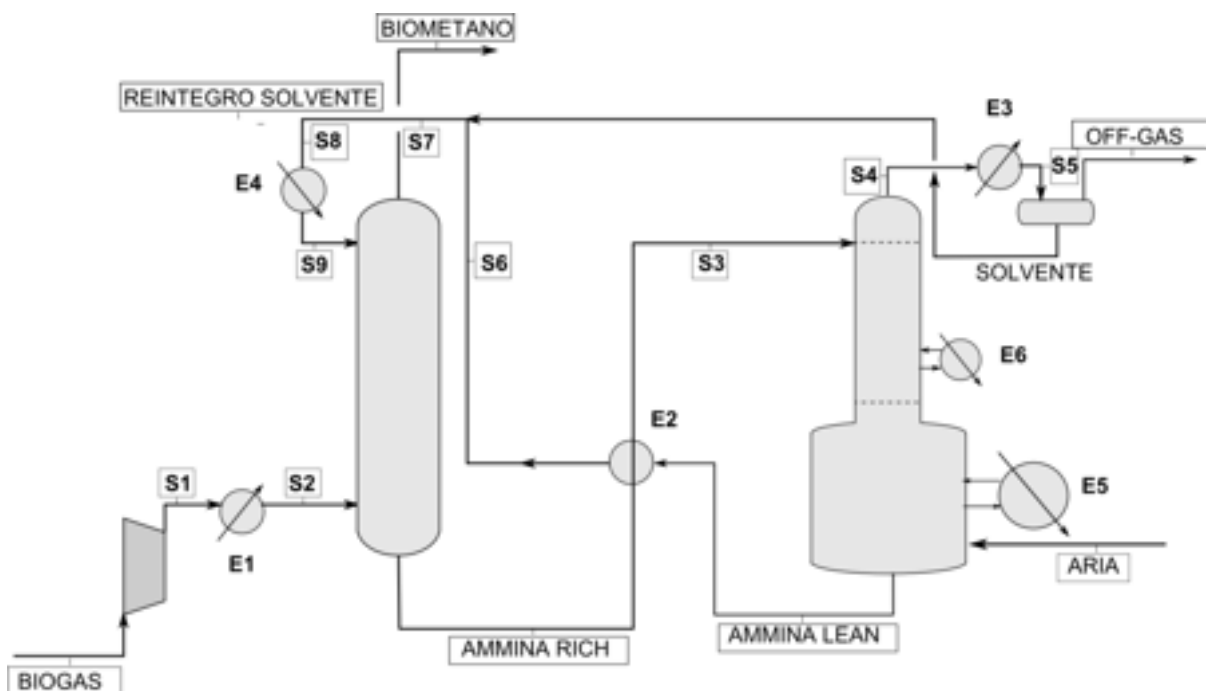


Figura 27 Schema del processo di upgrading del biogas, comprendente l'unità di assorbimento e l'unità di rigenerazione. La numerazione delle correnti è quella utilizzata nell'Appendice E.

Tabella 11 Portate delle principali correnti dell'impianto (biogas al 50% di CO<sub>2</sub>)

		BIOGAS	AMMINA LEAN	BIOMETANO	OFF-GAS	ARIA STRIPPING	REINTEGRO SOLVENTI
Temperatura	°C	25	25	25	25	120	25
Portata totale	kmol/h	25.54	376.5	12.8	23.51	10	0.793
CH <sub>4</sub>	kmol/h	12.77	-	12.43	0.34	-	-
G	kmol/h	-	181.5	0.001	-	-	-
P	kmol/h	-	135.3	0.0861	0.74	-	0.793
AMP	kmol/h	-	59.3	-	-	-	-
CO <sub>2</sub>	kmol/h	12.77	3.65	0.24	12.47	-	-
N <sub>2</sub>	kmol/h	-	0.032	0.032	7.87	7.9	-
O <sub>2</sub>	kmol/h	-	0.021	0.021	2.08	2.1	-

Per valutare l'influenza della composizione del biogas da sottoporre al processo di upgrading, è stato analizzato anche il caso di una corrente di biogas contenente il 70% di CH<sub>4</sub> e il 30% di CO<sub>2</sub> (vedi Tabella 12 e Tabella 13), mentre nella Tabella 14 sono confrontati alcuni parametri indicativi della performance del processo per le due alimentazioni. Nel caso di biogas al 30% di CO<sub>2</sub>, mantenendo invariati i numeri degli stadi delle due colonne, si può operare con una portata di soluzione di ammina molto più bassa, riducendo significativamente i consumi energetici.

**Tabella 12 Dimensionamento di massima delle colonne di assorbimento e rigenerazione e delle apparecchiature di scambio termico (biogas al 30% di CO<sub>2</sub>)**

Colonna di assorbimento		
Pressione	atm	2.5
Numero stadi	-	18
Volume liquido piatti	m <sup>3</sup>	18x0.05
Colonna di desorbimento		
Pressione	atm	1
Numero stadi	-	10
Volume piatti	m <sup>3</sup>	9*0.05+0.5
Duty in colonna	Gcal/h	0.12+0.12

**Tabella 13 Portate delle principali correnti dell'impianto (biogas al 30% di CO<sub>2</sub>)**

		BIOGAS	AMMINA LEAN	BIOMETANO	OFF-GAS	ARIA STRIPPING	REINTEGRO SOLVENTI
Temperatura	°C	25	25	25.2	25	120	25
Portata totale	kmol/h	25.54	199.8	18.2	14.98	7	0.595
CH <sub>4</sub>	kmol/h	17.87	-	17.6	0.245	-	-
G	kmol/h	-	96.4	0.001	-	-	-
P	kmol/h	-	71.6	0.1218	0.473	-	0.595
AMP	kmol/h	-	31.53	-	-	-	-
CO <sub>2</sub>	kmol/h	7.66	0.9692	0.376	7.3	-	-
N <sub>2</sub>	kmol/h	-	0.0185	0.0185	5.5	5.53	-
O <sub>2</sub>	kmol/h	-	0.0122	0.0122	1.45	1.47	-

**Tabella 14 Parametri di performance del processo per l'upgrading del biogas al 50% e al 30% di CO<sub>2</sub>**

		50% CO <sub>2</sub>	30% CO <sub>2</sub>
Purezza CH <sub>4</sub>	%	97	97.1
Recupero CH <sub>4</sub>	%	97.3	98.6
Loading AMP	%	27.4	26.2
Percentuale di assorbimento chimico	%	77.7	86.9
Perdita di propanolo	%	0.60	0.83
Potenza richiesta	kW		
Elettrica (compressione)		26.5	26.6
Riscaldamento		453.5	279.1
Raffreddamento		476.7	303.5

#### 4.4 Valutazione dei consumi energetici

Nell'analisi di fattibilità tecnico-economica di un processo di upgrading è fondamentale la valutazione dei flussi di energia; pertanto si riporta un'analisi più dettagliata dei consumi energetici. Come evidenziato nella Tabella 14, i consumi più significativi sono i consumi di energia termica, mentre è molto modesto il consumo di energia elettrica (valutato solo relativamente all'unità per la compressione del biogas).

Considerato che è possibile preriscaldare la soluzione di ammina rich recuperando parte del calore dell'ammina lean, i flussi di energia termica (vedi Tabella 15) più significativi sono dati dai carichi termici nella colonna di rigenerazione; parallelamente è necessario sottrarre calore al biogas dopo la compressione, all'ammina lean dopo lo scambio termico con l'ammina rich e al condensatore di testa della colonna di rigenerazione.

L'energia termica richiesta alla colonna di rigenerazione è abbastanza elevato, se riferito alla portata di biogas prodotto; si nota tuttavia che il consumo riferito alla portata di CO<sub>2</sub> assorbita è inferiore al consumo di energia per la rigenerazione nei processi amminici tradizionali negli impianti di CCS ( 3-4.3 MJ/kg) e in linea con quello riportato per l'assorbimento con soluzione di MEA in metanolo (vedi Tabella 1).

Il processo, inoltre, risulterebbe energeticamente meno oneroso se si riuscisse a recuperare, almeno in parte, il calore da sottrarre nelle unità di raffreddamento e a sfruttarlo per esigenze interne all'impianto di produzione di biogas. In particolare è significativa la quantità di calore ancora da sottrarre all'ammina lean (circa 0.3 e 0.2 Gcal/h per il biogas al 50 e al 30% di CO<sub>2</sub> rispettivamente); tale recupero appare però difficilmente realizzabile, considerato che tale corrente è disponibile a temperatura di circa 43°C. Più semplice potrebbe essere il recupero di parte del calore sottratto al condensatore di testa, considerato che il vapore esce dalla testa della colonna intorno agli 80°C.

In ogni caso, si sottolinea che un'ottimizzazione del processo che consenta di determinare le condizioni operative che consentono di raggiungere le specifiche di progetto nelle condizioni meno onerose, può portare a una significativa riduzione dei consumi energetici.

**Tabella 15 Flussi di energia termica nel processo di upgrading**

		Raffreddamento			Recupero	Riscaldamento	
		E1	E3	E4	E2	E5	E6
<b>Biogas al 50%</b>	Gcal/h	0.0 23	0.093	0.297	0.746	0.2	0.19
	kJ/Nm <sup>3</sup> biometano		6.0			5.7	
	MJ/kg <sub>CO2 ass</sub>					2.9	
<b>Biogas al 30%</b>	Gcal/h	0.0 23	0.058	0.18	0.370	0.12	0.12
	kJ/Nm <sup>3</sup> biometano		2.7			2.5	
	MJ/kg <sub>CO2 ass</sub>					3.1	

## 4.5 Analisi economica

Pur nella limitatezza dei dati disponibili per la progettazione di processo, si è ritenuto interessante procedere a una valutazione, di primissima approssimazione, dei costi di capitale e di esercizio, per avere un ordine di grandezza dei costi del biometano prodotto con un processo di upgrading basato sull'assorbimento con ammine in solventi organici.

### 4.5.1 Valutazione dei costi di capitale

La valutazione dei costi di capitale è stata eseguita mediante la metodologia di definizione dei costi per modulo, estesamente descritta nella letteratura tecnica dedicata all'impiantistica di processo [32-34].

In sintesi, questo metodo si basa sulla stima del costo di acquisto (FOB), basata in genere su un parametro dimensionale selezionato per la specifica apparecchiatura considerata, da cui è possibile valutare il bare module (BM) cost, che include i costi diretti (costo dell'apparecchiatura e costo di materiale e mano d'opera per l'installazione) e indiretti (ingegneria, trasporto, assicurazioni, contractors). Il costo totale dell'impianto viene valutato come somma dei bare module cost, moltiplicato per un fattore correttivo per tener conto di imprevisti, tariffe/onorari etc.

L'applicazione del metodo conduce a stime del costo di capitale affette da un'incertezza valutabile nell'intervallo  $\pm 20\%$  (se le dimensioni delle apparecchiature sono correttamente stimate), ma ha il

vantaggio della semplice applicazione, soprattutto se, come nel caso presente, si ha a disposizione un foglio di calcolo che incorpora tutte le correlazioni di costo delle diverse apparecchiature e permette l'attualizzazione dei costi sulla base del Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI). Nel caso presente si è fatto uso del foglio di calcolo denominato Capcost, disponibile in [32], fissando un valore previsto del CEPCI di 575.

Per la valutazione del costo capitale si è proceduto quindi a un dimensionamento di massima delle principali apparecchiature. In particolare:

- per le colonne è stato fissato un diametro di 0.9 m, un interpiatto di 0.5 m e una distanza di 1 m del primo e ultimo piatto rispettivamente dalla testa e dal fondo della colonna, per consentire l'introduzione dei fluidi mediante appositi distributori e per un eventuale demister per la separazione di gocce di liquido eventualmente trascinate dalla fase gassosa.
- per le apparecchiature di scambio termico si è proceduto ad un dimensionamento di massima per determinare la superficie di scambio necessaria. A questo fine, il coefficiente di trasferimento di calore globale necessario per il calcolo è stato fissato in funzione delle caratteristiche dei fluidi trattati in ogni apparecchiatura sulla base delle indicazioni di letteratura [35]. In particolare, per l'E1 (aria-acqua) è stato fissato il valore di  $150 \text{ kCal m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , per l'E2 (solvente organico-solvente organico) il valore di  $260 \text{ kCal m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , per l'E3 (condensatore ad acqua) il valore di  $520 \text{ kCal m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ K}^{-1}$  e per l'E4 (solvente organico-acqua) il valore di  $430 \text{ kCal m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ; per gli scambiatori E5 e E6 (solvente organico- vapore a bassa pressione) è stato assunto un valore del coefficiente di trasferimento di  $750 \text{ kCal m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .
- il compressore è stato scelto sulla base della portata e della potenza richiesta
- nel costo di capitale è stato incluso il costo della soluzione amminica, valutata assumendo un volume di soluzione di  $5 \text{ m}^3$  e un costo dei solventi di 1500 €/ton di n-propanolo, di 770 €/ton di glicol etilenico e di 7750 €/ton di AMP . Si nota, comunque, che tale voce di costo non è rilevante.

Nella sono riportati i risultati delle valutazioni del costo di capitale per due impianti alimentati con un biogas con il 50% di  $\text{CH}_4$  e con il 70%  $\text{CH}_4$ ; i dati più dettagliati sono riportati nelle Tabelle dell' Appendice F. Si nota l'incidenza rilevante del costo delle unità di scambio termico, dovuto per la maggior parte allo scambiatore per il recupero di calore dall'ammina rigenerata, scambiatore che lavora con un coefficiente di scambio basso e ha una superficie molto elevata.

**Tabella 16 Costi di capitale stimati per impianti di upgrading alimentati con biogas al 50% e al 70% di metano**

		Biogas al 50% di $\text{CO}_2$	Biogas al 30% di $\text{CO}_2$
colonna di assorbimento	k€	105	105
colonna di rigenerazione	k€	99	99
scambiatori di calore	k€	372	271
compressore	k€	110	110
serbatoio	k€	10.5	10.5
soluzione di ammina	k€	12.6	12.6
<b>costi di capitale</b>	<b>k€</b>	<b>709.1</b>	<b>608.1</b>

#### 4.5.2 Valutazione dei costi di esercizio

I costi di esercizio sono stati valutati come somma di costi fissi (manutenzione, spese generali, overheads, etc), considerati proporzionali al costo di capitale, e costi diretti, dovuti al costo delle materie prime e delle utilities. In particolare

- i costi fissi annui sono stati valutati come  $0.18 \times (\text{costo capitale})$
- i costi diretti sono stati valutati come costi delle utenze elettriche (compressione dell'alimentazione) e di refrigerazione/riscaldamento evidenziate nello schema di processo.

Il costo operativo è quindi ottenuto come

$$COM_d = 0.18 \times (\text{costo capitale}) + 1.23(C_{UT} + C_s)$$

Non sono stati inclusi i costi per il reintegro della soluzione amminica, perché non significativo, e i costi di personale, perché difficilmente valutabili per questa tipologia di impianto.

Nel seguito si riporta una valutazione dei costi di esercizio nell'ipotesi di energia elettrica acquistata dalla rete al costo di 55.6 Euro/GJ (0.2 Euro/kWh) mentre i costi per l'acqua di raffreddamento utilizzata negli scambiatori E1, E3 ed E4 e per il vapore a bassa pressione utilizzato per il riscaldamento della colonna di rigenerazione sono stati fissati a 3.43 Euro/GJ e 10.3 Euro/GJ rispettivamente.

I risultati dell'analisi dei costi di esercizio sono riportati nella Tabella 17; per i dettagli si rimanda sempre alle Tabelle in Appendice F.

Si evidenzia che i costi di esercizio sono determinati per un percentuale del 30 -33% dai costi fissi, legati al costo di capitale; una percentuale tra il 27 e il 33% (a seconda della composizione del biogas) è determinata dal costo del vapore per l'unità di rigenerazione. La parte rimanente (circa il 30%) è dovuta al costo dell'energia elettrica e dell'acqua di raffreddamento.

**Tabella 17 Valutazione dei costi di esercizio per impianti di upgrading alimentati con biogas al 50% e al 70% di metano**

			<b>Biogas 50% di CO<sub>2</sub></b>	<b>Biogas 30% di CO<sub>2</sub></b>
costi fissi	0.18 (costo di capitale)	k€/anno	127.6	109.5
energia elettrica	$C_{UT}$	k€/anno	55	55
fluidi di servizio	Vapore	k€/anno	140.5	85.7
	Acqua refrigerata	k€/anno	49.2	31.4
utilities	$1.23 (C_{UT} + \text{fluidi di servizio})$	k€/anno	301	211.6
<b>costi di esercizio</b>		<b>k€/anno</b>	<b>429</b>	<b>321</b>

#### 4.5.3 Valutazione dei costi di upgrading del biogas

I costi di produzione del biometano sono stati valutati sulla base dei costi di capitale e di produzione, assumendo un tasso di operatività del 95%; i risultati ottenuti sono sintetizzati nella Tabella 18.

**Tabella 18 Costi di upgrading per diverse composizioni del biogas**

		<b>Biogas al 50% di CO<sub>2</sub></b>	<b>Biogas al 30% di CO<sub>2</sub></b>
costi di esercizio	k€/anno	429	321
ammortamento <sup>a</sup>	k€/anno	47.3	40.5
interessi <sup>b</sup>	k€/anno	28.4	24.3
<i>costi totali</i>	<i>k€/anno</i>	<i>505</i>	<i>386</i>
metano prodotto	kNm <sup>3</sup> /anno	2316	3286.5
biometano prodotto	kNm <sup>3</sup> /anno	2388	3385
<b>costo di upgrading</b>	<b>€/Nm<sup>3</sup> metano</b>	<b>0.218</b>	<b>0.118</b>
	<b>€/Nm<sup>3</sup> biometano</b>	<b>0.211</b>	<b>0.114</b>

<sup>a</sup> tempo di ammortamento di 15 anni

<sup>b</sup> capitale di debito 80%, tasso di interesse 5%

Anche se si tratta di valutazioni di larga massima, è interessante rilevare che, partendo da un biogas al 50% di CO<sub>2</sub>, il costo dell'upgrading con il processo analizzato è in linea con quello stimato per un processo basato sulla Pressure Swing Adsorption, che ha consumi energetici inferiori, ma porta a recuperi di metano più bassi. Per altro i costi si riducono a quasi il 50% se si tratta un biogas di buona qualità, con un contenuto in metano del 70%; in questo caso il processo di assorbimento con ammine in solventi organici potrebbe essere molto competitivo. Ancora una volta, si evidenzia come una ottimizzazione del processo di digestione anaerobica che porti a miglioramenti nella qualità del biogas avrebbe significative ripercussioni anche sul costo del processo di upgrading.

Ovviamente, una valutazione tecnico-economica di un processo di upgrading deve tener conto dei costi di tutta la filiera di trattamento, includendo i pre-trattamenti per la disidratazione e la rimozione dell'H<sub>2</sub>S e la gestione dell'off-gas. In particolare, si sottolinea il problema dello smaltimento dell'off-gas che ha un contenuto di circa il 4% di organici volatili; il gas non può essere immesso nell'atmosfera e probabilmente deve essere inviato a combustione, eventualmente miscelandolo con il biogas grezzo per aumentarne il potere calorico o utilizzando sistemi di combustione senza fiamma; un'alternativa possibile è quella dell'ossidazione catalitica, soprattutto se si devono raggiungere specifiche molto stringenti sulle emissioni.

## 5 Conclusioni

L'assorbimento della CO<sub>2</sub> con ammine in solventi organici protici è un processo innovativo che può costituire un'alternativa al classico assorbimento con soluzioni acquose di ammine. La ricerca svolta ha portato all'acquisizioni di elementi interessanti per valutare la fattibilità e la convenienze economica dell'applicazione di tale processo per l'upgrading del biogas prodotto nella digestione anaerobica di rifiuti zootecnici o scarti agro-alimentari, utilizzando un'ammina stericamente impedita (2-ammino-2-metil-1-propanolo) in una miscela glicol etilenico-n-propanolo. In particolare:

- la sperimentazione condotta in un sistema semi-batch in cui sono realizzati cicli ripetuti di assorbimento della CO<sub>2</sub> in soluzione amminica (2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP) in miscela glicol etilenico e propanolo) e rigenerazione della soluzione in corrente di azoto ha evidenziato che si possono ottenere loading (moli di CO<sub>2</sub> assorbita per mole di ammina) intorno al 50% con gas al 30% di CO<sub>2</sub> e intorno all'80% con gas al 50 o al 70% di CO<sub>2</sub>. Si è evidenziato, inoltre, che è possibile rigenerare efficacemente la soluzione amminica operando a temperature inferiori ai 100°C: a 70°C il tempo di rigenerazione è di circa 12 min mentre scende a poco più di 5 minuti a 90°C;
- sulla base dei risultati ottenuti è stata descritta la velocità dell'assorbimento chimico della CO<sub>2</sub> in soluzioni glicol etilenico – propanolo con una cinetica apparente del primo ordine rispetto alla concentrazione di CO<sub>2</sub> molecolare presente in soluzione e con la concentrazione di ammina libera, con una costante cinetica dell'ordine di 0.03 (s moli/L)<sup>-1</sup>. La cinetica di rigenerazione può essere descritta come una cinetica del primo ordine rispetto alla concentrazione del complesso ammina-CO<sub>2</sub>, con costante cinetica di circa 0.005 s<sup>-1</sup> a 70°C e 0.013 s<sup>-1</sup> a 90°C.
- sulla base delle informazioni reperite in letteratura e dei risultati ottenuti nella sperimentazione, si è quantificato lo schema di un processo di assorbimento e rigenerazione che permette di ottenere un biometano al 97% di metano, con un recupero del metano superiore al 98%. Con riferimento all'upgrading di 500 Nm<sup>3</sup>/h di biogas, è stato valutato che il processo richiede un consumo di energia termica di 2.5-3 kJ/kg di CO<sub>2</sub> assorbita, corrispondenti a 5.7 kJ/Nm<sup>3</sup> di biogas prodotto se la concentrazione di CH<sub>4</sub> nel biogas è del 50% e si riduce a 2.5 kJ/Nm<sup>3</sup> se il biogas contiene il 70% di metano. I costi dell'upgrading sono quindi stimati a circa 0.22 Euro/Nm<sup>3</sup> se il biogas contiene il 50% di metano, ma si riducono a circa 0.12 Euro/Nm<sup>3</sup> se il biogas contiene il 70% di metano.

Il processo appare quindi molto promettente, soprattutto se si considera che non si è proceduto a un'accurata ottimizzazione del processo stesso ed è ragionevole ipotizzare che ci siano ampi margini di miglioramento delle performance e di riduzione dei consumi energetici e dei costi. In ogni caso, nello schema di processo proposto i consumi energetici (energia termica) sono ancora elevati, ma indubbiamente significativamente più bassi di quelli relativi a un processo amminico tradizionale (3-4 kJ/kg CO<sub>2</sub> assorbita); poiché il consumo energetico è, in questo tipo di processi, sostanzialmente proporzionale alla quantità di CO<sub>2</sub> assorbita, il processo proposto potrebbe essere particolarmente conveniente o in associazione a altri trattamenti che riducono la concentrazione di CO<sub>2</sub> nel biogas senza arrivare alle specifiche richieste per l'immissione in rete o nei casi in cui il processo di digestione sia ben realizzato e conduca alla produzione di biogas di buona qualità.

Ovviamente, le conclusioni presentate sono relative ai risultati di una valutazione di massima, basata su un limitato numero di prove sperimentali effettuate su scala di laboratorio e orientate all'ottenimento di indicazioni preliminari per lo sviluppo di una nuova tecnologia. Tali conclusioni dovrebbero essere validate dai risultati di una sperimentazione più ampia, che preveda prove di assorbimento e rigenerazione in continuo, realizzata anche su impianto pilota.

## 6 Riferimenti bibliografici

1. G.Sartori, W.A. Ho, W.A. Thaler G.R. Chludzinski, J.C. Wilbur "Sterically hindered amines for acid gas absorption", in Carbon Dioxide Chemistry: Environmental Issues. J. Paul Th, C.M. Pradier editors, Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K 1994
2. J.Reza, A.Trejo, "Degradation of aqueous solution of alkanolamineblends at high temperature, under the pressure of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S", Chem. Eng. Comm. 193 (2006), 129-138
3. P.C. Rooney, M.S. Dupart, T.R. Bacon, "Oxygen's role in alkanolamine degradation". Hydrocarbon Processing, 77 (1998), 109.
4. M. R. M. Abu-Zahra, L. H. J. Schneiders, J. P. M. Niederer, P. H. M. Feron, G. F. Versteeg, "CO<sub>2</sub> capture from power plants: Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine", Int. J. Greenhouse Gas Control 1 (2007), 37-46.
5. A. B. Rao, E. S. Rubin, "Technical, A. Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO<sub>2</sub> Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control", Environ. Sci. Technol. 36, (2002), 4467-4475.
6. L. Dubois, D. Thomas, "Screening of Aqueous Amine-Based Solvents for Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture by Chemical Absorption", Chem. Eng. Technol. 35 (2012), 513-524.
7. D. Singh, E. Croiset, P.L. Douglas, M.A. Douglas, "Technoeconomic study of CO<sub>2</sub> capture from an existing coal-fired power plant: MEA scrubbing vs. O<sub>2</sub>/ CO<sub>2</sub> recycle combustion", Energy Convers. Manage. 44 (2003), 3073-3091.
8. P. Mores, N. Scenna, S. Mussati, "CO<sub>2</sub> capture using monoethanolamine (MEA) aqueous solution: Modeling and optimization of the solvent regeneration and CO<sub>2</sub> desorption process", Energy 45 (2012), 1042-1058.
9. Y.S. Yu, Y. Li, Q. Li, J. Jiang, Z.X. Zhang, "An innovative process for simultaneous removal of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> from flue gas of a power plant by energy integration" Energy Convers. Manage. 50 (2009), 2885-2892.
10. S.H. Ali, S.Q. Merchant, M.A. Fahim, "Kinetic study of reactive absorption of some primary amines with carbon dioxide in ethanol solution", Sep. Purif. Technol. 18 (2000), 163-175.
11. S.W. Park, J.W. Lee, B.S. Choi, "Kinetics of Absorption of Carbon Dioxide in Monoethanolamine Solutions of Polar Organic Solvents", J. Ind. Eng. Chem. 11 (2005), 202-209.
12. Y.S. Yu, H.F. Lu, T.T. Zhang, Z.X. Zhang, G.X. Wang, V. Rudolph, "Determining the Performance of an Efficient Nonaqueous CO<sub>2</sub> Capture Process at Desorption Temperatures below 373 K", Ind. Eng.Chem. res. (2013).
13. M.C. Annesini, R. Augelletti, P. De Filippis, M.L. Santarelli, N. Verdone "Analisi tecnico-scientifica di processi innovativi di upgrading del biogas a biometano: processi di separazione della co<sub>2</sub> basati sulla formazione di idrati o sull'assorbimento con ammine in ambiente non acquoso """, Ricerca di sistema elettrico, Report Rds/2013/170
14. F. Barzaglia, F. Mania, M. Peruzzini, "Efficient CO<sub>2</sub> absorption and low temperature desorption with non-aqueous solvents based on 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP)", International Journal of Greenhouse Gas Control 16 (2013), 217-223.
15. V. Barbarossa, F. Barzagli, F. Mani, S. L. Stoppioni and G. Vanga, " Efficient CO<sub>2</sub> capture by non-aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and low temperature solvent regeneration", RSC Adv. (2013), 3, 12349-12355.
16. F. Barzagli, S. Lai, F. Mani, "CO<sub>2</sub> Capture by Liquid Solvents and their Regeneration by Thermal Decomposition of the Solid Carbonated Derivatives", Chem. Eng. Technol. (2013), 36, 1847-1852.
17. S.Lai, F.Mani, M.Passaponti, P.Stoppioni, " Studio dei processi chimico-fisici di upgrading del biogas a biometano con separazione di CO<sub>2</sub> mediante assorbimento con soluzioni amminiche in solvente organico", Ricerca di sistema elettrico, Report Rds/2013/169.
18. F. Barzagli, S.Lai, F.Mani, P.Stopponi "Novel non.aqueous amine solvents for biogas upgrading" Energy & Fuels 28 (2014), 5252-5258

19. H. Lepaumier, D. Picq, P. Carrette “ New ammines for CO<sub>2</sub> capture. I: Mechanisms of ammine degradation in the presence of CO<sub>2</sub>” *Ind. Eng. Chem. Res.* (2009), 48, 9061-9067.
20. H. Lepaumier, D. Picq, P. Carrette “ New ammines for CO<sub>2</sub> capture. II: Oxidative degradation Mechanisms” *Ind. Eng. Chem. Res.* (2009), 48, 9068-9075.
21. P. Zhang, Y. Shi, J. Wei, W. Zhao. Q. Ye. “Regeneration of 2-amino-2-methyl-1-propanol used for carbon dioxide absorption”. *Journal of Environmental Sciences* 20 (2008), 39–44.
22. P.D. Vaidya, E.Y. Kenig. “CO<sub>2</sub>-Alkanolamine Reaction Kinetics: A Review of Recent Studies”. *Chem. Eng. Technol.* 30 (2007), 1467–1474.
23. A.K. Chakraborty, G. Astarita, K.B. Bischoff. “CO<sub>2</sub> Absorption in Aqueous Solutions of Hindered Amines”. *Chem. Eng. Sci.* 41 (1986), 997–1003.
24. A.K. Saha, S.S. Bandyopadhyay. “Kinetics of Absorption of CO<sub>2</sub> into Aqueous Solutions of 2-Amino-2-methyl-1-propanol”. *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995), 3587–3598
25. H. Yamada, Y. Matsuzaki, T. Higashii, S. Kazama. “Density Functional Theory Study on Carbon Dioxide Absorption into Aqueous Solutions of 2-Amino-2-methyl-1-propanol Using a Continuum Solvation Model”. *J. Phys. Chem. A* 115 (2011), 3079–3086.
26. Y. Matsuzaki, H. Yamada, F.A. Chowdhury, T. Higashii, M. Onoda. “Ab Initio Study of CO<sub>2</sub> Capture Mechanisms in Aqueous Monoethanolamine: Reaction Pathways for the Direct Interconversion of Carbamate and Bicarbonate”. *J. Phys. Chem. A* 117 (2013), 9274–9281.
27. S. Xu, Y-W. Wang, F.D. Otto, A.E. Mather “Kinetics of the reaction of carbon dioxide with 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions”, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996), 841-850.
28. Autorità per l’energia elettrica e il gas. Regolazione tecnica ed economica delle connessioni di impianti di produzione di biometano alle reti del gas naturale ( 160/2012/R/GAS) Technical Report 26 Aprile 2012.
29. Gerrad W. “Solubility of Gases and Liquids. Springer”, 1976
30. X. Gui , Z. Tang, W. Fei. ” Solubility of CO<sub>2</sub> in Alcohols, Glycols, Ethers, and Ketones at High Pressures from (288.15 to 318.15)”, *K. Journal of Chemical & Engineering Data.* 56 (2011), 2420–2429.
31. C. Zheng, J. Tan, Y.J. Wang, G. S. Luo “ CO<sub>2</sub> solubility in a mixture absorption system of 2-amino-2 methyl-1-propanol with ethylene glycol” *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 12247-12252.
32. R. Turton, R. Bailie, W. B. Whiting, J. Shaeiwitz, D. Bhattacharyya “Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes”, 4th Edition, Prentice Hall (2012).
33. G. D. Ulrich “Guide to Chemical Engineering Process Design and Economics”. Wiley, 1984.
34. M. S. Peters, K. D. Timmerhaus “Plant Design and Economics for Chemical Engineers”, 5th Edition, McGraw-Hill, 2002.
35. D.W. Green , R. H. Perry, Perry’s Chemical Engineering Handbook, 8th Ed. (2007) Mc Graw Hill
36. A.S. Foust, L.A. Wenzel, C.W. Clump, L. Maus, and L.B. Andersen “Principles of Unit Operations” John Wiley and Sons (New York), 1964.
37. C.L. Yaws “Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons”. William Andrew Inc.(2008).
38. C.L. Yaws “Transport Properties of Chemicals and Hydrocarbons”. William Andrew Inc. (2009).
39. G.D. Pappa, C. Anastasi, E.C. Voustas “Measurements and thermodynamic modeling of the phase equilibrium of aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions”. *Fluid Phase Equilibria*, 243 (2006) 193–197.
40. AMP - ANGUS Chemie GmbH Technical Data Sheet.

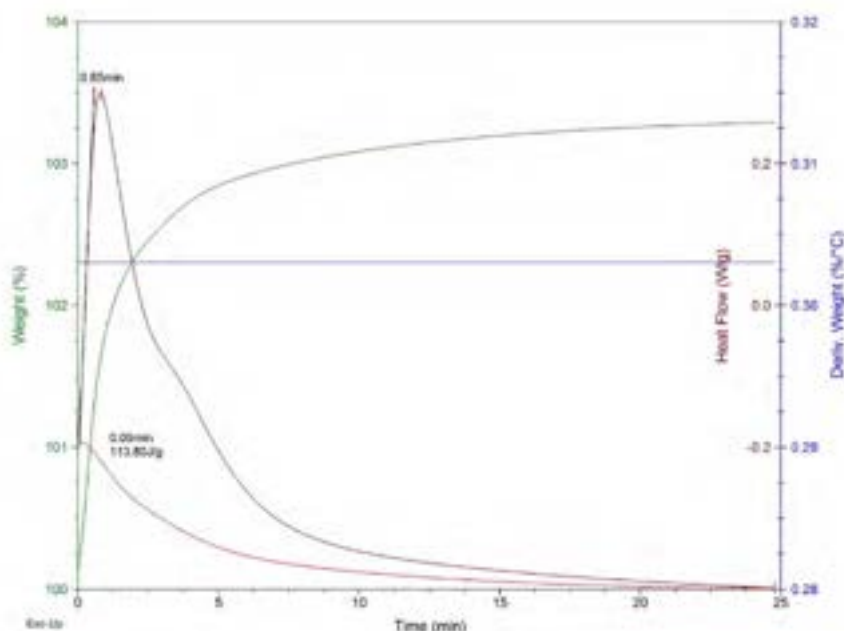


## APPENDICE A – Analisi termica per la determinazione del calore di assorbimento della CO<sub>2</sub> su AMP

L'assorbimento della CO<sub>2</sub> su AMP assorbito su matrice inerte (allumina neutra) è stato analizzato all'analisi termica, utilizzando una TG-DSC TA Instruments; le prove sono state condotte nelle seguenti condizioni sperimentali:

- AMP: 15.69 % su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Temperatura di assorbimento: 30 °C
- Portata CO<sub>2</sub>: 5 mL/min

In Figura A1 è riportato il termogramma ottenuto:



**Figura A1 - Termogramma relativo all'assorbimento di CO<sub>2</sub> in AMP**

Dalla analisi termica eseguita si determina un loading di 0.42 moli di CO<sub>2</sub> per mole di ammina e un calore di assorbimento pari a

$$\Delta H_{ass} = 64.5 \text{ kJ/mol AMP} \quad \text{ovvero} \quad \Delta H_{ass} = 153.6 \text{ kJ/mol AMP}$$

Da notare che per la metodologia utilizzata i valori di entalpia di assorbimento riportati sono relativi alla formazione di carbammato solido.

Non è stato infine possibile valutare il calore di assorbimento dell'AMP in soluzione di glicol etilenico e propanolo a causa della elevata velocità di evaporazione della soluzione.

## APPENDICE B – Cinetica di reazione di assorbimento

Anche se l'espressione della cinetica di reazione introdotta nel paragrafo è da intendersi come espressione empirica, idonea a descrivere i risultati sperimentali, si osserva che essa è compatibile con l'ipotesi che nel sistema abbiano luogo due reazioni irreversibili di formazione di carbammati e alchilcarbonati



dove ROH indica il solvente protico, entrambe con cinetica del I ordine rispetto alla  $\text{CO}_2$  e alla concentrazione di ammina libera ( $c_{\text{AMP}}$ ):

$$r_{\text{CO}_2} = (k_1 + k_2)c_{\text{CO}_2}c_{\text{AMP}} \quad (\text{B1})$$

$$r_{\text{AMP}} = (2k_1 + k_2)c_{\text{CO}_2}c_{\text{AMP}} \quad (\text{B2})$$

Si nota che per la reazione IV, l'ipotesi di cinetica primo ordine rispetto alla concentrazione di ammina è coerente con lo schema di due reazioni in serie con formazione di un intermedio ( $\text{AMP}^+\text{COO}^-$ ), come descritto nel paragrafo 2.1.

In questo schema, la  $\text{CO}_2$  viene assorbita e reagisce nella fase liquida con una costante cinetica apparente,  $k = k_1 + k_2$ , risultante dalla cinetica di formazione del carbammato e del carbonato alchilico; inoltre, con le ipotesi fatte, l'assorbimento chimico di una mole di  $\text{CO}_2$  determina il consumo di  $(2k_1 + k_2)/(k_1 + k_2)$  moli di ammina. In questo schema, il loading risulta pari a:

$$L = \frac{k_1 + k_2}{2k_1 + k_2} \quad (\text{B3})$$

indipendente dalla concentrazione di ammina e costante nel corso di una prova batch.

Da un altro punto di vista, l'espressione cinetica proposta è consistente con l'ipotesi di una reazione reversibile



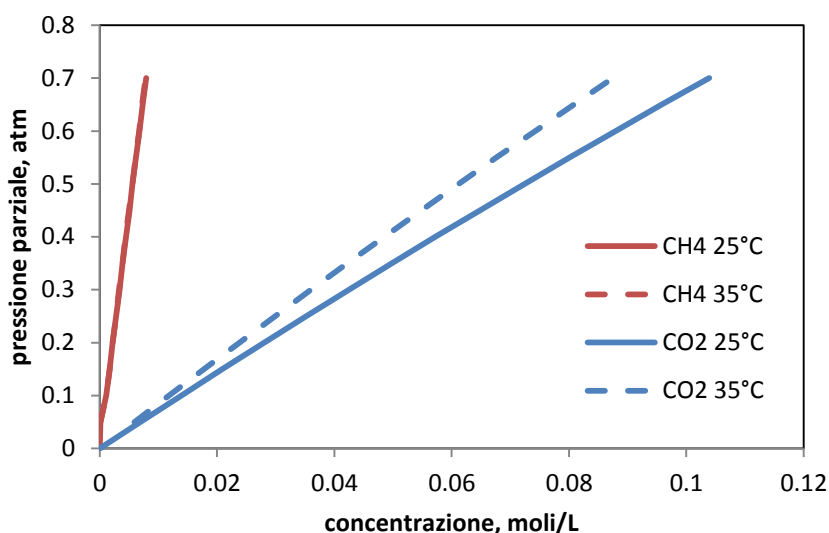
dove AMPC rappresenta un generico complesso AMP- $\text{CO}_2$  nel rapporto 1:1 (come nella formazione dell'alchilcarbonato), se si considera che in tutto il processo la concentrazione di  $\text{CO}_2$  molecolare in soluzione sia costante e pari a quella di equilibrio con il gas e si considera che

$$L_{\text{max}} = \frac{K_{\text{eq}}c_{\text{CO}_2}}{1 + K_{\text{eq}}c_{\text{CO}_2}}$$

Da questo punto di vista, il loading massimo dovrebbe aumentare all'aumentare della concentrazione di  $\text{CO}_2$  in soluzione (e quindi all'aumentare della pressione parziale di  $\text{CO}_2$  nel gas) con un andamento a saturazione, come per altro osservato sperimentalmente.

## APPENDICE C – Solubilità della CO<sub>2</sub> e del metano in soluzioni di glicol etilenico-n-propanolo

La solubilità della CO<sub>2</sub> e del CH<sub>4</sub> in miscela glicol etilenico – n-propanolo (1:1 vol) sono state valutate utilizzando l'equazione di stato di Peng e Robinson, ottenendo gli andamenti riportati nella Figura C1. Dagli andamenti riportati si stimano i valori delle costanti di Henry riportati nella Tabella C1.



**Figura C1 Solubilità della CO<sub>2</sub> e del CH<sub>4</sub> nella soluzione glicol-propanolo (1:1 vol) valutate dall'equazione di Peng e Robinson.**

**Tabella C1 Costante di Henry di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> in miscela G/P (1:1 vol) e in acqua**

T, °C	H, atm/(mol/L) <sup>(1)</sup>		H <sub>w</sub> , atm/(mol/L) <sup>(2)</sup>	
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
25	6.7	86.2	29.2	740.5
35	8.0	87.6	37.5	870.2

<sup>(1)</sup> Valutata dall'equazione di Peng e Robinson

<sup>(2)</sup> Ref. [36]

Si evidenzia come la CO<sub>2</sub> sia anche fisicamente molto più solubile del CH<sub>4</sub> nella miscela glicol-propanolo, con una selettività dell'assorbimento fisico pari a

$$S_{CO_2/CH_4} = \frac{c_{CO_2}/c_{CH_4}}{p_{CO_2}/p_{CH_4}} = \frac{H_{CH_4}}{H_{CO_2}} \sim 13$$

Si nota, tuttavia, che la selettività nei solventi organici è comunque inferiore alla selettività in acqua (~ 25) e che la solubilità del metano nei solventi organici è di un ordine di grandezza superiore alla solubilità del metano in acqua. Questo dato è di fondamentale importanza per lo sviluppo di un processo di upgrading: in questo processo, infatti, la solubilità del metano nel solvente determina il recupero di metano che si può realizzare. Ne deriva che, operando l'assorbimento in soluzioni di ammine in glicol etilenico e propanolo, è difficile ottenere recuperi di CH<sub>4</sub> elevatissimi (>99%) come normalmente ottenuto con le ammine in acqua.

## APPENDICE D – Proprietà chimico-fisiche dell'AMP

Nella Tabella D1 sono riportati i valori di alcune proprietà fisiche dell'AMP, di interesse per lo sviluppo di un processo di assorbimento della CO<sub>2</sub>.

**Tabella D1 Proprietà chimico-fisiche dell'AMP [37,38]**

MW	[kg/kmole]	89.14				
NBP	[°C]	179.2				
T <sub>c</sub>	[°C]	361.8				
P <sub>c</sub>	[atm]	48.0				
V <sub>c</sub>	[m <sup>3</sup> /kmole]	0.316				
			A	C	C	n
ρ	[g/mL]	A/B <sup>-(1-T/C)<sup>n</sup></sup>	0.2971	0.24499	571.82	0.28571
ΔH <sub>vap</sub>	[kJ/mol]	A/B <sup>-(1-T/C)<sup>n</sup></sup>	66.1486	571.82		0.38

Nella Tabella D2 sono riportati i valori della tensione di vapore dell'AMP nell'intervallo tra 20 e 140°C. In questo intervallo di temperatura i valori di tensione di vapore possono essere correlati con:

$$\ln p_s = 16.1948 - \frac{4165.21}{T - 77.30} \quad p_s \text{ kPa } T \text{ K}$$

**Tabella D2 Tensione di vapore dell'AMP [39,40]**

T[°C]	ps [kPa]
20,0	0,045
100,1	8,0
108,2	13,0
114,9	16,0
119,9	20,0
124,1	24,0
127,9	28,0
131,3	32,0
134,6	36,0
137,2	40,0
139,8	44,0

## APPENDICE E – Proprietà delle correnti del processo

<b>Biogas al 50% di CO<sub>2</sub></b>																	
Stream Name	BIOGAS	BIOMETANO	AMMINA	AMMINA	AMMINA	ARIA	OFF_GAS SOLVENTE	REINTEGRO	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
Phase			RICH	LEAN				SOLVENTE									
Temperature °C	Vapor	Vapor	Liquid	Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Liquid	Liquid	Vapor	Mixed	Vapor	Mixed	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
Pressure atm	25.00	25.03	36.76	89.82	120.00	120.00	25.00	25.00	25.00	122.10	80.00	78.30	25.00	43.87	43.68	43.64	25.00
Rate kmol/h	1.00	2.50	2.50	1.00	1.00	1.00	1.00	2.00	2.00	2.50	2.50	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Fluid Rates kmol/h	25.54	12.81	379.99	368.58	10.00	23.51	6.80	0.79	25.54	25.54	379.99	30.30	30.30	368.58	375.70	376.49	376.49
AMP	0.00	0.00	59.34	59.29	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	59.34	0.04	0.04	59.29	59.33	59.33	59.33
EG	0.00	0.00	181.47	181.27	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	181.47	0.19	0.19	181.27	181.47	181.47	181.47
PROPANOL	0.00	0.09	135.23	127.70	0.00	0.74	6.51	0.79	0.00	0.00	135.23	7.25	7.25	127.70	134.52	135.32	135.32
CO <sub>2</sub>	12.77	0.24	16.19	3.65	0.00	12.47	0.06	0.00	12.77	12.77	16.19	12.53	12.53	3.65	3.65	3.65	3.65
METHANE	12.77	12.43	0.34	0.00	0.00	0.34	0.00	0.00	12.77	12.77	0.34	0.34	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00
N <sub>2</sub>	0.00	0.03	0.00	0.03	7.90	7.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.87	7.87	0.03	0.03	0.03	0.03
O <sub>2</sub>	0.00	0.02	0.00	0.02	2.10	2.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.08	2.08	0.02	0.02	0.02	0.02

<b>Biogas al 30% di CO<sub>2</sub></b>																	
Stream Name	BIOGAS	BIOMETANO	AMMINA	AMMINA	AMMINA	ARIA	OFF_GAS SOLVENTE	REINTEGRO	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
Phase			RICH	LEAN				SOLVENTE									
Temperature °C	Vapor	Vapor	Liquid	Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Liquid	Liquid	Vapor	Mixed	Vapor	Mixed	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
Pressure atm	25.0	25.2	39.7	90.4	120.0	120.0	25.0	25.0	25.0	123.0	80.0	77.9	25.0	47.1	46.5	46.4	25.0
Rate kmol/h	1.0	2.5	2.5	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.5	2.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Fluid Rates kmol/h	25.5	18.2	200.5	194.8	7.0	15.0	4.2	0.6	25.5	25.5	200.5	19.2	19.2	194.8	198.9	199.4	199.4
AMP	0.0	0.0	31.3	31.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	31.3	0.0	0.0	31.1	31.2	31.2	31.2
EG	0.0	0.0	96.4	96.3	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	96.4	0.1	0.1	96.3	96.4	96.4	96.4
PROPANOL	0.0	0.1	71.5	67.1	0.0	0.5	4.0	0.6	0.0	0.0	71.5	4.5	4.5	67.1	71.0	71.6	71.6
CO <sub>2</sub>	7.7	0.4	8.3	0.9	0.0	7.3	0.0	0.0	7.7	7.7	8.3	7.3	7.3	0.9	0.9	0.9	0.9
METHANE	17.9	17.6	0.2	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	17.9	17.9	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
N <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	5.5	5.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.5	5.5	0.0	0.0	0.0	0.0
O <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0

## APPENDICE F – Valutazione dei costi

### Biogas al 50% di CH<sub>4</sub>

Name	Total Module Cost	Grass Roots Cost	Utility Used	Efficiency	Actual Usage	Annual Utility Cost
C-101	\$ 61,900	\$ 88,200	NA			
D-101	\$ 79,100	\$ 113,000	Electricity	0.9	33.3 kilowatts	\$ 70,900
E-101	\$ 18,300	\$ 26,100	Refrigerated Water		100 MJ/h	\$ 3,687
E-102	\$ 229,800	\$ 327,000				
E-103	\$ 20,100	\$ 28,700	Refrigerated Water		390 MJ/h	\$ 14,380
E-104	\$ 91,400	\$ 130,000	Refrigerated Water		1240 MJ/h	\$ 45,500
E-105	\$ 20,000	\$ 28,700	Low-Pressure Steam		840 MJ/h	\$ 92,830
E-106	\$ 99,900	\$ 142,000	Low-Pressure Steam		800 MJ/h	\$ 88,410
T-101	\$ 135,000	\$ 190,000	NA			
T-102	\$ 103,000	\$ 137,000	NA			
V-101	\$ 13,600	\$ 19,400	NA			
V-102	\$ 23,600	\$ 33,500	NA			
<b>Totals</b>	<b>\$ 896,000</b>	<b>\$ 1,260,000</b>				<b>\$ 316,000</b>

### Biogas al 70% di CH<sub>4</sub>

Name	Total Module Cost	Grass Roots Cost	Utility Used	Efficiency	Actual Usage	Annual Utility Cost
C-101	\$ 61,900	\$ 88,200	NA			
D-101	\$ 79,100	\$ 113,000	Electricity	0.9	33.3 kilowatts	\$ 70,900
E-101	\$ 18,300	\$ 26,100	Refrigerated Water		100 MJ/h	\$ 3,687
E-102	\$ 162,827	\$ 232,000				
E-103	\$ 19,026	\$ 27,100	Refrigerated Water		243 MJ/h	\$ 8,960
E-104	\$ 50,400	\$ 72,000	Refrigerated Water		755 MJ/h	\$ 27,830
E-105	\$ 18,300	\$ 26,100	Low-Pressure Steam		500 MJ/h	\$ 55,260
E-106	\$ 81,000	\$ 115,000	Low-Pressure Steam		500 MJ/h	\$ 55,260
T-101	\$ 135,000	\$ 190,000	NA			
T-102	\$ 103,000	\$ 137,000	NA			
V-101	\$ 13,600	\$ 19,400	NA			
V-102	\$ 23,600	\$ 33,500	NA			
<b>Totals</b>	<b>\$ 766,000</b>	<b>\$ 1,080,000</b>				<b>\$ 222,000</b>

## Breve curriculum del gruppo di ricerca

*Maria Cristina Annesini*, responsabile dell'Accordo di Collaborazione, è professore ordinario del settore disciplinare Principi di Ingegneria Chimica all'Università degli Studi di Roma "La Sapienza", dove attualmente tiene i corsi di Fenomeni di Trasporto e di Reattori Chimici. La sua attività di ricerca, documentata da oltre 100 pubblicazioni e comunicazioni a congressi, riguarda la termodinamica degli equilibri di fase (con particolare riferimento alle applicazioni a processi di separazione non convenzionali e, tra questi, all'adsorbimento), la cinetica e la reattoristica chimica e biochimica, i processi biologici di trattamento degli effluenti liquidi. Recentemente ha partecipato a due progetti FISR per la produzione di idrogeno rispettivamente mediante steam reforming del metano in reattori a membrana e mediante cicli termochimici; attualmente partecipa al progetto Metisol per la realizzazione di un prototipo tecnologico-innovativo per la produzione di miscele metano-idrogeno (idrometano), alimentato da energia solare ed è responsabile del gruppo di lavoro dell'Università di Roma "La Sapienza" del progetto CoMETHy per lo sviluppo di un reformer alimentato a energia solare per produzione di idrogeno da diversi combustibili riformabili.

*Paolo de Filippis* ha conseguito la Laurea con lode in Ingegneria Chimica presso l'Università di Roma "La Sapienza" nel 1988. Dal 1991 al 2000 è stato ricercatore universitari presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma "La Sapienza" afferendo al dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente dal 2000 professore associato di Ingegneria Chimica (SSD ING-IND/27).

L'attività di ricerca, svolta in parte presso istituti di ricerca internazionali (IFP, University of Wyoming, Western Research Institute) ha riguardato lo studio dei processi per la produzione di gas di sintesi ed idrogeno attraverso gassificazione con ossigeno/aria e vapore, processi di pirolisi e reforming con vapore di carbone, biomasse e rifiuti sia urbani che di natura industriale. Altre tematiche di ricerca sviluppate hanno riguardato problematiche connesse con l'utilizzo di residui pesanti petroliferi, processi di ossidazione con acqua ossigenati.

Nell'ambito della sua attività lavorativa ha svolto numerose collaborazioni e consulenze per società petrolifere, istituti di ricerca nazionali e internazionali e società di ingegneria.

Gli aspetti più applicativi dell'attività scientifica e di ricerca, spesso sviluppati in collaborazione con istituti di ricerca e gruppi industriali nazionali e internazionali sono testimoniati dagli oltre 10 brevetti sia nazionali che internazionali la maggioranza dei quali sviluppati in collaborazione con aziende pubbliche o private.

E' autore di oltre 100 pubblicazioni molte delle quali su riviste internazionali.

*Marco Scarsella* ha conseguito la laurea in Chimica nel 1987, il dottorato di ricerca in Scienze Chimiche nel 1991 e la laurea in Scienze Naturali nel 2008, presso l'Università di Roma "La Sapienza". Dal Novembre 1996 è ricercatore nel settore scientifico disciplinare ING-IND/27 (Chimica Industriale e Tecnologica) e svolge la sua attività presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente dell'Università di Roma "La Sapienza". E' stato docente dei corsi di Chimica Organica e Chimica Industriale Organica per il corso di laurea in Ingegneria Chimica, Catalisi Industriale per il corso di laurea specialistica in Ingegneria Chimica e Chimica dell'Ambiente Marino per il corso di laurea magistrale in Scienze del Mare.

L'attività scientifica, documentata da oltre 70 tra articoli, brevetti e atti di congresso, è per lo più riferibile al miglioramento della qualità di prodotti petroliferi al fine di aumentarne l'ecocompatibilità, al trattamento e recupero di residui industriali, a trattamenti alternativi di desolforazione di frazioni petrolifere e alla produzione ecosostenibile di carburanti mediante l'utilizzo di biomasse.

*Nicola Verdone* si è laureato con lode in Ingegneria Chimica presso l'Università di Roma "La Sapienza" nel 1984. Dal 1985 al 1992 ha prestato servizio presso diverse aziende attive nel campo dell'industria della raffinazione e della produzione di energia, con responsabilità di controllo e ottimizzazione delle unità di processo di raffineria (Raffineria di Roma SpA), di definizione delle specifiche tecniche degli impianti di trattamento dei fumi di combustione (Enel) e di gestione e controllo strategico del settore energia (ENI).

Nel 1992 è entrato nel ruolo dei ricercatori universitari presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma "La Sapienza" afferendo al dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente e dal 2006 è professore associato di Ingegneria Chimica (SSD ING-IND/25).

È autore di più di 60 pubblicazioni e brevetti nei settori della ricerca riguardanti principalmente la termovalorizzazione dei rifiuti solidi (meccanismi cinetici di formazione di diossine e furani, ottimizzazione del recupero di energia e sviluppo di processi innovativi per il trattamento degli effluenti gassosi) e, negli ultimi anni, la produzione di idrogeno e syngas mediante pirolisi, gassificazione e processi di reforming.

*Rosaria Augelletti* è laureata in Ingegneria Chimica presso l'Università degli Studi di Roma "La Sapienza". Attualmente frequenta il secondo anno del corso di dottorato di ricerca in Ingegneria Chimica presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente della Facoltà di Ingegneria. Ha partecipato ad attività di ricerca sull'upgrading del biogas mediante Pressure Swing Adsorption o mediante la formazione di idrati.