



Ricerca di Sistema elettrico

Attività sperimentali relative a tecnologie innovative per la cattura della CO₂ in pre-combustione

*G.Calì, P.Miraglia, F.Tedde, D.Marotto,
P.Deiana, C.Bassano, M.Subrizi, G.Girardi*

ATTIVITÀ SPERIMENTALI RELATIVI A TECNOLOGIE INNOVATIVE PER LA CATTURA DELLA CO₂ IN PRE-COMBUSTIONE

G.Cali, P.Miraglia, F.Tedde, D.Marotto (SOTACARBO)
P.Deiana, C.Bassano, M.Subrizi, G.Girardi (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Obiettivo: Cattura della CO₂ in Post e Pre-Combustione, con produzione di combustibili fossili

Responsabile del Progetto: ing. Stefano Giammartini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Studi sull'utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*"

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Paolo Deiana

Responsabile scientifico SOTACARBO: Ing. Enrico Maggio

Indice

1	GENERALITÀ SULLE TECNOLOGIE DI CATTURA DELLA CO ₂	6
1.1	LE TECNOLOGIE DI CATTURA DELLA CO ₂	6
1.2	PROCESSI DI CATTURA DELLA CO ₂ : CHEMIASSORBIMENTO CON SOLUZIONE ACQUOSA DI AMMINE	7
1.2.1	<i>Il processo: cattura e rigenerazione del solvente</i>	7
1.2.2	<i>Aspetti critici del processo e considerazioni sui solventi impiegati</i>	8
2	L'IMPIANTO PILOTA SOTACARBO	11
2.1	IMPIANTO PILOTA DI GASSIFICAZIONE E TRATTAMENTO SYNGAS	11
2.2	SEZIONI DI CATTURA DELLA CO ₂	11
2.2.1	<i>Sistema di cattura dell'anidride carbonica</i>	11
2.3	SEZIONE DI RIGENERAZIONE DEL SOLVENTE DI CATTURA	12
3	MODIFICHE REALIZZATE SULL'IMPIANTO PILOTA	14
3.1	INSTALLAZIONE DEI DENSIMETRI DT001 E DT002	14
4	TARATURA DEGLI STRUMENTI	16
4.1	DENSIMETRI IN LINEA DT001 E DT002	16
5	MODIFICHE REALIZZATE SULL'IMPIANTO DIMOSTRATIVO	19
5.1	IMPIANTO DIMOSTRATIVO DI GASSIFICAZIONE E LAVAGGIO SYNGAS	19
5.2	IMPIANTO DI TRATTAMENTO ACQUE	21
5.3	SISTEMA DI CAMPIONAMENTO E ANALISI	24
6	TEST SPERIMENTALI	26
6.1	DEFINIZIONE DELLA CAMPAGNA SPERIMENTALE	26
6.2	OBIETTIVO DELLA SPERIMENTAZIONE	26
6.3	PROCEDURE OPERATIVE E PARAMETRI DI ESERCIZIO PER I TEST SULL'IMPIANTO PILOTA	26
6.3.1	<i>Reattore di separazione CO₂</i>	26
6.3.2	<i>Unità di rigenerazione</i>	27
6.3.3	<i>Campionamento e analisi</i>	28
7	RISULTATI DEI TEST SPERIMENTALI SULL'IMPIANTO PILOTA	29
7.1	RISULTATI DEI TEST SPERIMENTALI SULLA SEPARAZIONE DELLA CO ₂ IN PRE COMBUSTIONE	29
7.2	RISULTATI DEI TEST SPERIMENTALI SULLA SEPARAZIONE DELLA CO ₂ CON GAS DA BOMBOLE	32
7.3	RISULTATI DEI TEST SPERIMENTALI SULLA SEPARAZIONE DELLA H ₂ S E CO ₂ CON MDEA 5M	35
8	RISULTATI DEI TEST SPERIMENTALI SULL'IMPIANTO DIMOSTRATIVO	41
8.1	RISULTATI DEL TEST SPERIMENTALE DEL 21-24/07/2015	42
8.2	RISULTATI DEL TEST SPERIMENTALE DEL 08-11/09/2015	45
9	CONCLUSIONI	48
10	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	49
11	ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	49

Sommario

L'obiettivo delle attività riguarda la messa a punto di tecnologie per la decarbonizzazione del combustibile effettuata a monte della fase di combustione, e non già sui prodotti della combustione.

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

Una task force dedicata all'analisi, ottimizzazione e alla gestione sperimentale degli impianti e dei sistemi di cattura della CO₂ e rigenerazione dei solventi è stata istituita con la partecipazione di personale ENEA e Sotacarbo. L'attività ha visto la partecipazione del personale ENEA nella predisposizione e verifica delle modifiche attuate in impianto, nella definizione e predisposizione delle specifiche di prova, nella fase di sperimentazione e nella fase di elaborazione e analisi dei dati ottenuti.

Nell'ambito dei test sperimentali svolti della presente annualità sono state predisposte le procedure di prova in impianto, quelle di analisi in laboratorio ed è stato ottimizzato il processo di assorbimento della CO₂ con ammine anche grazie alle misure di densimetria on line restituite dai densimetri installati nella passata annualità.

Introduzione

Il Ministero dello Sviluppo Economico e l'ENEA hanno stipulato data 4 marzo 2013 un Accordo di Programma in base al quale è concesso il contributo finanziario per l'esecuzione delle linee di attività del Piano Triennale 2012-2014 della Ricerca e Sviluppo di Interesse Generale per il Sistema Elettrico Nazionale.

Il presente report tecnico afferisce al Piano Annuale di Realizzazione 2014, per quanto attiene all'Area "Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente"; nello specifico, si riferisce all'obiettivo della parte B1, del progetto B.2 "Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili".

I temi sviluppati nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ENEA e SOTACARBO S.p.A. afferiscono al "Polo Tecnologico per il Carbone Pulito nell'Area del Sulcis", recentemente costituito con accordi siglati dalla Regione Autonoma della Sardegna e MiSE. Tali attività sono finalizzate al perseguimento di un doppio interesse strategico, che si concretizza nel contribuire efficacemente alla riduzione delle emissioni italiane di CO₂ e nel consentire al sistema industriale nazionale di competere in campo internazionale con i principali attori tecnologici nel prossimo futuro. In particolare riguardano lo sviluppo e la messa a punto di studi e applicazioni sperimentali funzionali alla dimostrazione, nel sito del Sulcis nel Sud-Ovest della Sardegna, delle soluzioni tecnologiche più mature applicate ad impianti di produzione energetica equipaggiati con cattura e stoccaggio della CO₂.

In particolare, l'attività sperimentale di assorbimento della CO₂ dal syngas con solventi liquidi a base di ammine, è stata condotta presso l'impianto Pilota della piattaforma sperimentale di Sotacarbo, prevede in primo luogo modifiche impiantistiche e integrazione della strumentazione. Le sezioni di assorbimento della CO₂ e di rigenerazione dei solventi sono state opportunamente modificate ed equipaggiate con nuova strumentazione per migliorare la flessibilità impiantistica e il monitoraggio del processo (con la possibilità di verificare la densità on line).

Sono stati successivamente effettuati test sperimentali in differenti condizioni operative e con l'impiego di differenti solventi. Sono stati infine analizzati ed elaborati i dati sperimentali ottenuti nel corso dei test al fine di valutare le prestazioni dei processi di assorbimento della CO₂ e di rigenerazione dei solventi.

Come previsto c'è stata una significativa partecipazione di personale ENEA (tecnici e ricercatori) alla pianificazione e conduzione delle esperienze (rif. Task a.1 delle attività del Polo Tecnologico – Parte B2, a responsabilità ENEA).

1 Generalità sulle tecnologie di cattura della CO₂

1.1 Le tecnologie di cattura della CO₂

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

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

Fatta eccezione per i processi di ossicombustione, nei quali la CO₂ presente nella corrente viene separata per semplice condensazione del vapore presente, gli altri approcci considerati prevedono la cattura dell'anidride carbonica da un flusso gassoso costituito da specie non ossidate (approccio pre-combustione) o da specie ossidate (approccio post-combustione).

Concentrando l'attenzione sugli impianti a carbone, la cattura pre-combustione viene applicata in impianti di gassificazione e prevede il trattamento del syngas prima della combustione nel ciclo combinato: generalmente il syngas prodotto dal gassificatore viene inviato in un reattore di water-gas shift conversion (WGS), in cui il monossido di carbonio, reagendo con vapor d'acqua, dà luogo alla produzione di idrogeno e anidride carbonica. Si ottiene così una corrente gassosa costituita prevalentemente da H₂ e CO₂. La Figura 1 riporta la schematizzazione concettuale di una centrale termoelettrica con cattura della CO₂ pre-combustione.

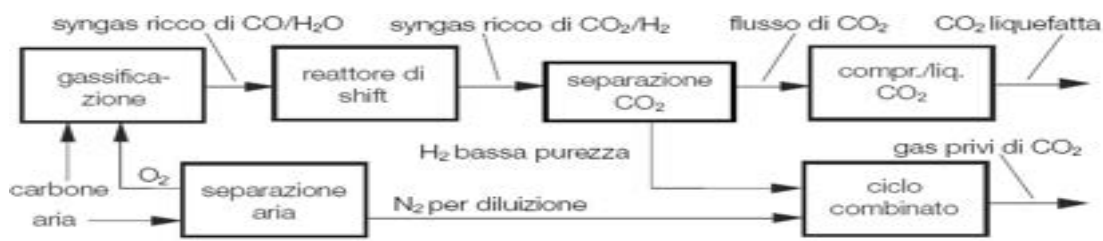


Figura 1. Schema concettuale di un impianto con separazione pre-combustione [1].

Il processo di pre-combustione permette di trattare gas con portate ridotte (rispetto a quelle del caso post-combustione ove vengono trattati i fumi) e con concentrazioni di CO₂ elevate; inoltre le pressioni alle quali generalmente si opera consentono una separazione efficiente. Questo processo può essere applicabile anche al retrofit di impianti esistenti. Come precedentemente detto, sono numerose le tecnologie che consentono una tale separazione. In particolare, quelle di maggiore interesse nelle applicazioni industriali sono:

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

Tra queste, ormai ben conosciute dal punto di vista della tecnologia, le uniche di fatto impiegabili negli impianti di produzione di energia di taglia commerciale sono quelle che prevedono la cattura mediante assorbimento con solventi liquidi. L'adsorbimento su sorbenti solidi e la separazione criogenica presentano

infatti costi di installazione e di gestione ancora proibitivi per tali applicazioni, mentre le tecnologie di separazione con membrane non sono ancora sufficientemente mature.

Nel breve termine la soluzione più efficace ed economicamente accettabile per un'applicazione su larga scala è costituita dalla cattura effettuata mediante il processo di assorbimento con solventi rigenerabili di varia natura. Questa tecnologia, pur essendo già ben consolidata, necessita comunque di un ulteriore sviluppo al fine di migliorare l'efficienza e di ridurre il fabbisogno energetico, soprattutto per la fase di rigenerazione del solvente.

In base alla tipologia d'interazione fra il solvente e l'anidride carbonica si fa riferimento a processi di assorbimento di tipo fisico o di tipo chimico: la differenza riguarda principalmente il tipo di equilibrio che si instaura tra il solvente e l'anidride carbonica.

Nei paragrafi successivi vengono descritte più nel dettaglio, dal punto di vista tecnico e ambientale, le principali tecnologie di separazione della CO₂ mediante assorbimento chimico, con particolare riferimento ai solventi costituiti da soluzione acquose di ammine.

1.2 Processi di cattura della CO₂: chemiassorbimento con soluzione acquosa di ammine

La tecnologia più utilizzata per la cattura della CO₂ prevede l'assorbimento chimico con solventi a base amminica. Nei paragrafi a seguire vengono brevemente riepilogati alcuni concetti riguardanti il processo di cattura della CO₂ e di rigenerazione del solvente, con particolare riferimento ad un solvente costituito da soluzione acquosa di monoetanolammina (MEA).

1.2.1 Il processo: cattura e rigenerazione del solvente

La tipica sezione di cattura della CO₂ per assorbimento chimico è illustrata nella Figura 2. Il flusso gassoso generalmente caldo viene in primo luogo inviato a una soffiante al fine di compensare le perdite di carico del sistema, e viene raffreddato fino a raggiungere la temperatura di processo, generalmente prossima a quella ambiente ed in particolare determinata dal solvente impiegato. In tali condizioni viene inviato alla colonna di assorbimento, dove dall'alto fluisce la soluzione solvente che investe in controcorrente i gas combustibili che risalgono dal basso.

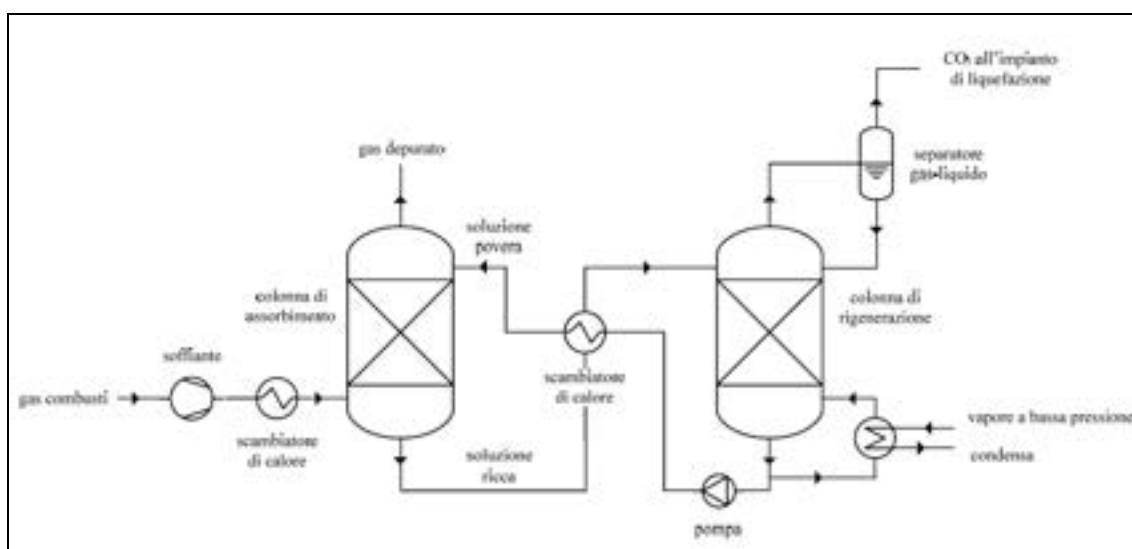


Figura 2. Schema concettuale di un processo di assorbimento chimico della CO₂ [2].

Nella colonna di assorbimento l'anidride carbonica assorbita nella fase liquida si lega chimicamente con il solvente impiegato mediante reazioni di neutralizzazione acido-base. A livello generale, il solvente ideale per la separazione della CO₂ dovrebbe presentare le seguenti caratteristiche:

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

La monoetanolammina (MEA), disciolta in diverse concentrazioni all'interno di una soluzione acquosa, rappresenta il solvente oggi maggiormente utilizzato. La colonna di assorbimento opera tipicamente a pressione atmosferica mentre, nello specifico caso, la temperatura di esercizio è variabile nell'intervallo 20 - 50 °C (tali temperature garantiscono l'instaurarsi di legami chimici tra la CO₂ e la MEA contenuta nella soluzione). Il gas trattato, una volta depurato della CO₂, fluisce dalla testa della colonna e può essere inviato al successivo trattamento.

La soluzione esausta raccolta nel fondo della colonna, e contenente l'anidride carbonica assorbita, passa attraverso uno scambiatore di calore a recupero all'interno del quale si riscalda fino a circa 90°C assorbendo energia termica dalla soluzione rigenerata. Essa viene quindi inviata alla colonna di rigenerazione, nella quale il rilascio di CO₂ è ottenuto mediante lo stripping termico, ovvero rompendo, grazie all'apporto di calore, i legami chimici che si erano creati nella colonna di assorbimento. Il processo di stripping opera tipicamente a una temperatura al reboiler dell'ordine dei 120°C. Tale temperatura è mantenuta generalmente utilizzando vapore a 0,23 MPa e a 150°C. La CO₂ fuoriesce dalla testa della colonna e viene inviata a un separatore e/o successivamente a una sezione di liquefazione per il successivo stoccaggio nel caso di impianti dotati di sistemi Carbon Capture and Storage (CCS).

L'efficienza del processo di rimozione della CO₂ mediante ammine è molto elevata e, nel caso della cattura post-combustione, è tipicamente compresa tra l'85% e il 95% della CO₂ contenuta nei fumi. Durante il funzionamento del sistema di assorbimento, è necessario introdurre periodicamente nuova soluzione assorbente. Tale make up è necessario per compensare il decadimento della soluzione dovuto sia alla degradazione termica dovuta alle elevate temperature di rigenerazione che alla presenza, nelle correnti di combustione, di seppur piccole quantità di NO_x e SO_x, i quali reagiscono con le ammine in maniera pressoché permanente, ostacolando la rigenerazione [3]. Il principale aspetto critico è proprio il consumo energetico necessario per la rigenerazione delle ammine che, per un tipico sistema CCS operante l'assorbimento con MEA, costituisce più del 70% dei costi operativi ed equivale a circa 3 MJ/kgCO₂ desorbita (0,833 kWh/kgCO₂).

1.2.2 Aspetti critici del processo e considerazioni sui solventi impiegati

Il principale aspetto critico relativo ai processi di assorbimento chimico è dato dall'elevato consumo energetico necessario per la rigenerazione dei solventi. Le attività di ricerca in tale settore puntano pertanto principalmente al miglioramento di questo aspetto e, in generale, alla ricerca di solventi alternativi alla MEA. La Tabella 1 riporta un confronto tra le prestazioni della MEA e quelle di una serie di solventi a base amminica commerciali in termini di perdita di solvente, di costi e consumo di vapore necessario per la rigenerazione del solvente.

Tabella 1. Confronto fra solventi chimici a base di ammine [4]

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

La MEA, rispetto alle altre ammine commerciali, risulta meno costosa e presenta valori tipici di consumo di solvente compresi tra 1 e 3 kg per tonnellata di CO₂ rimossa. Utilizzando il solvente commerciale KS-1, costituito da un'ammina stericamente impedita, la perdita dell'ammina si riduce a 0,35 kg per tonnellata di CO₂.

L'utilizzo di altri solventi alcalini come l'ammoniaca o di soluzioni di carbonati appare piuttosto promettente in chiave futura, tuttavia, poiché la loro applicazione richiederebbe modifiche supplementari degli impianti esistenti, attualmente tali solventi sono considerati tecnologicamente meno maturi.

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

- Bassa capacità di caricamento;
- L'incipiente degradazione del solvente legata alla presenza di SO₂, NO_x, HCl, HF e ossigeno;
- L'alta corrosività del solvente;
- L'elevato consumo energetico relativo alla rigenerazione del solvente.

Mentre i pregi dei solventi a base di ammoniaca sono:

- L'elevata capacità di caricamento;
- L'assenza di problematiche legate alla corrosione delle apparecchiature;
- La stabilità in condizioni operative;
- Il minore rapporto L/G richiesto;
- La capacità di trattare diverse tipologie di inquinanti contemporaneamente (p.es. SO₂ e NO_x);
- La minore richiesta di energia necessaria per la rigenerazione rispetto ai solventi a base di MEA;
- Il minor costo rispetto ai solventi a base di ammine;
- La produzione di L'NH₄HCO₃, che può essere riutilizzato come fertilizzante.

Infine nella tabella seguente sono riportati il fabbisogni energetici durante il processo di cattura della CO₂ per i solventi a base di MEA e a base di NH₃.

Tabella 2. Confronto energetico fra processi di cattura di CO₂ mediante solventi a base di MEA e ammoniaca [5]

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

Oltre alle problematiche di carattere energetico sopra riportate, esistono problemi operativi legati alla formazione di composti corrosivi, alla formazione di schiume e alla degradazione del solvente. I fenomeni corrosivi sono innanzitutto correlati alla presenza di CO₂ che, in ambiente umido, sviluppa ioni carbonato che provocano l'ossidazione del ferro contenuto nei materiali. Inoltre la CO₂, disciolta nella soluzione sotto forma di carbammato, altera la conducibilità del solvente dando luogo a ulteriori fenomeni corrosivi. Per limitare tale fenomeno è necessario ridurre la concentrazione di CO₂ in soluzione e moderare le temperature del processo di cattura. Infine, anche i prodotti derivanti dalla degradazione delle ammine possono comportare problemi di corrosione. La schiuma può essere generata da una grande varietà di sostanze estranee e in particolare, per un impianto alimentato a carbone, dal particolato presente nella corrente da trattare. La degradazione del solvente è anche causata, come già accennato, dalla reazione delle ammine con SO_x e NO_x (composti presenti nelle correnti di gas combustibili), che può dar luogo alla formazione di sali stabili che non sono rigenerabili nella colonna di stripping, e dalla presenza di ossigeno

che facilita le reazioni degradative di ossidazione delle ammine, reazioni che producono ammoniaca e sono catalizzate dal ferro. Infine, le ammine possono dar vita a reazioni irreversibili con la CO_2 , con formazione di composti diversi dai carbammati che non possono essere riconvertiti termicamente nella colonna di rigenerazione. Tipicamente, il maggior contributo alla degradazione del solvente è dato dalla presenza di ossigeno nel gas.

Per minimizzare tali problemi (oltre a quelli legati alla corrosione dei materiali) le ammine vengono impiegate a bassa concentrazione in soluzione acquosa, spesso con l'introduzione di opportuni additivi. La concentrazione massima di MEA normalmente utilizzata è pari al 30% in peso [1]. Aumenti di tale concentrazione possono favorire la capacità di assorbimento e ridurre le portate di ricircolo del solvente, e quindi i costi operativi dell'impianto; d'altra parte tale aumento di concentrazione favorisce i problemi suddetti e quindi implica maggiori quantitativi richiesti di make up. Tipicamente, un aumento della concentrazione di MEA dal 18 al 30% (in peso) porta a un aumento dell'efficienza di rimozione della CO_2 dal 91 al 96%, ma un ulteriore aumento di concentrazione, sino al 54%, consente di raggiungere solo efficienze di rimozione del 98%. Pertanto, considerati i problemi che ne derivano, il miglioramento delle prestazioni non è tale da giustificare l'impiego di soluzioni più concentrate del 30% in peso [3].

2 L'impianto pilota Sotacarbo

2.1 Impianto pilota di gassificazione e trattamento syngas

L'impianto pilota Sotacarbo comprende:

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

La sezione di gassificazione è costituita da un reattore a letto fisso up-draft comprendente un sistema di riscaldamento e adduzione degli agenti gassificanti (aria e vapore), un sistema carico del combustibile e un sistema di scarico ceneri allo stato secco e un sistema di accensione costituito da lampade ceramiche.

Il syngas grezzo prodotto dal gassificatore viene depurato preliminarmente in un sistema integrato con tre differenti componenti disposti in serie: una torre di lavaggio, una colonna impaccata preposta alla desolforazione a freddo ed un precipitatore elettrostatico ad umido.

Nella torre di lavaggio (scrubber) avviene il raffreddamento del syngas e la prima rimozione di polveri e del tar in esso presenti. Lo stadio di desolforazione a freddo, impiegante generalmente una soluzione acquosa di NaOH, opera una grossolana separazione di H_2S e COS consentendo l'impiego di combustibili con un elevato contenuto di zolfo, essendo poi seguito da altri sistemi di desolforazione ciascuno su ogni linea. Il precipitatore elettrostatico opera la rimozione delle polveri più sottili e del tar residui.

A valle del precipitatore elettrostatico, il syngas può essere inviato completamente al secondo stadio di desolforazione a freddo, costituito da una colonna a riempimento in cui viene utilizzata una miscela di soda e ipoclorito di sodio in soluzione acquosa e, successivamente, a un motore a combustione interna per la produzione di energia elettrica.

A seconda degli specifici obiettivi di ciascun test sperimentale, una porzione del syngas prodotto, pari a circa 20-25 Nm^3/h , può essere inviata a una linea di trattamento a caldo del syngas per produzione di idrogeno. In questa linea il gas è compresso (per vincere le perdite di carico delle apparecchiature a valle), riscaldato (fino a circa 350-400 °C) e inviato a un sistema di desolforazione a caldo, costituito da due reattori in configurazione lead-leg, riempiti con un sorbente a base di ZnO e successivamente a un sistema di arricchimento in H_2 (CO-Shift) e cattura della CO_2 , i cui componenti possono essere eserciti in maniera integrata o separatamente. L'ultimo trattamento prevede che il gas venga inviato all'unità di purificazione dell'idrogeno costituita da un sistema PSA. Recentemente una unità di rigenerazione dei solventi è stata aggiunta ai componenti dell'impianto pilota, concepita per effettuare la rigenerazione di una soluzione di ammine esausta tramite una colonna di stripping.

2.2 Sezioni di cattura della CO_2

Durante la campagna sperimentale oggetto del presente rapporto, sono state condotte prove di assorbimento con soluzione acquosa di MEA 5M nella sezione di cattura della CO_2 , utilizzando il reattore a bolle RO002.

2.2.1 Sistema di cattura dell'anidride carbonica

La sezione preposta alla cattura della CO_2 è costituita dal reattore a bolle RO002. La separazione della CO_2 dal syngas avviene mediante assorbimento chimico con soluzione acquosa di ammine primarie. Il reattore RO002 (Figura 3) è realizzato in acciaio inossidabile (AISI 316L) e ha forma cilindrica con diametro di 1 m e capacità di 444 dm^3 . Il gas da trattare, alla temperatura di circa 30 °C, si disperde uniformemente nella fase liquida attraverso 40 diffusori ceramici di forma cilindrica collegati alle estremità di una serie di tubi di piccolo diametro. Al fine di avere un'elevata superficie di contatto gas-liquido i diffusori posseggono dei micropori (dell'ordine di qualche micron) per il passaggio del gas.



Figura 3. Reattore di assorbimento dell'anidride carbonica

Il solvente viene alimentato dal fondo del reattore. Il gas, gorgoglia nel liquido e la CO_2 in fase gassosa viene assorbita dalla fase liquida. Infine il gas povero di CO_2 esce dalla testa del reattore per poi essere inviato alla sezione successiva, mentre il solvente carico in CO_2 , attraverso lo scarico del reattore, viene inviato alla sezione di rigenerazione dello stesso. In esercizio il reattore funziona con un battente di liquido costante in modo da assicurare l'immersione completa dei diffusori nella fase liquida e garantire efficienze di assorbimento ottimali.

2.3 Sezione di rigenerazione del solvente di cattura

La rigenerazione dell'ammina consente di abbattere sia i costi relativi alle prove di separazione della CO_2 , sia quelli di approvvigionamento delle soluzioni assorbenti che quelli di smaltimento delle soluzioni esauste. L'unità di rigenerazione delle ammine è in grado di rigenerare sia in continuo sia in batch le soluzioni amminiche provenienti dalle varie sezioni di abbattimento della CO_2 .

L'unità è stata concepita per effettuare la rigenerazione di una soluzione di ammine carica di CO_2 tramite una colonna di stripping che utilizza, come desorbente, la soluzione da rigenerare. In Figura 4 si riporta lo schema semplificato del sistema di rigenerazione.

La soluzione di ammina carica di CO_2 , dopo esser stata parzialmente vaporizzata in un ribollitore, viene re-immessa nella colonna stessa mentre la soluzione da trattare, proveniente da un serbatoio di accumulo, viene inviata alla colonna tramite una pompa (P-103) di tipo alternativo a pistone (pressione massima pari a 0,6 barg).

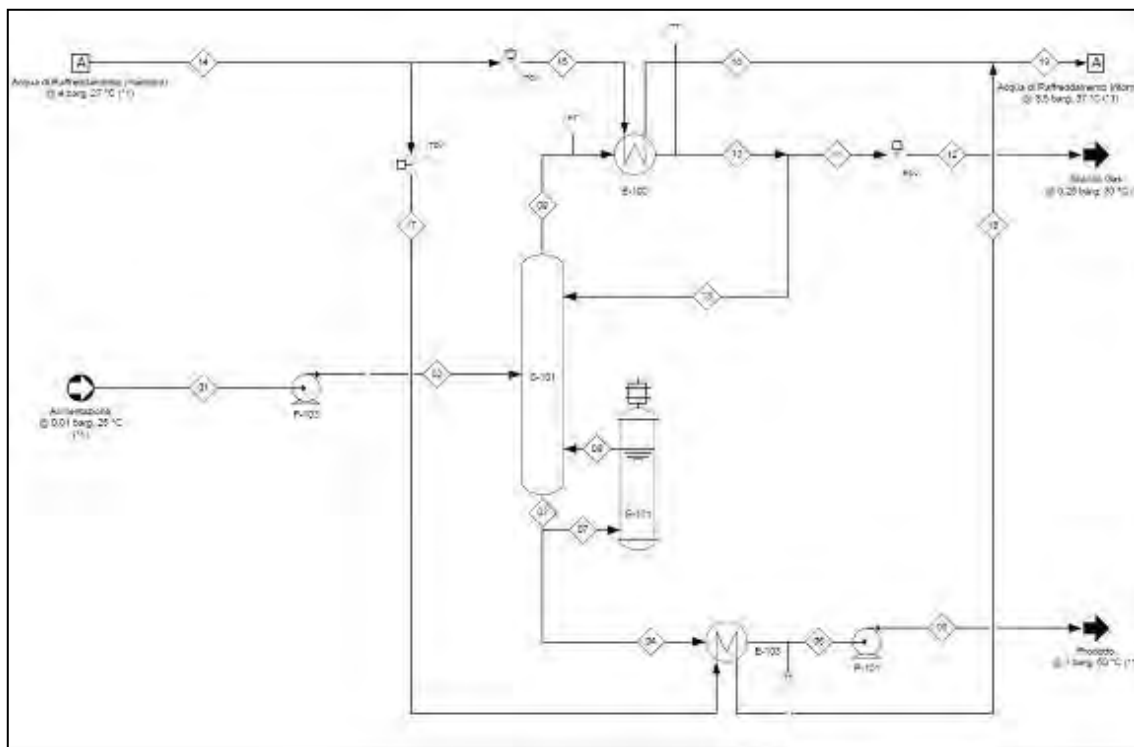


Figura 4. Schema semplificato del sistema di rigenerazione delle ammine

La colonna di stripping, realizzata in AISI 316, ha un'altezza pari a 4000 mm e un diametro esterno di 168 mm. È dotata, al suo interno, di un riempimento composto da anelli realizzati in AISI 316, la cui altezza totale è pari a 1200 mm. Tale riempimento ha lo scopo di massimizzare la superficie di contatto tra le due fasi (liquido e gas) favorendo la separazione della CO_2 e riducendo al minimo le perdite di carico per la corrente gassosa che sale. Sul fondo della colonna è posizionato il ribollitore elettrico (E-101 - costituito da un riscaldatore a resistenza di tipo corazzato la cui potenza è pari 14,5 kW) che fornisce alla colonna il calore necessario per il suo funzionamento. La pompa P-101, analoga alla pompa di alimentazione (P-103), invia la soluzione rigenerata ad un secondo serbatoio di accumulo.

In testa alla colonna è collocato il condensatore a piastre (E-102), realizzato in AISI 316, che ha la funzione di condensare i vapori della soluzione presenti nel gas in uscita dalla parte alta della colonna. Tali vapori, una volta condensati, vengono raccolti in una guardia idraulica e il rinvio in colonna, che avviene per caduta, è comandato dal livello di liquido presente nella guardia idraulica. Il gas, in uscita dall'unità di rigenerazione, che a questo punto è formato essenzialmente da CO_2 e vapor d'acqua, viene scaricato attraverso la valvola di controllo della pressione posta in testa alla colonna. Il condensatore utilizza per il raffreddamento acqua demi la cui temperatura è pari a 25-30 °C e, durante il processo, subisce un incremento di temperatura pari a circa 10 °C. La colonna C-101 ed il drum D-101 sono dotati di controlli di livello; un loop di controllo della temperatura comanda il riscaldatore elettrico E-101, mentre un loop di controllo della pressione gestisce la pressione di lavoro della colonna.

Durante la rigenerazione un importante parametro per valutare le prestazioni del processo è rappresentato dall'energia consumata per kg di CO_2 desorbita; al fine di misurare tale parametro sono stati posti due contatori elettrici per misurare rispettivamente:

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

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

3 Modifiche realizzate sull'impianto Pilota

3.1 Installazione dei densimetri DT001 e DT002

Al fine ottimizzare il funzionamento delle sezioni di assorbimento e rigenerazione è stata potenziata la strumentazione di analisi on-line. Nelle precedenti campagne sperimentali si è constatato che la densità è un importante parametro per valutare le prestazioni del processo di assorbimento CO_2 e rigenerazione dei solventi. Pertanto si è deciso di installare due misuratori On-Line di densità tarati sulle ammine (MEA, MDEA, DEA): il primo sull'ammina satura di CO_2 in uscita dalla sezione di assorbimento ed il secondo sull'ammina rigenerata in uscita dalla sezione di rigenerazione.

Tali strumenti sono stati introdotti per avere una misura (abbastanza precisa ma soprattutto diretta) sul grado di rigenerazione (e esaurimento) dell'ammina impiegata nel processo di cattura della CO_2 che come è noto è legata alla sua densità. Il DT001 e il DT002 risultano infatti essere installati, come detto, rispettivamente all'ingresso dell'impianto di rigenerazione e all'uscita di esso, come si può meglio osservare dalle figure 5 e 6.



Figura 5. Strumento DT001



Figura 6. Strumento DT002

Sulla base delle prescrizioni di installazione del costruttore, si è deciso di montare il misuratore DT001 (ingresso MEA impianto di rigenerazione) nella configurazione ottimale atta a eliminare i problemi causati dalla presenza di eventuali impurezze, possibili cause di sedimenti e ostruzioni. Tale configurazione prevede il posizionamento dello strumento con il serbatoio di misura rivolto verso l'alto, analoga configurazione è stata adottata sul DT002 posto all'uscita dell'impianto di rigenerazione MEA.

Pur essendo il fluido proveniente dalla colonna di rigenerazione privo di impurezze, si è optato per questa configurazione per evitare eccessive perdite di carico nel circuito. Le pompe volumetriche installate nell'impianto hanno una modesta prevalenza (0.06 bar), quindi si è voluto evitare di introdurre eccessive perdite di carico nel circuito, possibili cause di problemi di carico e di scarico della colonna di rigenerazione. I parametri funzionali estratti dai manuali sono riportati in Tabella 3.

Tabella 3. Parametri operativi dei misuratori DT001 e DT002

DIMF 2.0		
Parametri funzionali	Operativi	Nominali
Temperature	10°C ÷ 40°C	– 40°C ÷ 150°C
Pressioni	Circa atmosferica	100 bar
Portate	0 l/min ÷ 1,421 l/min	1,5 l/min ÷ 6 l/min *
Density range	1013 kg/m ³ ÷ 1117 kg/m ³ **	0 kg/m ³ ÷ 5000 kg/m ³
Calibration range	1015 kg/m ³ ÷ 1070 kg/m ³	400 kg/m ³ ÷ 2000 kg/m ³

*Portata consigliata;

** densità MEA 5% molare, con grado di saturazione tra 0 e 0.50 a 25°C.

Per effettuare il commissioning degli strumenti è stata eseguita la seguente procedura:

- Flussaggio delle linee previa messa in linea dello strumento;
- Verifica del corretto montaggio dello strumento e del serraggio dei raccordi;
- Spurgo strumento per evitare il ristagno di gas o aria;
- Accensione dello strumento.

4 Taratura degli strumenti

4.1 Densimetri in linea DT001 e DT002

Nel certificato di taratura dei densimetri in linea DT001 e DT002, è presente la temperatura di collaudo alla quale sono state ricavate le costanti di taratura degli strumenti. Lo strumento consente di memorizzare 5 curve di riferimento relative a 5 fluidi differenti. Dai certificati di taratura è verificabile che i due strumenti sono tarati su MEA 5M, infatti, sono riportati i valori di densità relativi alla MEA con valori di caricamento (di CO₂) di 0 (1015 kg/m³ a 20°C) e di 0,25 (1070 kg/m³ a 20°C). Lo strumento al di fuori di queste due condizioni interpola con una funzione quadratica. Nella seguente tabella sono riportati i coefficienti di taratura.

Tabella 4. Valori dei coefficienti di taratura per gli strumenti DT001 e DT002

	DT001 10035990	DT002 10035991
K0	-5714,48900	-5716,76100
K1	0,00000	0,00000
K2	36,18751	39,27441
KT0	-2,93168	-2,78762
KT1	-49,50000	-49,50000
KT2	0,00000	0,00000
T di calibrazione	20,09°C	20,13°C

È importante mettere in evidenza che gli strumenti non forniscono misure compensate a una temperatura di riferimento, ma si può impostare la funzione in grado di correggere le misura e di compensarle riferendole ad una temperatura preimpostata.

In data 2 febbraio 2015 è stata effettuata una prima messa in servizio dello strumento DT001. Si è proceduto riempiendo un serbatoio di acqua proveniente dalla rete idrica locale; non appena il livello del liquido all'interno del serbatoio ha raggiunto una quota maggiore di quella dello strumento si sono aperte le valvole del serbatoio e dello strumento. Successivamente è stata aperta la valvola di spurgo collocata subito dopo lo strumento permettendo la fuoriuscita dell'aria presente nel circuito. Lo strumento all'inizio della prova misurava una densità di circa 12 kg/m³ a circa 10°C, procedendo con un riempimento graduale dello strumento la densità si è portata in circa un minuto ad un valore di 999,42 kg/m³ a una temperatura di 10,35°C.

In data 3 febbraio 2015, dopo aver portato a livello la colonna di rigenerazione (h = 155mm), si è provveduto ad avviare la pompa in uscita dalla colonna denominata P101. Dopo un breve lavaggio delle tubazioni si è messo in linea lo strumento DT002 che, in pochi minuti, ha misurato valori di densità analoghi al misuratore DT001; da tale verifica è emerso che i due misuratori sono perfettamente allineati sulle misure riscontrate con un densimetro portatile e i relativi scostamenti (dell'ordine di decine di grammi a metro cubo) sono imputabili alle diverse temperature misurate all'ingresso e all'uscita (dell'ordine dei decimi di grado centigrado) del sistema di rigenerazione. Le prove del 3 febbraio sono state eseguite con un settaggio dell'impianto di rigenerazione pari a 85 dm³/h. Gli strumenti non hanno risentito delle basse portate in gioco, infatti non sono stati riscontrati problemi d'inerzia nelle misurazioni.

In data 11 febbraio è stato eseguito un test a freddo per la valutazione della capacità di misura dei densimetri DT001 mediante l'utilizzo di MEA 5M.

La prova si è svolta con le seguenti modalità:

- Analisi della densità della MEA 5M fresca con il densimetro portatile e con il DT001;

- Analisi della densità della MEA 5M carica di CO₂ con il densimetro portatile e con il DT001.

Il test si è svolto utilizzando MEA 5M contenuta in un recipiente. Attraverso l'utilizzo della pompa volumetrica P103 è stata aspirato il fluido che ha poi attraversato lo strumento oggetto di test. Successivamente l'ammina è stata scaricata in un secondo recipiente a valle della pompa P103. Questa prova è stata eseguita, come già detto, usando sia MEA 5M fresca sia MEA 5M carica di CO₂. Per verificare il corretto funzionamento del DT001 è stata eseguita una prova di densità attraverso l'utilizzo di un densimetro portatile da laboratorio (DENSITY METER DMA35).

Le prove hanno fornito i dati in tabella 5:

Tabella 5. Confronto fra valori di densità rilevati dal DENSITY METER DMA35 e DT001

	Densimetro Portatile	DT001
Test 1 – MEA fresca	1016 [kg/m ³] a 12[°C]	1017.32 [kg/m ³] a 11.57 [°C]
Test 2 – MEA carica	1052 [kg/m ³] a 11[°C]	1052 [kg/m ³] a 11[°C]



Figura 8. Densimetro portatile DENSITY METER DMA35

Dai risultati ottenuti si può notare una buona convergenza dei valori misurati. In conclusione si può asserire che i risultati ottenuti sono stati verificati con i densimetri portatili, utilizzando come fluidi di prova l'acqua, la MEA 5M sia fresca che carica di CO₂. Al fine di implementare la compensazione, in temperatura, delle misure effettuate dai densimetri DT001 e DT002, si è operata una correzione sui parametri K_{C0} e K_{C2} dei due strumenti.

I parametri sono stati ricavati attraverso l'analisi dei dati riportati nella seguente tabella, ottenuti analizzando MEA 5M fresca a differenti temperature utilizzando i densimetri in linea. I dati sono stati elaborati in base alla temperatura di calibrazione dello strumento (15°C) e hanno consentito di ricavare i nuovi coefficienti di taratura degli strumenti (vedi figura 6):

- K_{C0} = 0.389;
- K_{C2} = 0,0031;

I valori calcolati sono stati verificati, come riportato in figura 7, da simulazioni realizzate da ENEA, ciò ha permesso di impostare gli effettivi parametri ai seguenti valori:

- $K_{C0} = 0,4$;
- $K_{C2} = 0,003$;

Tabella 5. Andamento della densità al variare della temperatura e calcolo della T-Tcal

Temperatura [°C]	Densità [kg/mc]	T-Tcal [°C]
20,3	1012,6	5,3
24,3	1011,1	9,3
28,2	1009,5	13,2
33	1007,5	18
37,2	1005,1	22,2
41,6	1002,3	26,6
44,3	1000,3	29,3
47,2	999,2	32,2
50	997,4	35
55,2	994,5	40,2
60	991,5	45
64,1	988,8	49,1
68	984,7	53
71	983,9	56

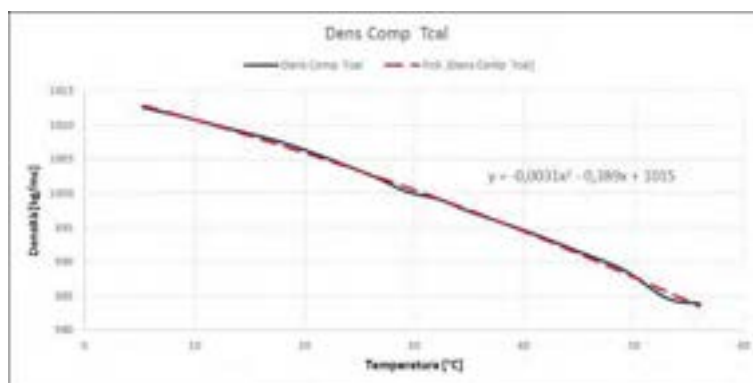


Figura 6. Determinazione dei nuovi coefficienti di taratura dei densimetri (sperimentale)

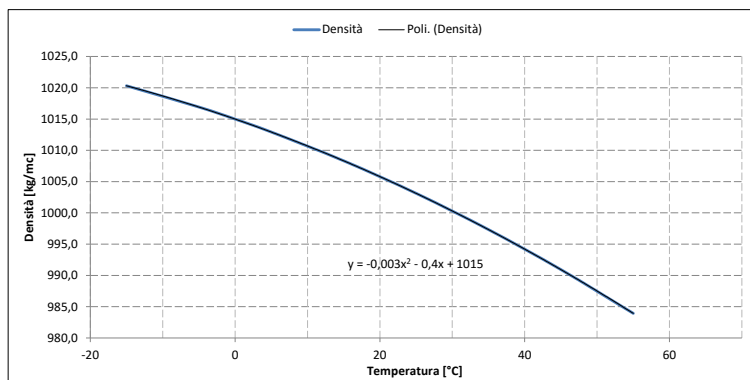


Figura 7. Determinazione dei nuovi coefficienti di taratura dei densimetri ricavate da simulazioni ENEA.

Gli strumenti, a modifiche implementate, hanno operato correttamente in regime di compensazione, restituendo valori di densità corretti in funzione della temperatura effettiva registrata durante l'atto di misura.

5 Modifiche realizzate sull'impianto dimostrativo

Nell'ambito del presente progetto di ricerca sono state eseguite sull'impianto dimostrativo 5MW due prove sperimentali di lunga durata con solo carbone al fine di verificare il funzionamento dell'impianto dimostrativo. Per tale sperimentazione sono state utilizzate le seguenti sezioni di impianto: sezione di gassificazione, scrubber di primo lavaggio del syngas, torcia, sistemi ausiliari. Le sezioni dell'impianto sono descritte nel paragrafo seguente, estratto del report Sotacarbo "Progetto e realizzazione delle modifiche dell'impianto dimostrativo per la co-gassificazione di carbone e biomasse" del Settembre 2015. Si rimanda ad esso per ulteriori informazioni [6].

L'attività ha visto la partecipazione del personale ENEA nella predisposizione e verifica delle modifiche attuate in impianto, nella definizione e predisposizione delle specifiche di prova, nella fase di sperimentazione e nella fase di elaborazione e analisi dei dati ottenuti.

5.1 Impianto dimostrativo di gassificazione e lavaggio syngas

Il gassificatore dimostrativo (figura 8) della piattaforma Sotacarbo è costituito da un reattore a letto fisso up-draft di taglia 5MWt. Il reattore di gassificazione opera a pressione pressoché atmosferica ed è equipaggiato con una serie di apparecchiature ausiliarie a supporto della gassificazione, quali i sistemi per la produzione e l'immissione degli agenti gassificanti, il sistema di caricamento del combustibile, il sistema di regolazione e controllo dei parametri di processo, il sistema di raffreddamento del gassificatore, il sistema di scarico ceneri. Il combustibile viene introdotto all'interno del gassificatore dall'alto e la sua accensione avviene tramite sei irradiator ceramiche da 800 W disposti circolarmente sulla parete del reattore.



Figura 8. La parte inferiore del gassificatore Dimostrativo

Gli agenti gassificanti (aria e vapore, prodotti rispettivamente da una soffiante con portata massima di 1100 m³/h e da due caldaie) vengono inviati alla parte bassa del reattore di gassificazione, in controcorrente rispetto al combustibile. Un agitatore interrefrigerato (stirrer) immerso nel letto solido provvede ad omogeneizzare il letto medesimo limitando la formazione di cammini preferenziali. Il raffreddamento del gassificatore è assicurato tramite un sistema a circuito chiuso ed a circolazione naturale che utilizza acqua quale fluido vettore che viene fatta circolare lungo la camicia del gassificatore stesso. Successivamente il vapore prodotto viene convogliato in un serbatoio orizzontale (steam drum) progettato per contenere una miscela bifasica di acqua e vapore e collegato con un condensatore ad aria a convezione forzata. Il sistema di raffreddamento ha la capacità di dissipare al massimo 500 kWt con una portata massima di 800 kg/h di vapore.

Il profilo termico all'interno del reattore è determinato mediante 36 termocoppie posizionate sulle pareti del gassificatore su sei livelli differenti. Il letto gassificazione è sostenuto da una griglia metallica che consente lo scarico delle ceneri attraverso un sistema composto da un cono di scarico contenente più dischi concentrici movimentati da un motore che ne consente la rotazione in entrambi i versi. Lo scrubber (figura 9) ha lo scopo di effettuare un lavaggio ad acqua del syngas tramite un flusso equicorrente immesso mediante tre ugelli conici e svolge anche la funzione di guardia idraulica anti ritorno di fiamma. Il syngas in uscita attraversa un demister al fine di eliminare l'acqua eventualmente trascinata. Il TAR separato dal syngas confluisce invece nella parte conica inferiore dello scrubber; da qui viene rimosso mediante una pompa monovite. Il volume di acqua contenuto nello scrubber è di 6 m³; tale invaso unito a quello del contenitore di accumulo, pari anch'esso a 6 m³ e visibile in figura 10, consente di avere un discreto volano termico e di mantenere efficiente il potere lavante dell'acqua, evitando fenomeni repentini di saturazione sia in rapporto all'acidità cloridrica sia alla concentrazione salina.



Figura 9. Scrubber



Figura 10. Vasca di accumulo e sistema di ricircolo acqua di lavaggio

L'ultima sezione dell'impianto è infine il sistema torcia, che ha il compito di bruciare il syngas prodotto dal gassificatore e funziona in maniera completamente automatica gestita tramite un PLC indipendente dal sistema di regolazione e controllo.

5.2 Impianto di trattamento acque

A causa dell'elevata produzione di reflui ottenuti durante le prime campagne sperimentali, condotte sull'Impianto Dimostrativo, si è provveduto a dotare la piattaforma pilota di un sistema di trattamento acque reflue, in modo da ridurre i costi di smaltimento e da poter riutilizzare le acque depurate nel processo di pulizia del gas nella sezione di lavaggio scrubber.

Tale impianto è stato realizzato dalla ditta Azienda Italiana Depuratori ed è composto dalle seguenti sezioni di impianto:

- Pompa di alimentazione iniziale dell'impianto di tipo centrifugo orizzontale, con corpo e girante in acciaio inox AISI 316, portata 0,3 m³/h, prevalenza 8 mca, potenza installata 0,30 kW;
- Due miscelatori da inserire nelle vasche esistenti presso la piattaforma pilota;
- Un bacino combinato di destabilizzazione, flocculazione, sedimentazione;
- Tre impianti di stoccaggio, diluizione e dosaggio dei reagenti chimici completi di tre serbatoi di tipo cilindrico verticale in LLDPE, con vasche esterne di sicurezza di volume utile 500 litri provvisti di tre elettro agitatori verticali con albero ed elica in materiale plastico anticorrosione, con velocità di rotazione 90 rpm e potenza installata 0,37 kW,
- Tre pompe dosatrici elettroniche a membrana, con funzionamento a portata costante e tarabile sino a 5 l/h e di potenza installata 0,03 kW;
- Due impianti di stoccaggio, diluizione e dosaggio dei reagenti chimici completo di un serbatoio di tipo cilindrico verticale in LLDPE, con vasca esterne di sicurezza di volume utile 1.000 litri, provvisto di un elettro agitatore verticale con albero ed elica in materiale plastico anticorrosione di velocità di rotazione 90 rpm e di potenza installata 0,75 kW,
- Una pompa dosatrice elettronica a membrana, a portata costante tarabile sino a 10 l/h e di potenza installata 0,04 kW;
- Un filtro finale di sicurezza a letto misto (quarzite e a carboni attivi), con gruppo di valvole a sfera per il lavaggio periodico del letto filtrante-adsorbente, corpo in acciaio con rivestimento anticorrosivo, pressione di esercizio 2-5 bar, portata sino a 7 m³/h, diametro 600 mm, altezza 2.100 mm, attacchi idraulici 1½", 100 Kg di sabbia quarzifera di granulometria 1,5÷2 mm, 300 di carbone attivo ad alta capacità adsorbente con indice di iodio 1050 mg/g min;
- Una pompa di alimentazione del filtro di tipo centrifugo orizzontale con corpo e girante in acciaio inox AISI 316, portata 0,3 m³/h, prevalenza 20 mca, potenza installata 0,30 kW;
- Strumentazione elettronica di misura e controllo in continuo del pH, con campo di misura 0÷14, implementata nella pompa dosatrice del reattivo neutralizzante e completa di elettrodo combinato per immersione;
- Una vasca di accumulo in cemento armato prefabbricato da 6 m³, per consentire il riutilizzo del refluo depurato per il circuito di raffreddamento, con misure esterne 2,00 x 2,00 x 2,10 m;
- Un container rigenerato da 20" per l'alloggiamento e la protezione di tutte le apparecchiature costituenti l'impianto di trattamento.

In figura 11 è riportato il layout dell'impianto sopra descritto, in figura 12 e 13 sono riportate le fotografie del sistema di trattamento acque e dei reagenti di processo:

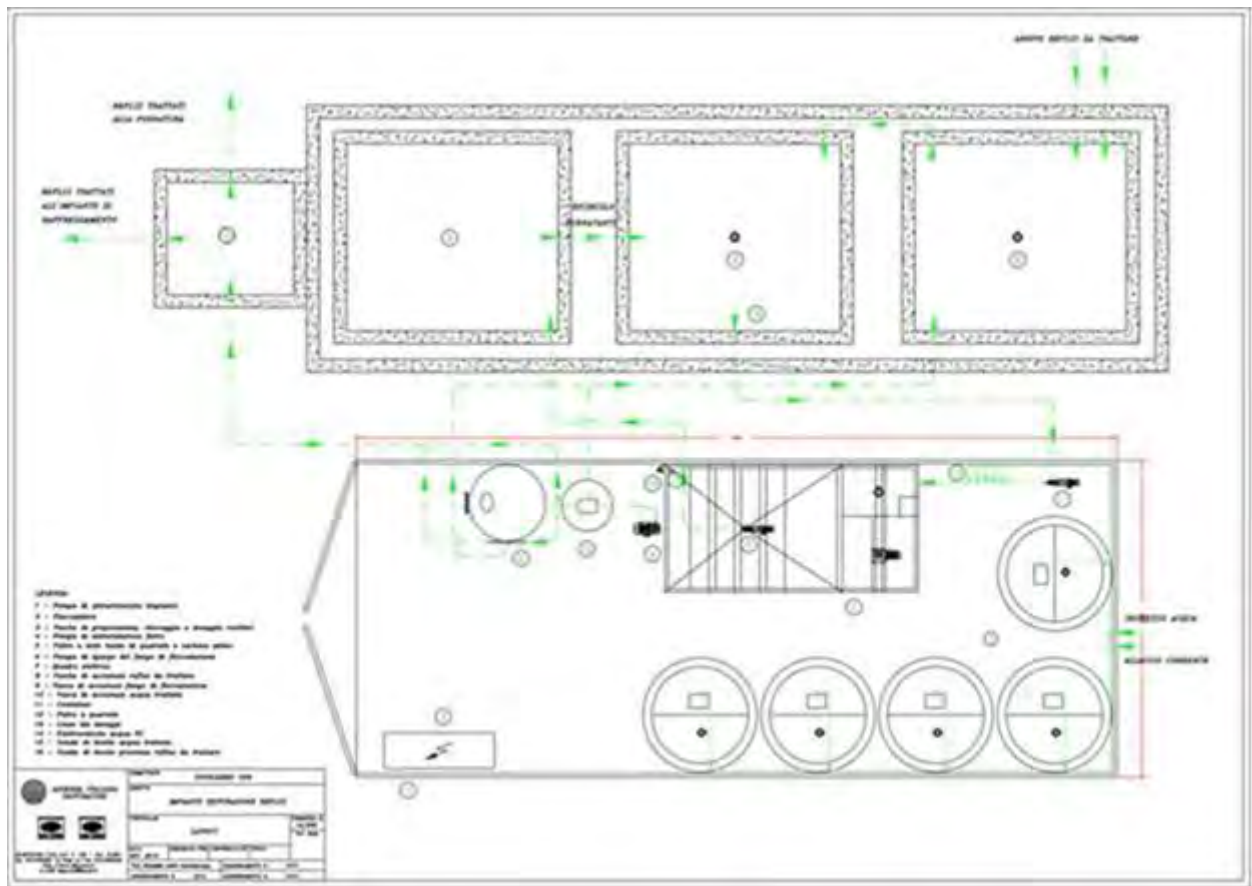


Figura 11. Layout dell'impianto di trattamento acque reflue



Figura 12. Vista di insieme dell'impianto di trattamento acque reflue



Figura 12. Reagenti di processo dell'impianto di trattamento acque reflue

Per arrivare alla configurazione di impianto finale, la Azienda Italiana Depuratori ha eseguito una serie di prove di trattamento sui campioni di refluo provenienti dagli Impianti, prove che hanno fornito delle percentuali di abbattimento come riportato nella tabella 6:

Tabella 6. Prestazioni previste per l'impianto di trattamento acque

Sezioni scrubber e desolfurazione omogeneizzate				
Parametro	V.M	Risultato	Abb.Prev.	Effluente previsto
pH	unità di pH	10,81		7,00
SOLIDI SOSPESI TOTALI	mg/L	6900	98%	138
Richiesta biochimica di ossigeno (BOD5)	mg/L	200	90%	20
Richiesta chimica di ossigeno (COD)	mg/L	6200	92%	496
AZOTO TOTALE (comeTKN+N-N03+N-N02)	mg/L	43,76	80%	8,752
AZOTO AMMONIACALE (ione ammonio)	mg/L	83,008	80%	16,6016
AZOTO NITRICO (come N)	mg/L	0,06	80%	0,012
AZOTO NITROSO (come N)	mg/L	0,006	80%	0,0012
FOSFORO TOTALE (come P)	mg/L	59,28	85%	8,892
ARSENICO	mg/L	0,1	50%	0,05
CADMIO	mg/L	0,07	80%	0,014
MANGANESE	mg/L	2,108	50%	1,054

5.3 Sistema di campionamento e analisi

A supporto delle sperimentazioni, l'impianto è dotato di adeguata strumentazione che consente di monitorare, in modo continuo, i principali parametri operativi: pressioni, portate e temperature degli agenti gassificanti e del syngas prodotto, nonché i profili termici all'interno del reattore.

La composizione del syngas è misurata principalmente mediante due differenti sistemi:

- un gas cromatografo portatile;
- un sistema di analisi in tempo reale.

Il gas cromatografo portatile Agilent 3000 viene collegato di volta in volta ai vari punti di campionamento posti a monte e a valle di ciascuna delle sezioni principali dell'impianto. In particolare, il gas cromatografo fornisce una misura, ogni tre minuti circa, della composizione del syngas nelle specie CO₂, H₂, O₂, CO, CH₄, N₂, H₂S, COS, C₂H₆ e C₃H₈.

Il sistema di analisi gas in tempo reale è costituito da un armadio ABB contenente i seguenti analizzatori gas:

- concentrazioni di CO, CO₂ e CH₄ tramite modulo URAS26 di tipo IR con campi di misura: CO₂: 0-25% in volume; CH₄: 0-5% in volume; CO: 0-30% in volume.
- misura della concentrazione di H₂ tramite modulo CALDOS 25 di tipo a conducibilità termica, con campo di misura tra lo 0 e il 100% in volume;
- misura della concentrazione di O₂ tramite modulo Magnos 206 di tipo paramagnetico, con campo di misura tra lo 0 e il 25% in volume;
- misura della concentrazione di H₂S tramite modulo Limas 11 di tipo a raggi ultravioletti, con campo di misura tra lo 0 e il 2% in volume.

Per quanto riguarda il sistema di analisi ABB è stato valutato che il tempo di campionamento necessario per trasferire il gas dal punto di prelievo sino alla stazione di analisi fosse elevato. L'esigenza di ridurre il tempo di campionamento e quindi di incrementare la frequenza dei dati utili, ha richiesto un'ottimizzazione del layout dell'impianto per permettere la riduzione della lunghezza delle linee di campionamento. Si è quindi provveduto allo spostamento della cabina dove sono ubicati i sistemi di campionamento e analisi, con riposizionamento della stessa tra i due impianti, pilota e dimostrativo.

Le suddette modifiche hanno inoltre richiesto:

- Costruzione e montaggio di un riparo all'esterno della cabina di analisi per l'alloggiamento del carrello mobile del gascromatografo;
- Sdoppiamento e ricostruzione delle linee di campionamento (figure 14, 15, 16, 17, 18, 19) per l'impianto pilota e dimostrativo, con realizzazione di nuove rastrelliere di raccordo separate per i due sistemi di analisi.
-



Figura 14, 15. Rastrelliere di raccordo per le linee di campionamento per sistema di analisi ABB (a sinistra) e per gascromatografo portatile (a destra)



Figura 16, 17. Prese di campionamento DJ001 (uscita gassificatore) e DJ002 (uscita scrubber)



Figura 18, 19. Presa di campionamento DJ003 (torcia)

6 Test sperimentali

6.1 Definizione della campagna sperimentale

Nell'ambito del presente progetto di ricerca sono state eseguiti sei test sperimentali che hanno riguardato la cattura della CO₂ in pre-combustione sull'impianto Pilota, quattro dei quali con assorbimento e rigenerazione di ammina 5M (di cui tre con syngas simulato da bombole e uno con syngas prodotto dal gassificatore) e due test di assorbimento della CO₂ e H₂S con MDEA 5M e rigenerazione di questo secondo solvente. Inoltre sono stati eseguiti due test sull'impianto Dimostrativo alimentato con carbone per studiare la gassificazione del carbone con la tipologia di gassificatore in nostro possesso.

Le sezioni di assorbimento CO₂ e rigenerazione solvente esausto sono state esercitate a ciclo chiuso. Come solvente è stata utilizzata una soluzione acquosa a base di MEA al 30 %wt (5M) e una soluzione con MDEA 5M (eseguendo in questo caso il processo di assorbimento di H₂S e CO₂ e rigenerazione del solvente in due fasi differenti). Riportiamo di seguito, in tabella 7, un riassunto dei test eseguiti.

Tabella 7. Organizzazione dei test sperimentali (2015)

Data	Obiettivo principale	Sperimentazione (ore)
05/02/2015	Test di gassificazione su impianto Pilota	15:40
12/02/2015	Cattura CO ₂ su mix gas da bombole 15% CO ₂ 85% N ₂ e rigenerazione solvente (MEA 5M)	15:30
19/02/2015	Cattura CO ₂ su mix gas da bombole 15% CO ₂ 85% N ₂ e rigenerazione solvente (MEA 5M)	15:44
05/03/2015	Cattura CO ₂ su syngas da gassificazione carbone e rigenerazione solvente (MEA 5M)	15:45
25/06/2015	Cattura CO ₂ su mix gas da bombole 15% CO ₂ 85% N ₂ e rigenerazione solvente (MEA 5M)	15:44
21-24/07/2015	Test di gassificazione carbone colombiano su impianto Dimostrativo	80:03
30/07/2015	Cattura CO ₂ su syngas da gassificazione carbone (MDEA)	16:03
04/08/2015	Rigenerazione solvente (MDEA)	03:10
08-11/09/2015	Test di gassificazione carbone colombiano su impianto Dimostrativo	80:00
	Totale ore di sperimentazione	257:39

6.2 Obiettivo della sperimentazione

Le prove sperimentali eseguite sono state programmate al fine di raggiungere i seguenti obiettivi principali:

- valutazione dell'efficienza di assorbimento CO₂ e H₂S ;
- valutazione delle prestazioni dei singoli componenti costituenti la sezione di cattura CO₂ e della sezione di rigenerazione del solvente esausto;
- valutazione delle prestazioni del processo complessivo assorbimento-rigenerazione.
- valutazioni delle prestazioni dell'impianto Dimostrativo con carbone colombiano al 100%

6.3 Procedure operative e parametri di esercizio per i test sull'impianto Pilota

Di seguito si riportano le procedure operative e i parametri di esercizio adottati per l'esecuzione dei test sperimentali nelle sezioni di cattura e rigenerazione in pre-combustione.

6.3.1 Reattore di separazione CO₂

Il syngas trattato dalla sezione desolforazione a caldo viene inviato al reattore RO002 attraverso l'ausilio del compressore CY001. Il syngas viene poi insufflato nel solvente tramite diffusori, con una sovrappressione di circa 300÷400 mbar. Il solvente in arrivo dalla sezione di rigenerazione, con portata pari a circa 85 kg/h, è inviato al reattore RO002 tramite la pompa CF004 collegata al relativo polmone. Il solvente in uscita dal

reattore RO002 viene inviato, per caduta tramite lo scarico posto sul fondo del reattore stesso, al serbatoio di invio alla sezione di rigenerazione. La portata di solvente al reattore è tale da assicurare un rapporto L/G pari a circa $3,5 \div 4$ kg/kg. Il battente di liquido presente all'interno del reattore è mantenuto, durante la durata della prova, ad un livello pari a $350 \div 370$ mm. Altri dettagli sui parametri di esercizio sono riportati in Tabella 8.

Tabella 8. Sezione di cattura CO₂: parametri di processo per MEA 5M.

Portata di syngas	20 m ³ /h = 20 kg/h
Portata di solvente (soluzione acquosa di MEA 5M)	85 dm ³ /h = 85 kg/h
Temperatura del solvente	30 °C

6.3.2 Unità di rigenerazione

L'unità di rigenerazione viene messa in funzione secondo le seguenti fasi:

- riempimento della colonna con la soluzione amminica da rigenerare, fino ad un livello iniziale di circa 155 mm;
- verifica e regolazione dei set-point dei principali parametri di processo (Tabella 9);
- aumento graduale della temperatura del ribollitore fino al valore di set-point;
- aumento graduale della pressione in colonna fino al valore di set-point;
- avvio delle pompe di carico e scarico dell'ammina (al trascorrere di un'ora dal raggiungimento di una temperatura di circa 100°C nel ribollitore).

Lo spegnimento dell'unità di rigenerazione viene effettuato rispettando i seguenti passi:

- spegnimento delle pompe di caricamento dell'ammina e di rilancio dell'ammina rigenerata;
- diminuzione graduale della potenza elettrica fornita al ribollitore fino al suo spegnimento (nell'arco di 10 minuti massimo);
- diminuzione graduale della pressione di set point (50 mbar ogni 5 minuti);
- interruzione dell'invio dell'acqua di raffreddamento;
- spegnimento del sistema quando la pressione ha raggiunto quella atmosferica e la temperatura a monte del condensatore è sotto gli 80°C.

Tabella 9. Sezione di rigenerazione ammine: parametri di set point.

Set point livello liquido in colonna	155 (mm)
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	120-122 C°
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150 °C
Set point temperatura controllo prodotto	30 °C
Set point temperatura di sicurezza	90 °C
Set point temperatura controllo scarico gas	30 °C
Set point portata controllo alimentazione	60-85 dm ³ /h
Set point pressione in colonna	800/850 mbar
Temperatura preriscaldamento soluzione	Min 40-max 70°C
Temperatura in ingresso al condensatore di testa	>100°C /max 120°C

Condizioni operative del tutto simili sono state utilizzate per il test di assorbimento H_2S e CO_2 e rigenerazione con MDEA 5M, con l'unica differenza che nei test di assorbimento con MEA 5M è stato utilizzato il desolforatore a caldo per l'assorbimento del H_2S , mentre nei test con MDEA 5M tale sezione è stata esclusa (poiché la desolforazione avveniva direttamente dentro il reattore RO002 grazie al solvente stesso).

6.3.3 *Campionamento e analisi*

Le prese di campionamento utilizzate per il prelievo del syngas allo scopo dell'analisi in composizione tramite gascromatografia sono le seguenti:

- DJ002: corrente di syngas in uscita dal gassificatore a valle dello scrubber;
- DJ008: corrente in ingresso al sistema di cattura CO_2 ;
- DJ014: corrente in uscita al reattore RO002.

Ogni 15 min viene prelevato un campione di soluzione esausta (proveniente dal processo di assorbimento), e un campione di soluzione rigenerata (proveniente dalla colonna di rigenerazione), su cui eseguire misure di densità, da confrontare con quelle restituite dai densimetri DT001 e DT002. Sui campioni prelevati ad intervalli di tempo di 90 minuti, sono eseguite le analisi per la determinazione del caricamento.

7 Risultati dei test sperimentali sull'impianto Pilota

Nel presente capitolo vengono riportati i principali risultati dei test di separazione della CO₂ dal syngas prodotto dal gassificatore e dal syngas "simulato" mediante gas da bombole.

Sono stati inoltre condotti test sulla sezione di rigenerazione utilizzando come solvente monoetanolamina (MEA 5M) con le sezioni di assorbimento e di desorbimento esercite a ciclo chiuso in continuo. Infine sono riportati i risultati del test di assorbimento di H₂S e CO₂ e rigenerazione con metildietanolamina (MDEA 5M).

7.1 Risultati dei test sperimentali sulla separazione della CO₂ in pre combustione

Sulla separazione della CO₂ in pre-combustione, sono stati effettuati 4 test sperimentali: nei primi due è stato utilizzato un syngas da bombole che "simula" il syngas del gassificatore, nel terzo è stato trattato il syngas prodotto dal gassificatore, nell'ultimo è stato utilizzato nuovamente il syngas da bombole.

Nel corso del test effettuato il 05/03/2015 (eseguito con syngas da gassificatore), come sistema di assorbimento della CO₂ è stato utilizzato il reattore RO002; durante il test è stato effettuato un ciclo di assorbimento e uno di rigenerazione, al fine di verificare la funzionalità dei densimetri in linea DT001 e DT002 senza l'ausilio della funzione di compensazione di temperatura.

Il livello dei reattori è stato mantenuto pressoché invariato (350-370 mm) al fine di avere un tempo di residenza della CO₂ costante nel tempo per i vari cicli. La durata della prova è stata di 15 ore e 45 minuti.

Sezione di assorbimento

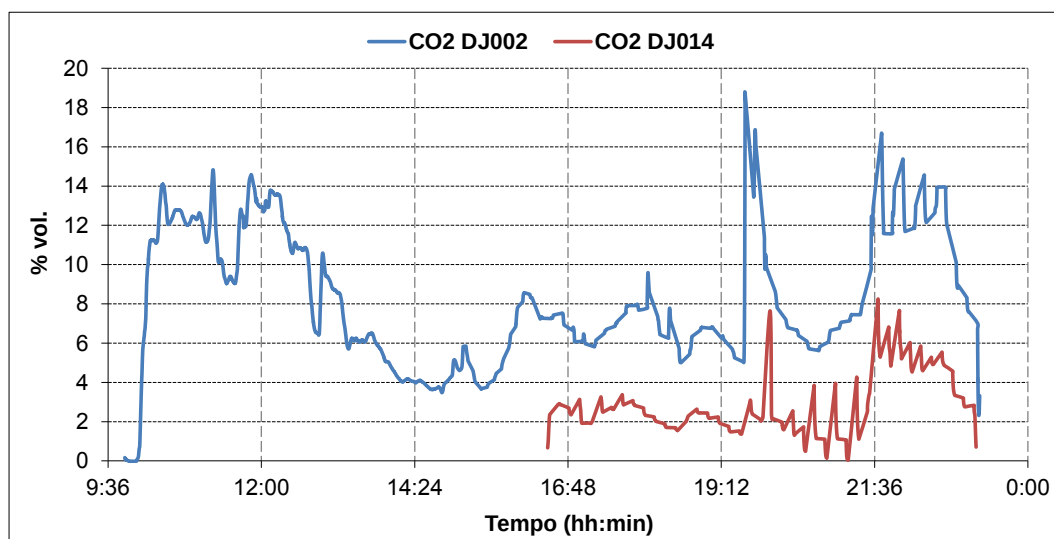
Le caratteristiche in termini di portate (di syngas e solvente) e concentrazioni della sezione di assorbimento nel corso del test sperimentale sono riportate in Tabella 10.

Tabella 10. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂

Portata syngas a valle desolforatore a caldo	20 kg/h
Portata ammina sezione di assorbimento	85 dm ³ /h
Portata ammina rigenerata	85 dm ³ /h
Concentrazione CO ₂	6-12% vol.
Rapporto L/G	4

Il grafico di Figura 20 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in uscita dal desolforatore a caldo, e in uscita dallo stadio di assorbimento; esse presentano un'alta variabilità per tutto il periodo del test sperimentale. Il rapporto delle portate di liquido e syngas L/G ($\text{kg}_{\text{solv}}/\text{kg}_{\text{gas}}$) è circa 4. L'efficienza di abbattimento nei vari cicli si mantiene all'incirca costante intorno a valori del 68%.

Dall'analisi dell'andamento delle curve della concentrazione di CO₂ nella miscela in uscita dal reattore RO002 e dell'efficienza di abbattimento si evince che non si è avuto alcun apparente decadimento delle prestazioni dell'ammina.

Figura 20 - Sistema di assorbimento: concentrazione di CO₂.

Nella tabella 11 si riportano in sintesi le prestazioni globali del processo di assorbimento.

Tabella 11. Prestazioni globali del processo di assorbimento

Durata (minuti)	420
<i>Caratteristiche della miscela gassosa</i>	
Portata massica (kg/h)	20
Concentrazione di CO ₂ (% in vol.)	8/15%
<i>Prestazioni globali del processo di assorbimento</i>	
Portata di solvente assorbimento (dm ³ /h)	85
Portata di solvente desorbimento (dm ³ /h)	85
L/G (kg solvente/kg gas)	4
Efficienza totale di assorbimento della CO ₂	68,3%

Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle condizioni di processo riportate nella Tabella 12:

Tabella 12. Set-point dei principali parametri di processo

Set point livello liquido in colonna	155 (mm)
Temperatura set-point ribollitore	120-122°
Temperatura preriscaldamento ammina	80°C
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150 °C
Temperatura in ingresso al condensatore di testa	105-119 °C
Set point temperatura controllo prodotto	30 °C
Set point temperatura di sicurezza	90 °C
Set point temperatura controllo scarico gas	30 °C
Set point portata controllo alimentazione	85 dm ³ /h
Set point pressione in colonna	800 mbar

Durante la prova è stata monitorata la portata della corrente gassosa di CO₂ desorbita (tramite un rotametro posto a valle della valvola di scarico CO₂ dall'impianto): tale portata è risultata pari a circa 1-2,0 Nm³/h. Tramite i contatori elettrici sono stati valutati i consumi globali di energia da parte del ribollitore della colonna di rigenerazione e dal sistema di preriscaldamento delle ammine; da questo è stata calcolata la potenza media assorbita durante la sperimentazione di cui si riporta l'andamento in Figura 21.

Durante tale test sperimentale si è evidenziata una costanza del consumo elettrico del ribollitore elettrico della colonna di stripping (con valore medio di circa 12 kWe) e del preriscaldamento del solvente (a circa 5 kWe); tale aspetto è stato rilevato anche nel test successivi.

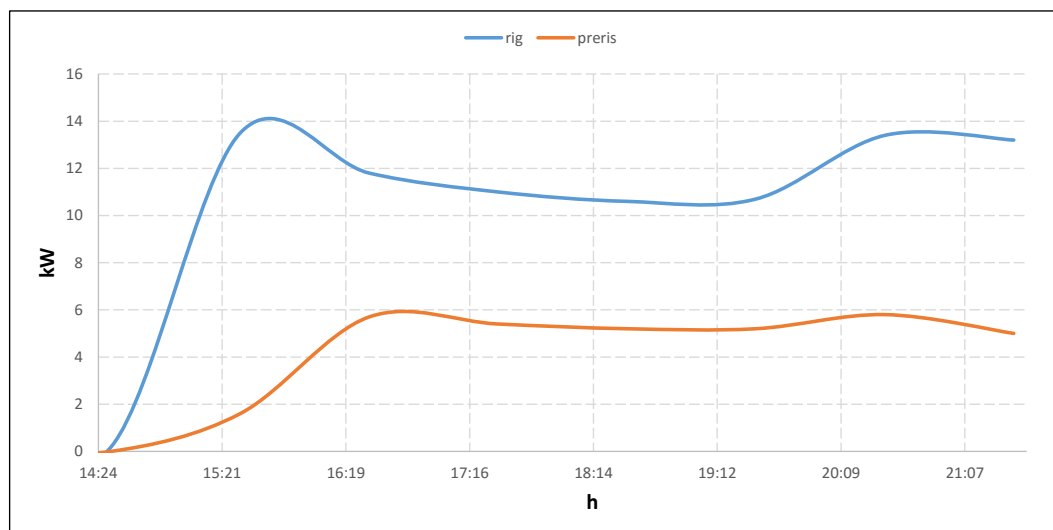


Figura 21. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di pre-riscaldamento delle ammine

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

- solvente a base di ammine uscente dal sistema di assorbimento CO₂ (ammina esausta),
- solvente uscente dalla colonna di rigenerazione (ammina rigenerata).

Su tali campioni è stata effettuata un'analisi di densità i cui valori sono risultati essere in calo durante il corso del ciclo continuo per poi attestarsi ai 1052 g/cm³ per il solvente esausto, 1038 g/cm³ per il solvente rigenerato. I valori sono stati confrontati con quelli ottenuti dai densimetri in linea DT001 e DT002 e i risultati sono stati riportati nel grafico seguente.

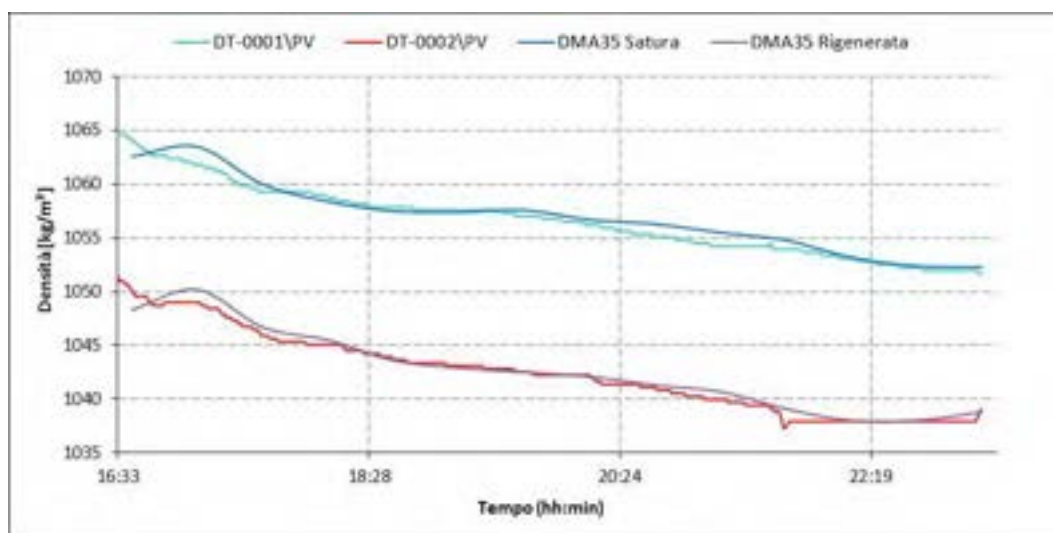


Figura 22. Andamento della densità del solvente a base di ammine

Dall'analisi delle curve si evince che le misurazioni effettuate dai densimetri DT001 e DT002 sono coincidenti, a meno di piccole variazioni di temperatura, con quelle effettuate dal densimetro portatile DMA35 (Figura 22).

7.2 Risultati dei test sperimentali sulla separazione della CO₂ con gas da bombole

Come già descritto, sulla separazione della CO₂ in pre combustione sono stati effettuati tre test sperimentali, il 12/02/2015, il 19/02/2015, il 25/06/2015. Solamente nell'ultimo sono state introdotte nei densimetri le curve di compensazione della misura di densità con la temperatura. Come sistema di assorbimento della CO₂ è stato utilizzato unicamente il reattore a bolle RO002. Questo, integrato alla sezione di rigenerazione, ha consentito di effettuare diversi cicli di assorbimento e desorbimento in continuo e a ciclo chiuso, della durata di circa 180 minuti ciascuno. Il livello del reattore è stato mantenuto pressoché invariato (350-370 mm) al fine di avere un tempo di residenza della CO₂ costante per i vari cicli di assorbimento. Come gas è stato utilizzato un gas sintetico da bombole con la seguente composizione molare 10% CO₂ e 90% N₂. I risultati riportati nel seguito fanno riferimento alla prova effettuata il 25/06/2015, dove sono stati realizzati cinque cicli di assorbimento e rigenerazione e in cui i densimetri hanno fornito una misura di densità compensata. La durata della prova è stata di 15 ore e 44 minuti.

Sezione di assorbimento

Le caratteristiche in termini di portate (di gas simulato e solvente) e concentrazioni della sezione di assorbimento nel corso del test sperimentale sono riportate in Tabella 13.

Tabella 13. Principali parametri di processo dell'unità di assorbimento CO₂

Portata syngas a valle desolfatore a caldo	21 kg/h
Portata ammina sez.assorbimento	85 dm ³ /h
Portata ammina rigenerata	85 dm ³ /h
Concentrazione CO ₂	10% vol.
Concentrazione N ₂	90% vol.
Rapporto L/G [kg/kg]	4

Il grafico in Figura 23 riporta le concentrazioni volumetriche della CO₂ in ingresso al sistema (DJ002) e in uscita dallo stadio di assorbimento (DJ014); esse si mantengono all'incirca costanti per tutto il test sperimentale. Il rapporto L/G (kg_{solv}/kg_{gas}) è circa 4 per ogni ciclo. L'efficienza di abbattimento nei vari cicli ha una tendenza a decrescere durante l'arco della sperimentazione; ciò è causato dall'incremento della concentrazione di CO₂ nella soluzione amminica.

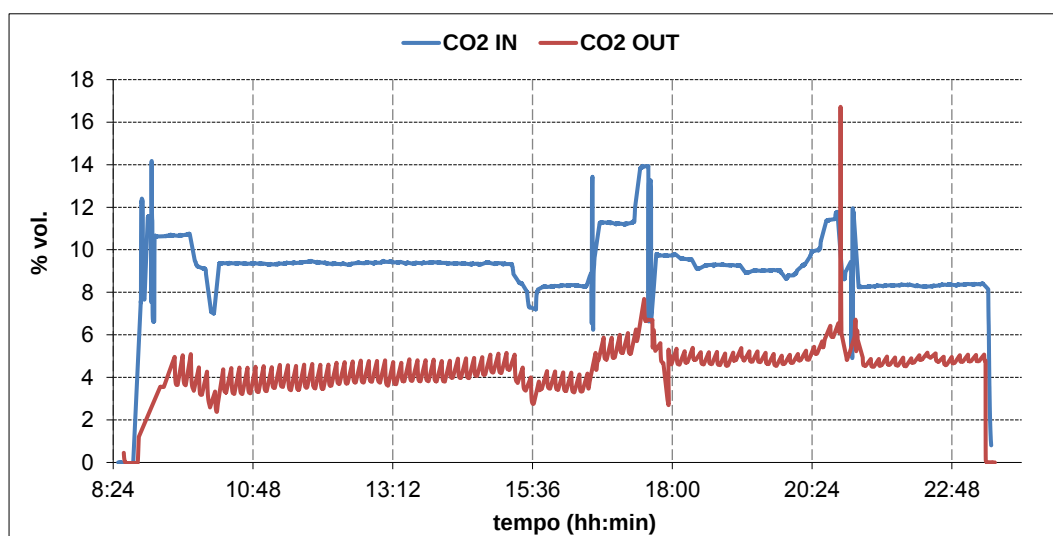


Figura 23. Sezione di cattura CO₂: concentrazione di CO₂.

I valori pressoché costanti di concentrazione di CO₂ nella miscela in uscita dagli assorbitori e dell'efficienza di abbattimento nei tre cicli mostrano che si è avuto un apparente decadimento delle prestazioni dell'ammina. Nella Tabella 14 sono riportati i parametri principali relativi alle prestazioni globali della sezione di cattura.

Tabella 14. Prestazioni globali del processo di assorbimento

	Ciclo 1	Ciclo2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
Durata (minuti)	180	180	180	180	180
Caratteristiche della miscela gassosa					
Portata massica (kg/h)	21	21	21	21	21
Concentrazione di CO₂ (% in vol.)	10%	10%	10%	10%	10%
Prestazioni globali del processo di assorbimento					
Portata di solvente assorbimento(dm³/h)	85	85	85	85	85
Portata di solvente desorbimento (dm³/h)	85	85	85	85	85
L/G (kg solvente/kg gas)	4	4	4	4	4
Efficienza totale di assorbimento della CO₂	64%	59%	52%	51%	44%

Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito nelle seguenti condizioni:

Tabella 15. Set-point dei principali parametri di processo

Set point livello liquido in colonna	155 (mm)
Temperatura set-point ribollitore	120-122°
Temperatura preriscaldamento ammina	80°C
Set point temperatura di sicurezza ribollitore	150 °C
Temperatura in ingresso al condensatore di testa	105-119 °C
Set point temperatura controllo prodotto	30 °C
Set point temperatura di sicurezza	90 °C
Set point temperatura controllo scarico gas	30 °C
Set point portata controllo alimentazione	85 dm ³ /h
Set point pressione in colonna	800 mbar

Durante la prova è stata monitorata la portata della corrente gassosa di CO₂ desorbita tramite un rotametro posto a valle della valvola di scarico CO₂; tale portata è risultata pari a circa 1-2,0 Nm³/h.

Tramite i contatori elettrici sono stati valutati i consumi globali di energia dovuti al ribollitore e al sistema di preriscaldamento delle ammine. È stata calcolata quindi la potenza media assorbita durante la sperimentazione di cui si riporta un andamento mostrato in Figura 24.

Nel test di riferimento si è evidenziata, rispetto ai test effettuati precedentemente, una diminuzione del consumo elettrico medio del ribollitore della colonna di stripping; inizialmente in fase di start-up pari a 11 kW e poi stabilizzatosi per gran parte del test sperimentale a 6,7 kWe. Lo stesso andamento è stato

registrato per il pre riscaldatore del solvente; si è verificata una riduzione dei consumi nella fase di start-up da 4 a 3 kWe.

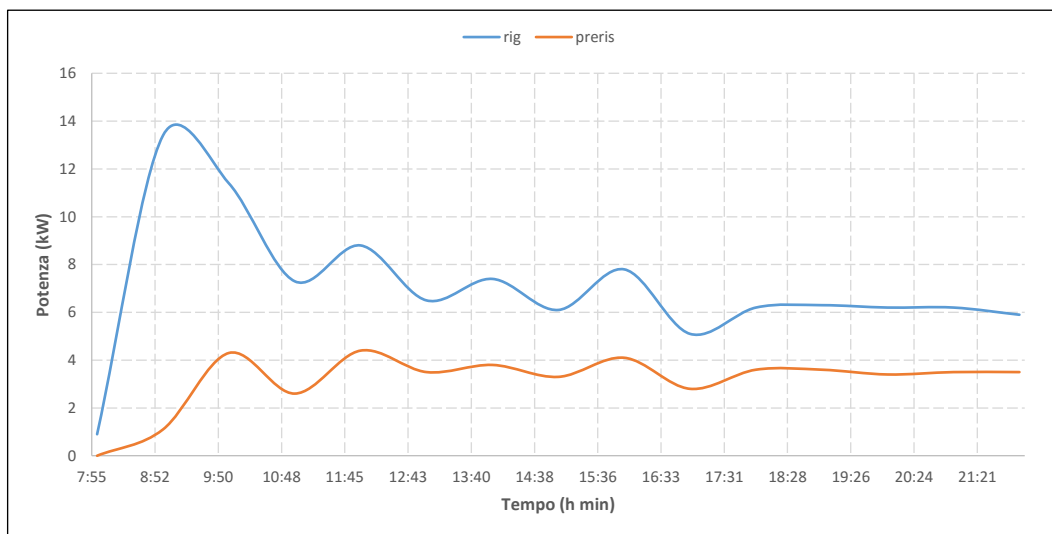


Figura 24. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di preriscaldamento delle ammine

Durante i test sperimentali è stata misurata la densità dell'ammina satura di CO₂ e rigenerata tramite due tipologie di strumentazione: un densimetro portatile da laboratorio (DMA35) e i densimetri in linea posti all'ingresso della sezione di rigenerazione (DT0001) e all'uscita dello stesso sistema (DT002).

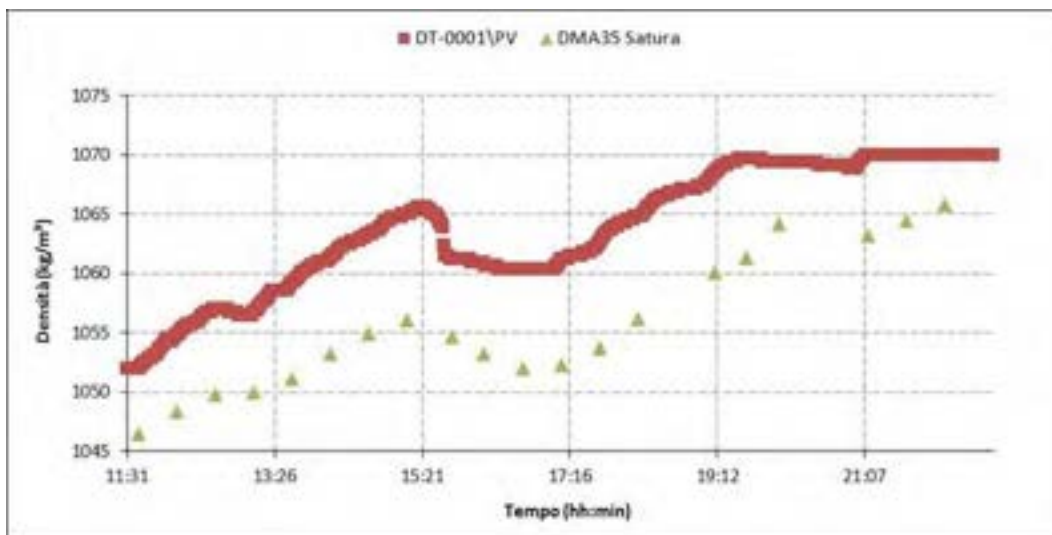


Figura 25a. Confronto fra gli andamenti della densità dell'ammina satura registrati da DT001 e DMA35

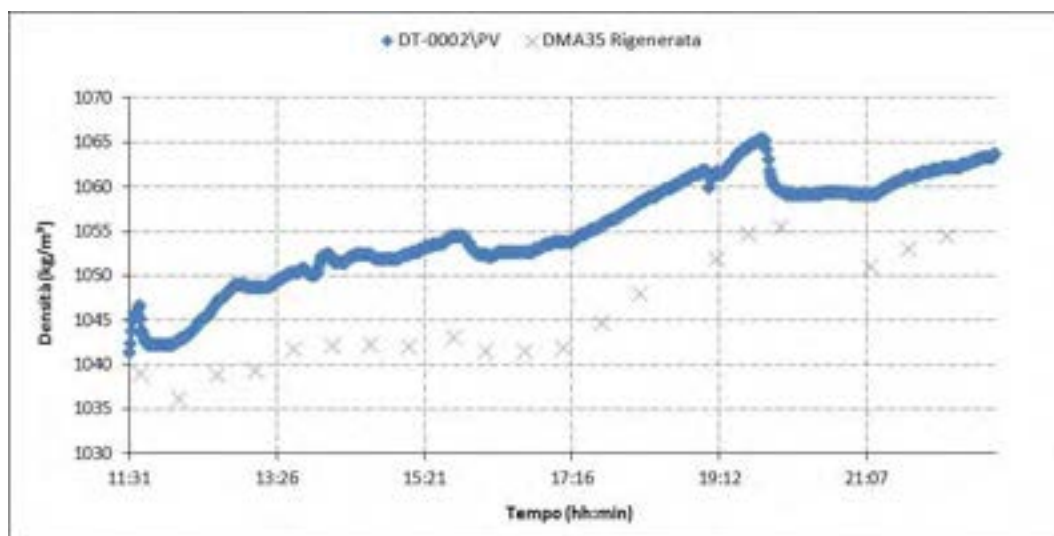


Figura 25b. Confronto fra gli andamenti della densità per l'ammina satura registrati da DT002 e DMA35

Nella figura 25a sono riportati i valori di densità dell'ammina satura misurati dal densimetro in linea DT001 e quelli misurati dal densimetro portatile DMA35 sui campioni prelevati in impianto; si nota come i valori misurati dal densimetro in linea siano superiori a quelli misurati dal densimetro da laboratorio. Nella figura 25b sono riportati invece i valori di densità dell'ammina rigenerata misurati dal densimetro in linea DT002 e i valori misurati dal densimetro portatile DMA35 sui campioni prelevati in impianto. Si nota come i valori misurati dal densimetro in linea siano superiori a quelli misurati dal densimetro da laboratorio. I densimetri DT001 (MEA esausta) e DT002 (MEA rigenerata) hanno misurato una densità compensata alla temperatura di riferimento di 15 °C secondo la funzione impostata (vedi paragrafo 4.1), cioè eliminando l'effetto della variazione della densità con la temperatura (questo ha comportato la differenza di misurazione con i valori misurati dal densimetro portatile).

Le curve ottenute hanno un andamento qualitativamente simile a meno di uno scarto dovuto alla compensazione in temperatura. Riportiamo nella seguente tabella 16 i dati non compensati con la temperatura di misura e i dati compensati corrispondenti.

7.3 Risultati dei test sperimentali sulla separazione della H_2S e CO_2 con MDEA 5M

Nel corso del test effettuato il 30/07/2015, è stato effettuato un test di separazione di CO_2 e H_2S dal syngas prodotto dal gassificatore utilizzando come solvente MDEA 5M (Metildietanolammina); come sistema di assorbimento è stato utilizzato il reattore RO002. La MDEA è un'ammina terziaria ed è utilizzata per la rimozione selettiva dei gas acidi e in particolare rimuove l' H_2S in presenza di CO_2 . Può essere rigenerata facilmente, presenta inoltre una capacità di caricamento della soluzione più alta (1 mole CO_2 /moleMDEA contro 0,5 mole CO_2 /moleMEA) ed è meno corrosiva della MEA.

Tuttavia la MDEA, essendo un'ammina terziaria, non è in grado di reagire direttamente con la CO_2 poiché manca del legame N-H necessario per la formazione degli ioni carbammati. In termini di efficienza di rimozione risulta meno efficace rispetto alla MEA, ma le soluzioni che presentano un limite di caricamento più alto possono essere rigenerate più facilmente.

Il solvente è stato portato in condizioni vicine alla saturazione durante la prima fase (30/07/2015 – 16:03 ore) e la fase di rigenerazione è stata effettuata separatamente (il 04/08/2015 – 03:10 ore) al fine di poterla controllare meglio (è stato il primo test di rigenerazione di MDEA 5M satura di H_2S e CO_2).

Tabella 16. Valori di densità e temperatura ottenuti con DMA35 per MEA satura e rigenerata

DMA35 Satura				DT001	DMA35 Rigenerata		DT002
Campioni	Ora	T [°C]	Densità [kg/m ³]	Densità [kg/m ³]	T [°C]	Densità [kg/m ³]	Densità [kg/m ³]
T0b	11:40	26,4	1046,5	1052,0	28,7	1039	1045,2
T1b	12:10	27,8	1048,4	1054,8	30,5	1036,1	1042,8
T2b	12:40	29,5	1049,8	1057,1	31,6	1038,8	1047,0
T3b	13:10	30,0	1050	1056,8	34,4	1039,3	1048,7
T4	13:40	30,8	1051,1	1059,4	32,5	1041,7	1050,4
T5	14:10	31,1	1053,2	1061,4	35,7	1042,1	1051,8
T6	14:40	31,3	1054,9	1063,3	35,8	1042,3	1052,1
T7	15:10	32,4	1056,1	1065,0	36,3	1042	1052,4
T8	15:45	32,5	1054,7	1061,2	36,3	1043	1054,4
T9	16:10	32,2	1053,2	1060,6	36	1041,5	1052,4
T10	16:40	33,0	1052	1060,3	37	1041,5	1052,7
T11	17:10	33,3	1052,3	1061,2	38,3	1041,9	1053,8
T12	17:40	32,8	1053,7	1062,6	36,3	1044,7	1055,8
T13	18:10	31,8	1056,2	1064,9	34,8	1048	1058,4
T14	19:10	30,4	1060,1	1068,6	34,2	1051,9	1061,7
T15	19:35	31,2	1061,3	1069,7	34,1	1054,7	1064,5
T16	20:00	25,5	1064,2	1069,4	25,8	1055,4	1059,5
T17	21:10	28,6	1063,2	1070,0	31,8	1051	1059,2
T18	21:40	28,5	1064,5	1070,0	30,9	1053,1	1061,1
T19	22:10	27,7	1065,8	1070,0	30,4	1054,4	1062,2
T20	23:00	27,3	1067,2	1070,0	30,1	1056,1	1063,7
T22	23:20	28,2	1067,5	1070,0	30,4	1056,3	1064,2

Durante la fase di assorbimento, al fine di valutare la densità e la temperatura del flusso di MDEA 5M all'interno del reattore e le condizioni di saturazione, è stata predisposta una linea di ricircolo uscente dal reattore RO002 e rientrante nello stesso attraverso la pompa CF004 (una quantità nota di solvente, quasi 100 litri, è stata fatta ricircolare durante tutto il test); su questa linea sono state predisposte una termocoppia e un densimetro. La termocoppia è stata montata sul canale dedicato al PT0852, modificandone opportunamente il campo scala. Il densimetro utilizzato per la misura della densità sul flusso di MDEA è il DT002. Vengono riportate due figure (26 e 27) di tali modifiche:



Figura 26, 27. Termocoppia sul solvente in uscita da reattore e Densimetro sul solvente in uscita da reattore

In figura 28 e 29 sono visibili l'andamento delle concentrazioni di CO_2 e H_2S in ingresso e in uscita dalla sezione di assorbimento. L'efficienza di rimozione dell' H_2S si è attestata nell'ordine del 53%, mentre l'efficienza di rimozione della CO_2 si è mantenuta su valori del 19-20%; tale situazione era già stata preventivata, l'obiettivo principale della sperimentazione consisteva nella valutazione dell'assorbimento dell' H_2S .

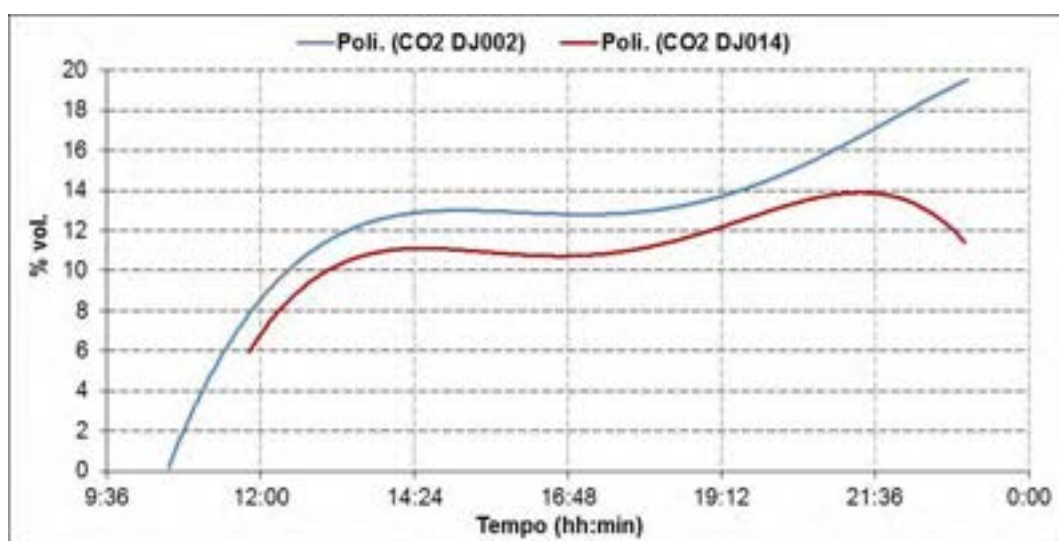


Figura 28. Andamento della concentrazione di CO_2 in ingresso e in uscita al reattore di separazione RO002

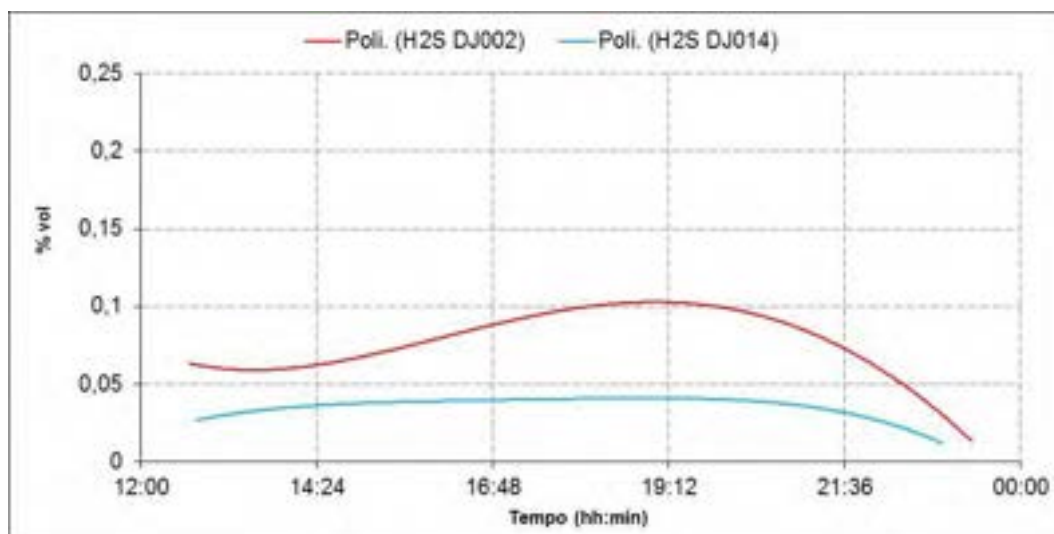


Figura 29. Andamento della concentrazione di H₂S in ingresso e in uscita al reattore di separazione RO002

Infatti il basso valore dell'efficienza di rimozione della CO₂ è dovuto al fatto che la MDEA, essendo un'ammina terziaria, non è in grado di reagire direttamente con la CO₂ e ha necessità di essere additivato da sostanze come la piperazina (sostanza promotrice dei legami carbammati) per facilitare la cattura della anidride carbonica. Il test è stato condotto, andando in saturazione, senza rigenerare la soluzione di MDEA 5M (400 dm³), la durata è stata di circa 7 ore. Le prestazioni globali del sistema sono riportate in tabella 16.

Tabella 16. Prestazioni globali del processo di assorbimento

Durata (minuti)	420
Caratteristiche della miscela gassosa	
Portata massica (kg/h)	20
Concentrazione di CO₂ (% in vol.)	8/15%
Prestazioni globali del processo di assorbimento	
Portata di solvente assorbimento(dm³/h)	85
Portata di solvente desorbimento (dm³/h)	85
L/G (kg solvente/kg gas)	4
Efficienza totale di assorbimento della CO₂	19%
Efficienza totale di assorbimento della H₂S	53%

Sezione di rigenerazione

Il sistema di rigenerazione è stato esercito in data 04/08/2015 utilizzando come solvente la MDEA 5M, si può notare dai parametri di processo non si discostano da quelli ottenuti per la rigenerazione dell'ammina 5M. Riportiamo di seguito una tabella rappresentativa (tabella 17):

Tabella 17. Set-point dei principali parametri di processo

Set point temperatura del ribollitore preriscaldamento ammina	80 °C
Set point Livello liquido in Colonna	155 (mm)
Set point Temperatura al Ribollitore	120÷122 °C
Set point Temperatura di sicurezza Ribollitore	150 °C
Set point Temperatura controllo Prodotto	30 °C
Set point Temperatura di sicurezza P-101	90 °C
Set point Temperatura controllo Scarico Gas	30 °C
Set point Portata controllo Alimentazione	85 dm ³ /h
Set point pressione in colonna	700 mbar
Portata stimata di CO ₂ uscente dalla colonna	1 – 2 m ³ /h

Durante la prova è stata monitorata la portata della corrente gassosa di H₂S e CO₂ desorbita tramite un rotametro posto a valle della valvola di scarico dell'unità di rigenerazione; tale portata è risultata pari a circa 1-2,0 Nm³/h. Vi è da sottolineare, anche se la percentuale di H₂S risulta essere molto bassa sulla complessiva, che tale valore risulta affetto da un errore di misurazione in quanto il rotametro è tarato per misurare flussi di CO₂ (pressochè pura) mentre in questo caso la portata uscente è una miscela di H₂S e CO₂.

Durante la rigenerazione del solvente ammina MDEA 5M si sono avuti parametri di processo simili al processo di rigenerazione di ammina MEA 5M anche se i consumi elettrici sono sembrati notevolmente minori con il consumo elettrico medio per la rigenerazione pari a 7,44 kW ed il consumo elettrico medio del preriscaldatore del solvente pari a 1,48 kWe come riportato in figura 30.

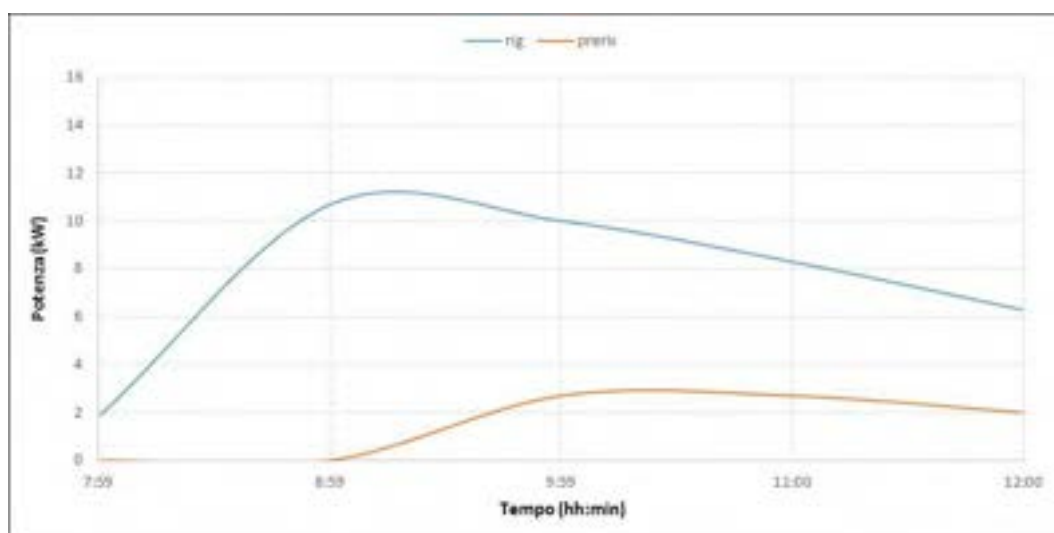


Figura 30. Consumi elettrici dell'unità di rigenerazione e del sistema di preriscaldamento delle ammine

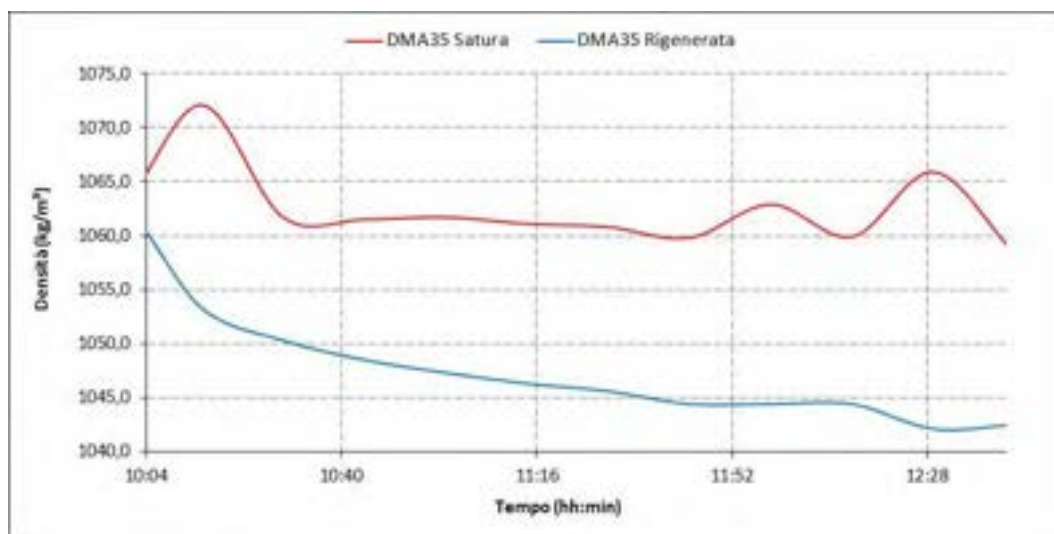


Figura 31. Andamento della densità della MDEA esausta e rigenerata, ottenute con DMA35

A causa di un avaria i densimetri DT001 e DT002 non hanno restituito misure attendibili durante la giornata del 04/08/2015; per questo motivo sono stati riportati unicamente i dati ottenuti dal densimetro portatile DMA35 per MDEA esausta e rigenerata. (Figura 31).

8 Risultati dei test sperimentali sull'impianto Dimostrativo

Nel presente capitolo vengono riportati i principali risultati dei test di gassificazione di carbone colombiano sull'impianto di gassificazione Dimostrativo. I test effettuati sono stati due di 72 ore ciascuno e sono stati effettuati il 21-24/07/2015 ed il 08-11/09/2015. Per un maggior dettaglio sulle modifiche operate e sulle procedure di prove redatte si vedano anche i Rapporti Tecnici relativi al progetto B1.1 [6], [7] e [8].

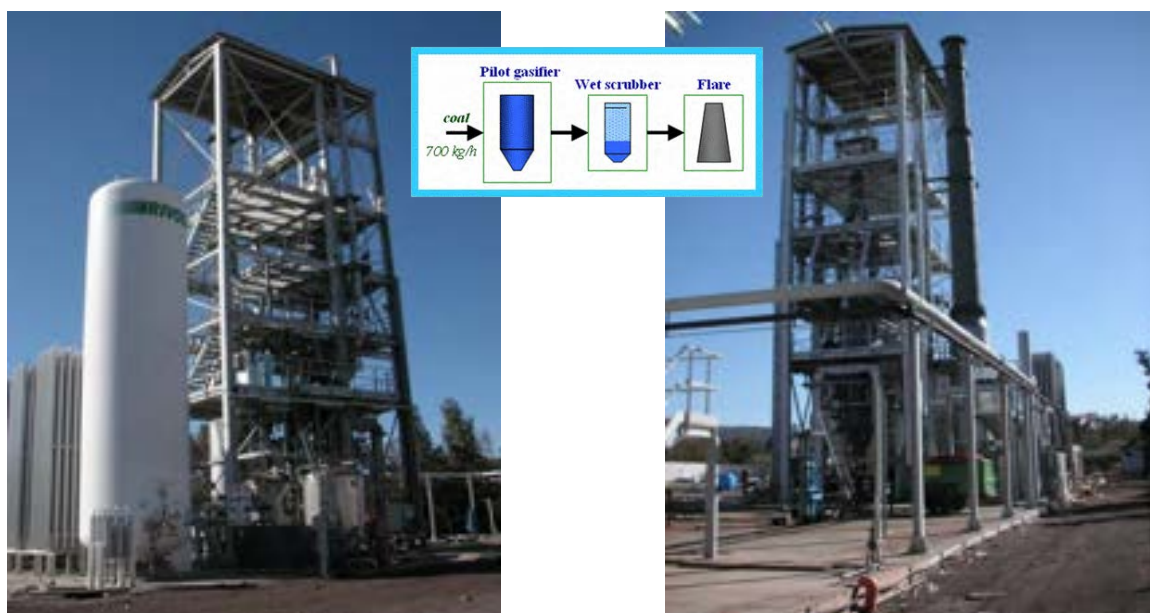


Figura 32: Viste Impianto Dimostrativo di Gassificazione 5MWt c/o Sotacarboi

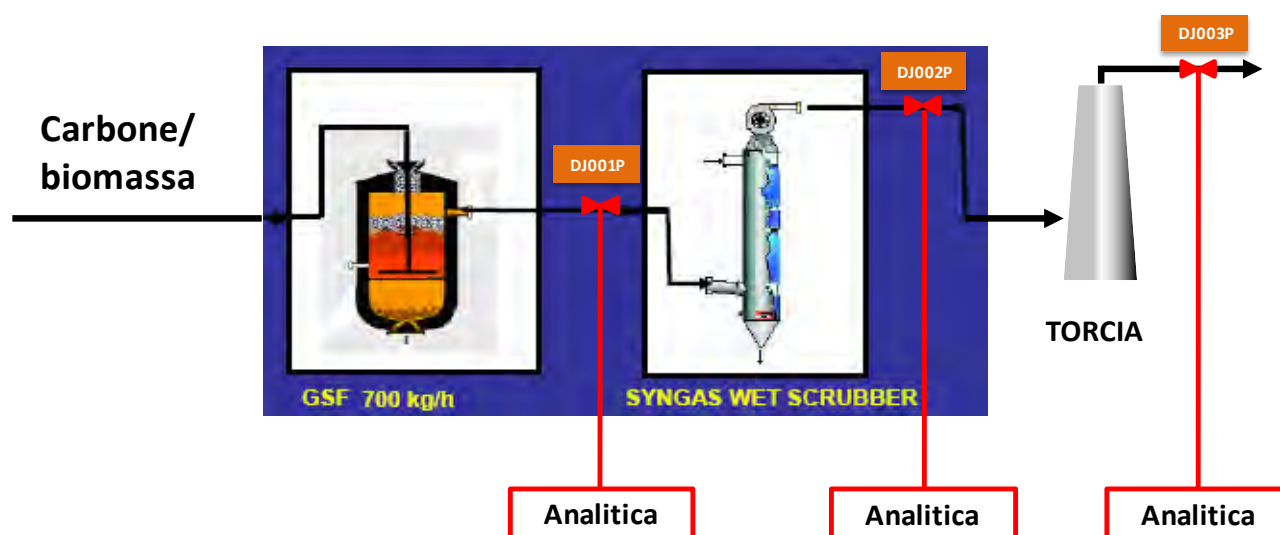


Figura 33: Campionamento del syngas: punti DJ001(gassificatore), DJ002(scrubber) e DJ003(torcia).

8.1 Risultati del test sperimentale del 21-24/07/2015

Nel corso della prova sperimentale del 30/06-02/07/2015 (80 ore), sono stati gassificati mediamente 110 kg/h di carbone colombiano, con potere calorifico inferiore pari a 32,47 MJ/kg. La portata di aria utilizzata, si è attestata sui 500-600 kg/h nei periodi di regime del gassificatore. Il vapore è stato utilizzato unicamente per il raffreddamento costante della griglia di scarico ceneri.

La figura 32 riporta i profili di temperatura all'interno del reattore rispetto alle altezze del gassificatore in tempi diversi della prova

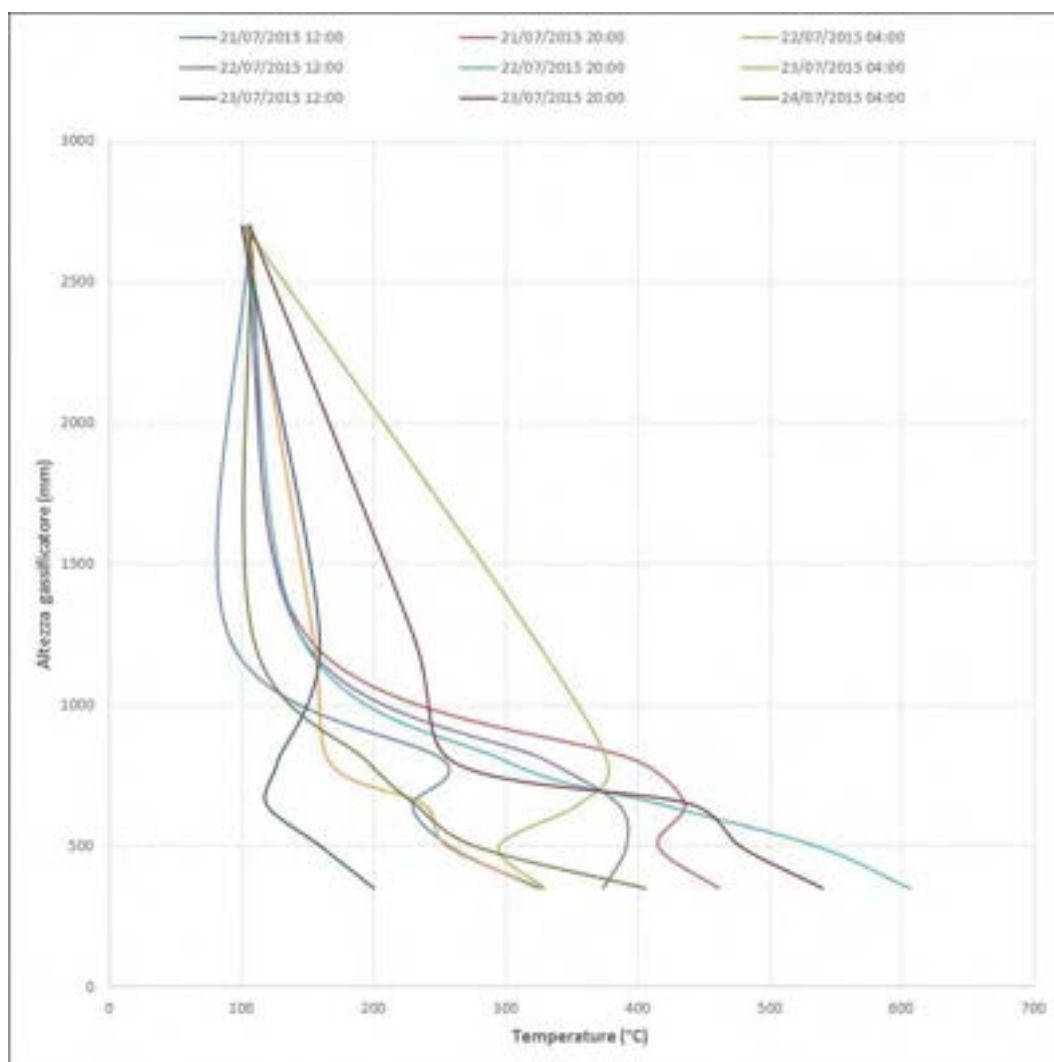


Figura 34. Profilo di temperatura all'interno del gassificatore durante le prove di gassificazione del 21-24/07/2015

Le figura 35 e 36 mostrano l'andamento nel tempo delle concentrazioni medie, nel syngas grezzo, delle principali specie gassose: H₂, CO e CO₂ e CH₄ sulle prese di campionamento DJ001P e DJ002P.

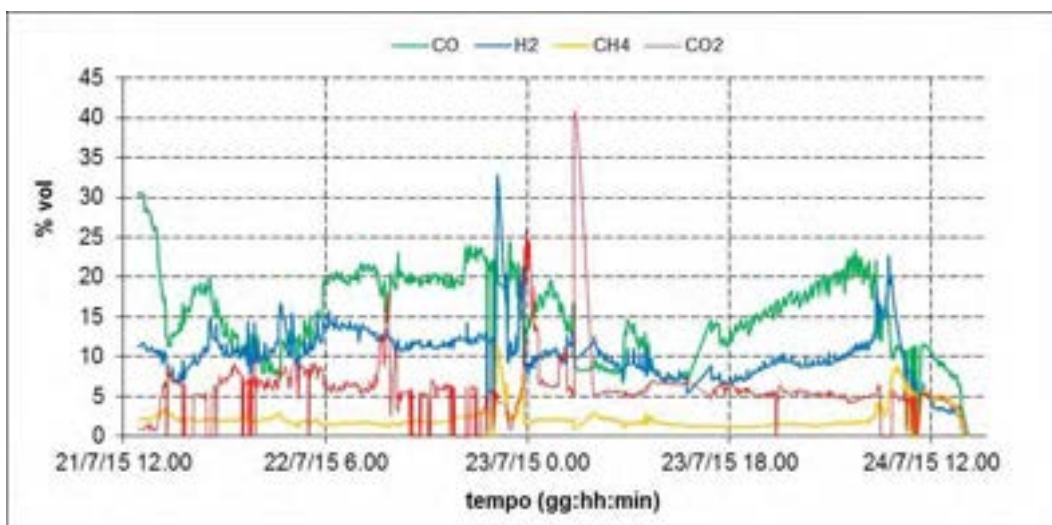


Figura 35. Andamento nel tempo della composizione del syngas grezzo DJ001P del 21-24/07/2015

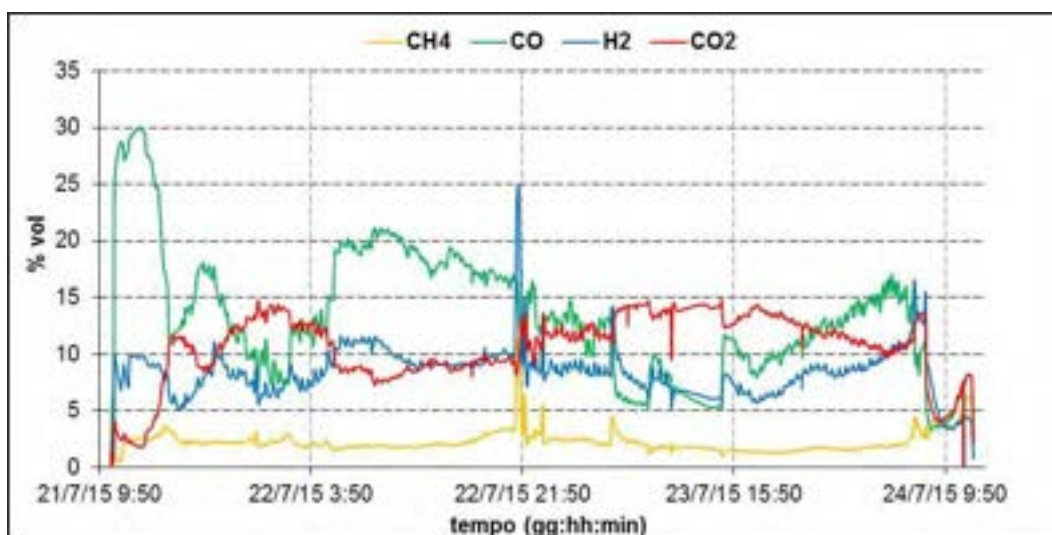


Figura 36. Andamento nel tempo della composizione del syngas grezzo DJ002P del 21-24/07/2015

Dal momento in cui il sistema raggiunge il funzionamento a regime, la concentrazione media di H_2 risulta pari a circa il 10%, quella di CO pari a circa il 15%, quella di CH_4 pari al 2,3% e quella di CO_2 pari a circa 5,6% per un rapporto CO/CO_2 pari a 2,68 ed un rapporto H_2/CO pari a 0,68.

Durante la fase di funzionamento è stata registrata una concentrazione bassa di O_2 . Il syngas oltre che essere stato misurato qualitativamente è stato misurato anche quantitativamente, attraverso un misuratore di portata di syngas posto all'uscita dello scrubber. Il misuratore (FT001P) ha restituito valori nell'intorno di 600 - 700 m³/h. Di seguito riportiamo nella tabella 18 i dati complessivi del processo di gassificazione in termini di composizione e portata del syngas e combustibile consumato, in tabella 19 i dati relativi al combustibile utilizzato e in tabella 20 i dati relativi agli scarichi del gassificatore.

Tabella 18. Dati processo di gassificazione del 21-24/07/2015

<i>Parametri di processo</i>	
Combustibile (kg/h)	110
Aria (kg/h)	500-600
Vapore (kg/h)	-
<i>Composiz. syngas (fraz. molari su base secca)</i>	
CO	0,1551
CO ₂	0,0557
H ₂	0,1028
CH ₄	0,0227
H ₂ S	0,00036
<i>Proprietà del syngas grezzo (su base secca)</i>	
Portata volumetrica (Nm ³ /h)	650
LHV (MJ/Nm ³)	3,87

Tabella 19. Analisi di laboratorio relative al carbone colombiano utilizzato in prova

Sample Name	Moisture %	Volatile %	Ash %	Fixed Carbon %	Total C %	H %	N %	S %	LHV MJ/Kg
Carbone Colombiano	1,96	36,37	1,34	60,33	76,30	5,54	1,42	0,592	32,47

Tabella 20. Analisi degli scarichi - SC1 – 13:40 del 21/07/2015, SC2 – 19:30 del 21/07/2015, SC8 – 7:25 del 23/07/2015, SC10 – 20:40 del 23/07/2015, SC11 – 3:30 del 24/07/2015

Sample Name	Moisture %	Volatile %	Ash %	Fixed C %	C %	H %	N %	LHV MJ/Kg
SC1	0,36	16,71	73,74	9,21	18,25	0,60	0,00	4,09
SC2	0,16	5,51	53,20	41,14	47,00	0,05	0,55	15,99
SC8	0,59	3,66	20,70	75,06	71,60	0,47	1,05	24,17
SC10	0,15	2,96	59,65	37,25	41,25	0,01	0,49	8,74
SC11	0,09	1,63	29,90	68,39	64,50	0,00	0,75	18,89

L'analisi del carbonio fisso presente negli scarichi (vedi tabella 20) evidenzia il non perfetto andamento del processo di gassificazione durante il test sperimentale. La sperimentazione condotta ha portato ad una composizione del syngas avente potere calorifico pari a 3,87 MJ/m³, tale risultato è indice della bassa reattività del carbone colombiano; ciò è evidente anche dalle concentrazioni di gas combustibile nella miscela registrate durante il corso della prova (inferiori al 30% in totale).

8.2 Risultati del test sperimentale del 08-11/09/2015

Nel corso della prova sperimentale del 08-11/09/2015, sono stati gassificati mediamente 120 kg/h di carbone colombiano, con potere calorifico inferiore pari a 32,47 MJ/kg. La portata di aria utilizzata, si è attestata sui 700-800 kg/h nei periodi di regime del gassificatore. Il vapore è stato utilizzato unicamente per il raffreddamento costante della griglia di scarico ceneri.

La figura 35 riporta i profili di temperatura all'interno del reattore rispetto alle altezze del gassificatore in periodi diversi della prova.

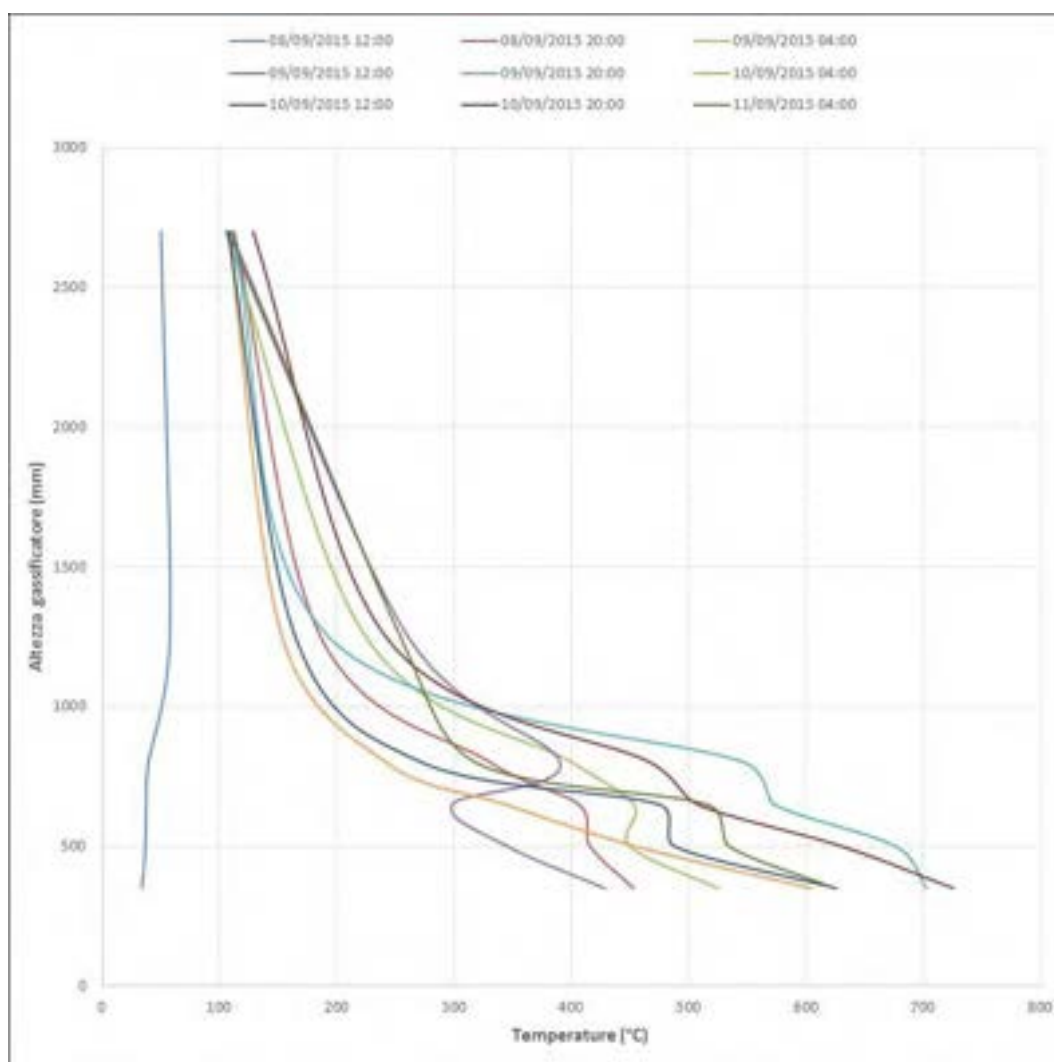


Figura 35. Profilo di temperatura all'interno del gassificatore durante le prove di gassificazione del 08-11/09/2015

Le figura 36 e 37 mostrano l'andamento nel tempo delle concentrazioni medie, nel syngas grezzo, delle principali specie gassose: H_2 , CO e CO_2 e CH_4 sulle prese di campionamento DJ001P e DJ002P.

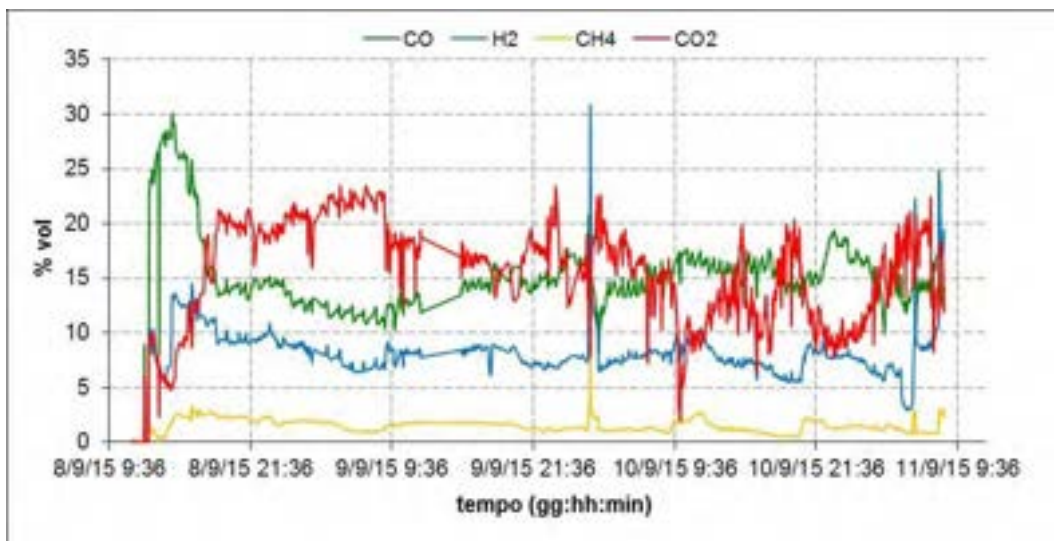


Figura 36. Andamento nel tempo della composizione del syngas grezzo DJ001P del 08-11/09/2015

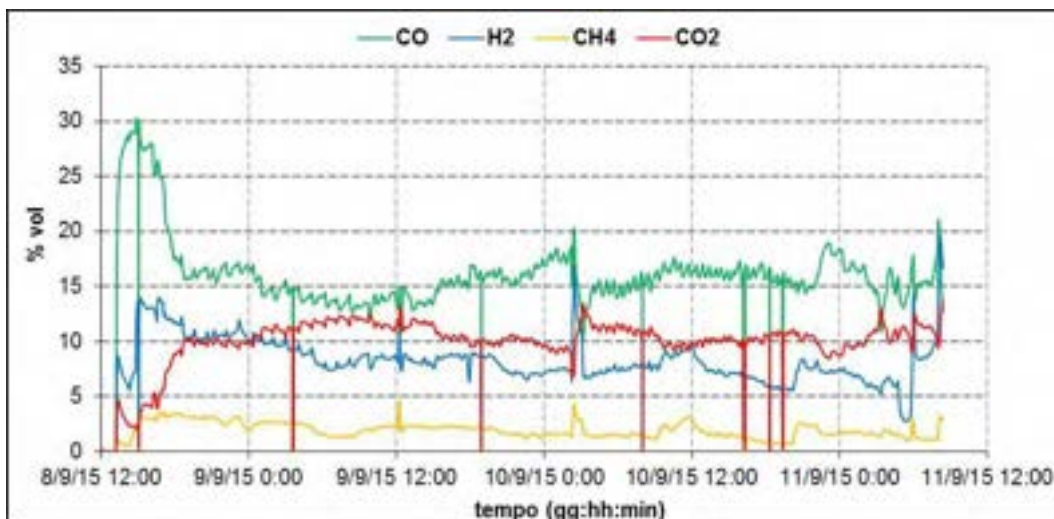


Figura 37. Andamento nel tempo della composizione del syngas grezzo DJ002P del 08-11/09/2015

Dal momento in cui il sistema raggiunge il funzionamento a regime, la concentrazione media di H_2 risulta pari a circa il 8,3%, quella di CO pari a circa il 16%, quella di CH_4 pari al 1,9% e quella di CO_2 pari a circa 10% per un rapporto CO/CO_2 pari a 1,6 ed un rapporto H_2/CO pari a 0,52.

Durante la fase di funzionamento è stata registrata una concentrazione bassa di O_2 . Il syngas oltre che essere stato misurato qualitativamente è stato misurato anche quantitativamente, attraverso un misuratore di portata di syngas posto all'uscita dello scrubber. Il misuratore (FT001P) ha restituito valori nell'intorno di 700 - 750 m^3/h . Di seguito riportiamo nella tabella 21 i dati complessivi del processo di gassificazione in termini di composizione e portata del syngas e combustibile consumato, in tabella 22 i dati relativi agli scarichi del gassificatore.

Tabella 21. Dati processo di gassificazione del 08-11/09/2015

<i>Parametri di processo</i>	
Combustibile (kg/h)	120
Aria (kg/h)	700 - 800
Vapore (kg/h)	-
<i>Composiz. syngas (fraz. molari su base secca)</i>	
CO	0,1611
CO ₂	0,0992
H ₂	0,0831
CH ₄	0,0195
H ₂ S	0,00027
<i>Proprietà del syngas grezzo (su base secca)</i>	
Portata volumetrica (Nm ³ /h)	750-850
LHV (MJ/Nm ³)	3,63

Tabella 22. Analisi degli scarichi –

SC4 – 09:40 del 09/09/2015, SC7 – 03:55 del 10/09/2015, SC9 – 16:00 del 10/09/2015

Sample Name	Moisture %	Volatile %	Ash %	Fixed C %	C %	H %	N %	LHV MJ/Kg
SC4	0,30	3,24	50,84	45,63	50,13	0,05	0,49	14,07
SC7	0,09	1,72	65,68	32,52	35,13	0,00	0,13	6,56
SC9	0,09	1,96	76,57	21,39	24,73	0,00	0,13	3,37

L'andamento del test sperimentale del 08–11/09/2015 rispecchia, nei risultati, l'andamento del test precedente. L'analisi del carbonio fisso presente negli scarichi (vedi tabella 21) denota, anche in questo caso, una reattività del carbone colombiano molto distante dai test con cippato di legno. Il syngas ottenuto dalla gassificazione del carbone ha presentato un potere calorifico inferiore pari a 3,63 MJ/m³ (valore anche questo distante dalle performance ottenute con il cippato di legno).

9 Conclusioni

La campagna sperimentale sul processo di cattura della CO₂ e sul processo di rigenerazione dei solventi con MEA (monoetanolammina) 5M ha avuto come obiettivo l'ottimizzazione e la valutazione del processo di assorbimento e rigenerazione dei solventi tramite le misure ON-LINE dei due densimetri posti: all'uscita della sezione di assorbimento sul solvente ricco di CO₂ proveniente dal processo di assorbimento e sul solvente proveniente dall'unità di rigenerazione. Sui due densimetri è stata effettuata un'attività di verifica dell'attendibilità dei valori misurati; riassumiamo di seguito le principali attività:

- installazione degli strumenti nelle migliori condizioni per il loro funzionamento;
- verifica dell'attendibilità dei valori rispetto a quelli misurati da un densimetro portatile (DMA35);
- verifica del cambiamento della densità dell'ammina rispetto alla temperatura (misure non compensate in temperatura);
- calcolo della funzione di compensazione della densità con la temperatura ed inserimento di tale funzione negli strumenti al fine di ottenere misure compensate.

Le attività sui densimetri hanno mostrato, durante i test sperimentali con MEA 5M, la possibilità di controllare il processo di assorbimento e rigenerazione del solvente tramite questi strumenti ON-LINE, poiché la misura della densità (depurata dalla variazione rispetto alla temperatura) è fortemente correlata al caricamento della CO₂ per la monoetanolammina (il caricamento esprime il numero di moli di CO₂ assorbite dal solvente liquido/numero di moli di ammina del solvente liquido).

È stato effettuato anche un test di assorbimento di H₂S e CO₂ con una soluzione di MDEA (metildietanolammina) 5M, tale test è stato diviso in due fasi: durante la prima si è proceduto all'assorbimento e nella seconda il solvente saturo di H₂S e CO₂ è stato rigenerato. Durante tale test è stata verificata la possibilità di assorbire H₂S e CO₂ e rigenerare la soluzione diminuendo fortemente i consumi elettrici dell'unità di rigenerazione (rispetto alle sperimentazioni con MEA 5M) ed avendo una corrente pura di H₂S e CO₂. La disponibilità di questi dati è utile anche per lo studio e la verifica di processi di utilizzo degli off gas delle unità di desolforazione attualmente in fase di studio teorico all'interno della collaborazione con il POLIMI.

Sono stati eseguiti due test di gassificazione di lunga durata (oltre tre giorni ciascuno) sull'impianto dimostrativo utilizzando carbone colombiano come combustibile. Questi test sperimentali hanno mostrato come il gassificatore sia gestibile anche con carboni con reattività non molto elevata fatto che specie durante il primo test ha implicato una certa limitazione nel raggiungimento del massimo della potenzialità del gassificatore.

I principali risultati sperimentali del primo test sono i seguenti:

- il consumo di carbone è stato pari a circa 120 kg/h;
- la portata di aria è stata mantenuta fra i 500-600 kg/h;
- la portata di syngas è stata pari a circa 650 m³/h con un PCI di circa 4 MJ/kg.

Il secondo test sperimentale è stato condotto con la stessa tipologia di combustibile ma con condizioni operative differenti; il test ha presentato risultati analoghi al primo per qualità del gas prodotto:

- il consumo di carbone è stato pari a circa 120 kg/h;
- la portata d'aria è stata mantenuta fra i 700 – 800 kg/h (con una punta massima di 900 kg/h);
- la portata di syngas è stata pari a circa 750-850 m³/h (con un massimo di 1000 m³/h) con un potere calorifico inferiore di circa 3,6 MJ/kg.

10 Riferimenti bibliografici

1. G. Lozza, P. Chiesa (2007). *Cattura e sequestro della CO₂ nelle centrali a combustibili fossili*. Energia, vol. 3, 2007, pp. 62-80.
2. M. Vellini. *La cattura della CO₂: metodologie di separazione e prestazioni tecnico-economiche*. Appunti di Sistemi Energetici Avanzati.
3. R. M. Davidson (2007). *Post-combustion carbon capture from coal fired plants – solvent scrubbing*. IEA Clean Coal Centre, Report CCC/125, July 2007
4. D. Chinn, D. Eimer, P. Hurst (2004). *CO₂ Capture Project: Post Combustion “Best Integrated Technology” (BIT) Overview*. Third National Conference on Carbon Capture and Sequestration, Alexandria.
5. A. Bandyopadhyay, 2014. *Carbon capture and storage CO₂ management technologies*. Toronto: Apple Academic Press.
6. G.Cali, F.Tedde, S.Meloni, E.Maggio, P.Deiana, M.Subrizi, C.Bassano, “MODIFICHE ED ADEGUAMENTO DELL’IMPIANTO DIMOSTRATIVO DI GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE PER LA PRODUZIONE ELETTRICA”, *Rapporto Tecnico*, RdS 2015.
7. G.Cali, P.Miraglia, D.Marotto, P.Deiana, M.Subrizi, C.Bassano, “TEST SPERIMENTALI DI GASSIFICAZIONE E CO-GASSIFICAZIONE DI CARBONE E BIOMASSE PRESSO LA PIATTAFORMA PILOTA SOTACARBO”, *Rapporto Tecnico*, RdS 2015.
8. P.Deiana, G.Cali, E.Maggio, C. Bassano, “First Results of Experimental activities on 5 MWth Sotacarbo Gasification Demonstrative Plant”, *7th IEA International Conference on Clean Coal Technologies, CCT2015, 17–21 May 2015 Krakow, Poland*.

11 Abbreviazioni ed acronimi

- WGS: Water-Gas Shift conversion
- PSA: Pressure Swing Adsorption)
- TSA: Temperature Swing Adsorption
- MEA: Monoetanolamina
- MDEA: Metildietanolamina
- CCS: Carbon Capture and Storage