



Attività di modellistica dei sistemi CCS - Analisi dinamica e controllo di impianti di cattura postcombustione della CO₂ al variare delle condizioni di esercizio

D. Pinna, M. Errico, R. Baratti

ATTIVITÀ DI MODELLISTICA DEI SISTEMI CCS - ANALISI DINAMICA E CONTROLLO DI IMPIANTI DI CATTURA POSTCOMBUSTIONE DELLA CO₂ AL VARIARE DELLE CONDIZIONI DI ESERCIZIO

D. Pinna, M. Errico, R. Baratti (Università degli Studi di Cagliari, Dipartimento di Ingegneria Meccanica Chimica e dei Materiali)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto B.2: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo dei combustibili fossili

Obiettivo: Parte B1- a - Cattura della CO₂ in post e pre-combustione, con produzione di combustibili gassosi

Task: a1: Test di gassificazione presso la piattaforma pilota Sotacarbo

Responsabile del Progetto: 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

| | |
|--|----|
| SOMMARIO..... | 4 |
| 1 INTRODUZIONE..... | 5 |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI | 6 |
| 2.1 LE UNITÀ DI SCAMBIO DI MATERIA: L'ASSORBITORE E LO STRIPPER | 6 |
| 2.1.1 <i>Termodinamica</i> | 7 |
| 2.1.2 <i>Chimica del sistema MEA-CO₂-H₂O</i> | 8 |
| 2.1.3 <i>Cinetica delle reazioni</i> | 9 |
| 2.2 MODELLO MATEMATICO DELL'ASSORBITORE E DELLO STRIPPER | 11 |
| 2.2.1 <i>Modello della Colonna di Assorbimento</i> | 12 |
| 2.2.2 <i>Equazioni del trasferimento materiale</i> | 13 |
| 2.2.3 <i>Equazioni del trasferimento di calore</i> | 15 |
| 2.2.4 <i>Hold-up per la colonna con riempimento random</i> | 15 |
| 2.2.5 <i>Bilanci Normalizzati</i> | 16 |
| 2.2.6 <i>Modello della Colonna di Stripping</i> | 17 |
| 2.2.7 <i>Risultati ottenuti</i> | 17 |
| 3 CONCLUSIONI | 21 |
| 4 APPENDICE..... | 23 |
| 4.1 MODELLO IN ACM..... | 23 |
| 5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI..... | 31 |
| 6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI | 32 |
| 7 NOMENCLATURA | 32 |
| 8 CURRICULA SCIENTIFICI | 34 |

Sommario

Nel terzo anno di attività del progetto, riguardante la modellazione e il controllo di un impianto di tipologia CCS Post-Combustione dimensionato per trattare la portata di fumi uscente da una centrale di potenza USC di taglia 250 MWe (Benchmark), si è focalizzata l'attenzione al miglioramento del modello dell'assorbitore e al superamento dei problemi riscontrati nell'implementazione di tale modello in Aspen Custom Modeler.

In particolare, i problemi di modellazione dell'assorbitore sono, in pratica, risolti e i profili di temperatura e di concentrazione nelle due fasi sono congruenti con i fenomeni di trasferimento di materia e reazione che avvengono nell'assorbitore. I profili ottenuti sono in accordo con i risultati presentati in un recente lavoro (Nittyta et al., 2012) dando una conferma positiva della correttezza del modello sviluppato.

Il superamento dei problemi di convergenza, riscontrati lo scorso anno, erano causati dalla contemporanea presenza di reazioni di equilibrio e non da un problema di adimensionalizzazione del sistema.

Per quanto riguarda il primo problema, questo è stato risolto grazie all'assistenza di AspenTech. La soluzione adottata prevede che la relazione di equilibrio è moltiplicata per una costante. Più è elevata tale costante minore è il discostamento dall'equilibrio. Questa soluzione ricorda la forma di un controllore proporzionale dove, il rapporto tra detta costante e quella di equilibrio rappresenta il guadagno, la produttoria delle concentrazioni è la variabile di processo e la costante di equilibrio il set-point.

Il secondo problema è stato risolto riscrivendo in modo opportuno i bilanci adimensionali.

Con il nuovo modello in ACM, i profili di concentrazione e di temperatura sono assai diversi da quelli che possono essere ottenuti utilizzando Aspen Plus, il simulatore più utilizzato in letteratura per simulare il processo di assorbimento e, per questo motivo, il gruppo di ricerca si sta occupando di verificare le cause di tale differenza. Dalle prime analisi sembrerebbe che il simulatore Aspen Plus non sia in grado di stimare in modo corretto la distribuzione dell'acqua fra la fase vapore e quella liquida. Questo comporta un'alterazione dell'interscambio dell'acqua fra le due fasi dovuta alla presenza di reazioni esotermiche e quindi i profili termici (molti simili tra le due fasi), e di composizione, risultano non congruenti con i fenomeni di trasferimento materiale fra le due fasi in sistemi reagenti esotermici.

1 Introduzione

Questo lavoro è parte del più ampio progetto dell'ENEA Ricerca di Sistema Elettrico (RdS), avente come finalità la "ricerca e lo sviluppo di tecnologie innovative finalizzate a ridurre il costo dell'energia elettrica [...] ed attenuare l'impatto del sistema elettrico sull'ambiente assicurando al Paese le condizioni per uno sviluppo sostenibile" (ENEA, 2012).

Il progetto RdS è finanziato dal Ministero dello Sviluppo Economico ed è suddiviso in nove diverse aree di ricerca:

- Biomasse
- Celle a combustibile
- Combustibili fossili e CCS (Carbon Capture and Storage)
- Correnti marine, Fotovoltaico, Nucleare da fissione
- Nucleare da fusione
- Risparmio energia elettrica
- Accumulo di energia elettrica

Lo studio presentato in queste pagine rientra nell'area "Combustibili fossili e CCS" dove "le attività sono finalizzate allo sviluppo e alla dimostrazione di tecnologie per l'impiego del carbone sia per la produzione di elettricità con bassissime emissioni di gas serra, sia per la produzione di combustibili liquidi o gassosi e che prevedano contestualmente la separazione della CO₂ e il suo stoccaggio" (ENEA, 2012).

La cattura e il sequestro della CO₂ rappresentano argomenti di sempre maggior interesse per la comunità scientifica internazionale data la crescente preoccupazione derivante dal possibile legame tra l'emissione antropogenica di anidride carbonica ed il cambiamento climatico globale. Tra le possibili alternative per la riduzione dell'anidride carbonica in atmosfera una delle più promettenti risulta essere la cattura e lo stoccaggio permanente della CO₂ prodotta dagli impianti di potenza che, come è noto, sono tra le più significative sorgenti di emissione puntuale di tale gas [1].

Esistono tre categorie diverse di CCS applicata agli impianti di potenza:

- Cattura Post-Combustione: riguarda la rimozione della CO₂ dai fumi prodotti per combustione; si applica, generalmente, alle centrali elettriche alimentate a carbone e la separazione è effettuata per assorbimento chimico in virtù della bassa pressione parziale della CO₂ nei fumi prodotti.
- Cattura Pre-Combustione: in questo caso la cattura della CO₂ è effettuata prima della combustione; il gas ricco in idrogeno prodotto per gassificazione è privato dell'anidride carbonica e quindi adoperato per la produzione energetica.
- Ossi-Combustione: il combustibile fossile è bruciato con ossigeno piuttosto che con aria e pertanto i fumi sono composti da sola CO₂ che può quindi essere stoccata permanentemente senza la necessità di un impianto per la separazione.

Ad oggi la cattura post-combustione è considerata la tecnologia più promettente dato che può essere implementata per retrofitting delle centrali elettriche già esistenti, ma la sua applicazione su scala industriale è ostacolata dall'elevato costo economico legato alla rigenerazione di solvente. La ricerca descritta in questo rapporto tecnico è circoscritta al campo delle tecnologie di cattura post-combustione ed ha come scopo la realizzazione del modello dinamico di un impianto, sviluppato con Aspen Custom Modeler®, per la separazione con monoetanolamina (MEA) della CO₂ prodotta da una centrale di potenza ultrasupercritica (USC) di taglia 250 MWe; la potenza sviluppata dalla centrale è da intendersi al netto delle spese energetiche relative alla separazione della CO₂. Oltre al modello dinamico, è in fase di realizzazione un osservatore per la stima della CO₂ uscente dall'assorbitore.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Le operazioni in cui avviene un trasferimento simultaneo di materia e calore fra due fasi vengono modellate attraverso una serie di stadi. Nei casi più semplici viene considerata una serie di stadi di equilibrio tali per cui, attraverso un intimo contatto fra le fasi e un tempo di permanenza sufficientemente lungo, le correnti uscenti dallo stadio si trovano in condizioni di equilibrio termodinamico. Nei casi in cui, la diffusione di uno o più componenti è accompagnata da reazioni chimiche e dalla possibilità che alcuni composti si ripartiscano fra le fasi, il concetto di stadio di equilibrio appare inadeguato per la corretta definizione di un modello matematico. Indipendentemente dalla definizione modellistica usata per descrivere gli stadi attraverso cui una separazione procede, la determinazione del loro numero è sicuramente il primo passo nel design delle apparecchiature di scambio di materia.

Nel caso specifico della rimozione della CO₂ da una fase gassosa per mezzo di reazione in fase liquida composta da una soluzione di MEA e successiva fase di rigenerazione del solvente mediante stripping, è possibile reperire in letteratura un gran numero di studi, catalizzati dall'interesse del mondo industriale ad adeguare la produzione verso regolamentazioni ambientali sempre più stringenti, senza tuttavia penalizzare l'economicità della produzione.

Da una approfondita analisi dei lavori presenti in letteratura [2] focalizzati sulla modellazione del sistema di rimozione della CO₂ per assorbimento e successiva fase di rigenerazione, appare evidente una disuniformità nella determinazione degli stadi, sia nell'unità di assorbimento, sia in quella di stripping. Nestor Rodriguez [3], ad esempio, considerano nel loro studio 10 stadi teorici sia per l'assorbitore che per lo stripper, Desideri e Paolucci [4] invece utilizzarono 7 stadi per l'assorbitore e 11 per lo stripper. Appare quindi giustificata uno studio di come questo parametro possa influire nella modellazione dinamica del sistema. L'introduzione dei moderni software di modellazione impiantistica come Aspen Plus®, hanno reso sicuramente più agevole lo studio delle performances di queste unità anche se alcuni dubbi rimangono sulla bontà di come l'utilizzatore inizializzi il sistema di calcolo. Focalizzando la nostra attenzione sul numero di stadi, in simulazioni allo stato stazionario, questo parametro viene determinato mediante un'analisi di sensitività. Più precisamente il numero di stadi viene fatto variare in un intervallo ragionevole di valori e viene monitorata, nel caso dell'assorbitore, la concentrazione di anidride carbonica della corrente gassosa uscente, oppure la purezza del solvente nel caso dello stripper. A parità di altri parametri, viene selezionato il numero di stadi minore che garantisca il rispetto delle specifiche di rimozione assegnate. Questa procedura appare logica solo quando non si è interessati al comportamento dinamico del sistema nel suo complesso.

Nel presente lavoro, l'assorbitore e lo stripper sono stati simulati in ambiente Aspen Plus® utilizzando il modello RadFrac™ nella modalità RateBased. Questa particolare modalità introduce nel modello la descrizione dell'interfaccia liquido-vapore in condizioni di non equilibrio, basata sulla teoria dei due film di Lewis e Whitman (1924). Oltre a questo, per una corretta descrizione del processo di assorbimento e di stripping è necessario considerare che la chimica del sistema è regolata da un modello cinetico [5]. Per questo motivo è stato sviluppato un modello dettagliato dell'assorbitore ed implementato in ambiente Aspen Custom Modeller. In questo modo, una volta risolti alcuni problemi ancora presenti di implementazione, sarà possibile descrivere, in modo rigoroso, il comportamento dinamico del sistema di cattura della CO₂.

Di seguito verranno descritte le unità di assorbimento e stripping così come il metodo termodinamico e il modello cinetico utilizzato nelle simulazioni.

2.1 Le unità di scambio di materia: l'assorbitore e lo stripper

In riferimento alle condizioni in ingresso calcolate da Baratti & Mistretta [6] sono previste tre diverse colonne di assorbimento sulle quali viene equamente suddivisa la portata di fumi uscente dalla centrale di potenza USC. La singola unità di assorbimento è rappresentata da una colonna impaccata, dimensionata in

modo tale che le portate operative rimangano al di sotto dell'80% del valore limite corrispondente alle condizioni di flooding. Le caratteristiche tecniche relative all'assorbitore sono riportate in Tabella 2.1.

Tabella 2.1: Caratteristiche dell'Assorbitore

| | <i>Valori</i> | <i>Unità di misura</i> |
|--|---------------|--------------------------------|
| Loading solvente rigenerato | 0.36 | Moli CO ₂ /Moli MEA |
| Portata fumi in ingresso | 90.0 | kg/s |
| Portata di solvente | 571.97 | kg/s |
| Diametro | 8.10 | m |
| Altezza | 20 | m |
| Tipo di riempimento: SELLE BERL NORTON (50 mm) | | |

Allo stesso modo, per ogni assorbitore è prevista una unità di stripping per la rigenerazione del solvente. Tale unità è anch'essa costituita da una colonna impaccata con un ribollitore che vaporizza la miscela liquida le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 2.2.

Tabella 2.2: Caratteristiche dello Stripper

| | <i>Valori</i> | <i>Unità di misura</i> |
|--|---------------|--------------------------------|
| Loading solvente ricco | 0.47 | Moli CO ₂ /Moli MEA |
| Carico Termico al Ribollitore | 72.67 | MW |
| Diametro | 5.8 | m |
| Altezza | 6.0 | m |
| Tipo di riempimento: SELLE BERL NORTON (50 mm) | | |

2.1.1 Termodinamica

Per la descrizione termodinamica del sistema MEA, CO₂ e H₂O, il modello elettrolitico ENRTL è quello che in letteratura viene ritenuto più affidabile per la modellazione della fase liquida [7,8,9,10]. Per quanto riguarda invece la fase gassosa, è stato utilizzato il modello di Reidlich-Kwong.

Il modello ENRTL sfrutta il legame termodinamico tra i coefficienti di attività e l'energia libera di Gibbs in eccesso dei composti presenti in una soluzione elettrolitica.

L'energia libera in eccesso è definita come:

$$G^E = G - G^{id} \quad (2.1)$$

Dove G^{id} è l'energia libera della miscela nel caso in cui questa fosse considerata come ideale.

Il modello ENRTL [11,12] consente una più accurata rappresentazione termodinamica delle soluzioni acquose elettrolitiche rispetto all'equazione di Pitzer che, essendo di natura viriale, si porta dietro le limitazioni di tale modello.

In particolare, il modello ENRTL definisce l'energia in eccesso come somma di due contributi: il primo è costituito dalle forze locali, a corto raggio tra le molecole e gli ioni, il secondo rappresenta le forze elettrostatiche tra gli ioni a lungo raggio.

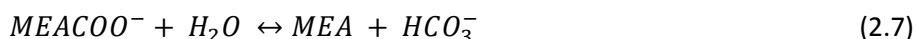
$$G^E = G^{E,lc} + G^{E,pdh} \quad (2.2)$$

Il contributo relativo alle forze elettrostatiche a lungo raggio è ricavato attraverso la relazione di Debye-Hückel modificata da Pitzer mentre il contributo a corto raggio è ricavato utilizzando il concetto delle composizioni locali basato su due ipotesi fondamentali:

- Le forze di repulsione tra ioni aventi la stessa carica sono elevate, il che si traduce nel dire che la composizione locale di cationi nell'intorno di un catione centrale è pari a zero, e ciò vale anche per gli anioni.
- La distribuzione di cationi e anioni nell'intorno di una molecola di solvente è tale da annullare la carica ionica netta del sistema considerato.

2.1.2 Chimica del sistema MEA-CO₂-H₂O

Nonostante l'assorbimento di CO₂ per mezzo di una soluzione acquosa con MEA sia un processo complesso, come primo approccio, si può considerare descritto dal set di reazioni reversibili all'equilibrio riportato di seguito:



Sia il set di reazioni, sia le costanti, già presenti nel database del software Aspen Plus®, derivano dal modello di equilibrio ricavato da Austgen [13]. La costante di equilibrio presenta una dipendenza dalla temperatura descritta dalla seguente espressione:

$$\ln(K_{eq,i}) = A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \ln(T) + D_i T \quad (2.8)$$

Dove il pedice *i* contrassegna la reazione e la temperatura *T* è espressa in Kelvin. Il valore delle costanti A, B, C e D per le reazioni considerate sono riportati nella Tabella 2.3.

Tabella 2.3: Costanti per la determinazione della Keq in funzione della temperatura

| REAZIONE | A | B | C | D |
|----------|------------|------------|------------|-----------|
| 2.3 | 132.89888 | -13445.9 | -22.477301 | 0 |
| 2.4 | -3.038325 | -7008.3569 | 0 | -0.003135 |
| 2.5 | 216.050446 | -12431.7 | -35.481899 | |
| 2.6 | 231.465439 | -12092.1 | -36.781601 | 0 |
| 2.7 | -0.52135 | -2545.53 | 0 | 0 |

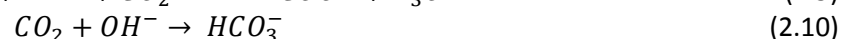
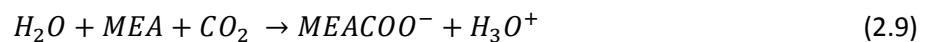
La dipendenza dalla temperatura della (2.8) è la stessa utilizzata per il calcolo della costante di Henry e i relativi parametri [7] sono riportati di seguito in Tabella 2.4.

Tabella 2.4: Parametri per il calcolo della costante di Henry in funzione della temperatura

| [Pa] | A | B | C | D |
|----------------|----------|-----------|-----------|----------|
| H _E | 170.7126 | -8477.711 | -21.95743 | 0.005781 |

2.1.3 Cinetica delle reazioni

Per la descrizione rigorosa della chimica del sistema le reazioni non possono essere considerate all'equilibrio. Infatti, il sistema è fortemente influenzato dalla cinetica delle reazioni. In particolare sono state proposte due reazioni [5] che tengono conto di queste limitazioni cinetiche: la reazione di formazione di carbammato e la reazione di formazione dello ione bicarbonato.



Queste reazioni sono caratterizzate da una cinetica diretta del tipo:

$$r_j = k_{0,j} \cdot e^{\left(\frac{E_{\alpha,j}}{RT}\right)} \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} \quad (2.11)$$

Dove il pedice j rappresenta la j -esima reazione, E_{α} è l'energia di attivazione, T è la temperatura, R è la costante dei gas, C la concentrazione dell' i -esimo reagente e α il relativo coefficiente stechiometrico. La costante di equilibrio ha invece la seguente forma:

$$K_j = K_{0,j} \cdot e^{\left(\frac{A}{T}\right)} \quad (2.12)$$

I parametri relativi alla cinetica diretta e della costante di equilibrio, [5] sono riportati di seguito in Tabella 2.5:

Tabella 2.5: Parametri per la determinazione della cinetica diretta e della costante di equilibrio per la reazione di formazione del carbammato e del bicarbonato

| Reazione | Cinetica Diretta | | Costante di Equilibrio | |
|----------|--|--|------------------------|------|
| | $k_0 \left[\frac{kmol}{m^3s} \right]$ | $E_a \left[\frac{kcal}{kmol} \right]$ | K_0 | A |
| (2.9) | 1.17×10^6 | 1797.1 | 6×10^{-9} | 2856 |
| (2.10) | 4.32×10^{13} | 13249 | 0.084 | 6177 |

Tuttavia la costante pre-esponenziale della reazione (2.9) è stata stimata nuovamente da Baratti & Mistretta [6], simulando i dati relativi all’impianto pilota studiato da Dugas [10] in Texas. Il valore di tale costante è risultato:

$$k_{0,(2.8)} = 4.32 \times 10^6 \tag{2.13}$$

Ora, è necessario precisare che le reazioni prese in esame hanno luogo nella sezione di assorbimento. Per la sezione di rigenerazione del solvente, queste informazioni sono state sfruttate per ricavare la cinetica inversa, calcolata come rapporto tra la costante cinetica della reazione diretta e la costante di equilibrio. I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 2.6.

Tabella 2.6: Parametri per la determinazione delle reazioni inverse

| Reazione | Cinetica Inversa | |
|----------|--|--|
| | $k_0 \left[\frac{kmol}{m^3s} \right]$ | $E_a \left[\frac{kcal}{kmol} \right]$ |
| (2.8) | 7.20×10^{14} | 7468.5 |
| (2.9) | 5.143×10^{14} | 25515 |

Sulla base dei dati cinetici e termodinamici discussi, è stato ottenuto il profilo termico della colonna di assorbimento e di stripping al variare del numero di stadi. I risultati di questa analisi sono stati discussi nel lavoro “Modelling of an amine based CO2 absorption plant: an alternative approach through the identification of the number of stages” presentato alla conferenza “24th European Symposium on Computer Aided Process Engineering” (ESCAPE 24).

In particolare si è ottenuto che nell’assorbitore le condizioni iniziali e finali non sono influenzate dalla variazione del numero di stadi. Ciò significa che l’errore di modellazione dovuto alla simulazione con un numero di stadi non sufficiente si apprezza solamente nel caso dinamico. In altre parole dall’esame delle sole performance finali non si è in grado di comprendere pienamente come una valutazione errata del numero di stadi possa influire sulle performance dell’apparecchiatura.

Per avere un’idea della differenza di temperatura che si ottiene su ogni profilo calcolato sono stati riportati, in Tabella 2.7, i ΔT massimi riscontrati per ciascuna simulazione rispetto ad un caso di riferimento, oltre il quale l’aumento del numero di stadi incide minimamente sulla stima del profilo. In questo lavoro il profilo di riferimento scelto è quello corrispondente a 300 stadi.

Tabella 2.7: Rappresentazione del ΔT massimo calcolato nell'assorbitore tra le arie simulazioni e quella relativa a 300 stadi

| Stadi | 10 | 30 | 50 | 75 | 100 | 120 | 150 | 200 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| ΔT_{Max} | 8.27 | 3.28 | 2.05 | 1.36 | 0.93 | 0.77 | 0.56 | 0.35 |

Nello stripper, invece, si può notare una leggera differenza sul punto corrispondente al fondo della colonna e, tale errore, potrebbe condurre ad una non corretta rappresentazione del sistema persino in stato stazionario. Anche in questo caso si riporta la tabella che riporta il ΔT massimo calcolato in ogni simulazione rispetto al riferimento di 300 stadi.

Tabella 2.8: Rappresentazione del ΔT massimo calcolato nello stripper tra le arie simulazioni e quella relativa a 300 stadi

| Stadi | 10 | 30 | 50 | 75 | 100 | 120 | 150 | 200 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| ΔT_{Max} | 3.00 | 1.59 | 0.98 | 0.65 | 0.42 | 0.32 | 0.22 | - |

Sulla base di tali dati, è stato considerato adeguato il caso in cui la differenza massima di temperatura, riscontrata rispetto al profilo di riferimento fosse inferiore ad 1°C . Per tale motivo, il modello dinamico sviluppato nel paragrafo successivo considera, per entrambe le unità, un dominio discretizzato su 100 punti. L'effettiva validità di questa scelta dovrà essere nuovamente ottimizzata in base ai risultati che si otterranno con le simulazioni dinamiche rigorose.

2.2 Modello Matematico dell'Assorbitore e dello Stripper

Il modello matematico è stato sviluppato considerando un elemento infinitesimo orientato positivamente nella direzione del moto del vapore e di superficie S , corrispondente alla sezione di passaggio della colonna, come rappresentato nella Figura 2.1.

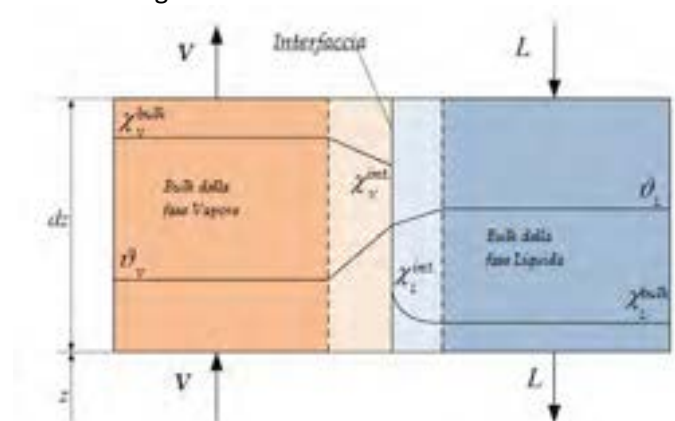


Figura 2.1: Rappresentazione di un generico stadio della colonna.

Nella notazione utilizzata, al fondo della colonna corrisponde l'altezza "zero". La forma generale di ciascuna equazione di bilancio è rappresentata dalla (2.14):

$$ACC = ENTR - USC \mp SCAMB + GEN \quad (2.14)$$

In particolare, detto modello è stato messo a punto in base alle seguenti assunzioni:

- Modello plug-flow per la descrizione della fluidinamica della fase liquida e vapore;
- Comportamento non-ideale della miscela liquida e gassosa;
- Equilibrio termodinamico in corrispondenza dell'interfaccia gas/liquido;
- Effetto delle reazioni nel film liquido espresso dal fattore di esaltazione;
- Assenza di scambio termico con l'esterno.

Il modello formulato, basato sulla teoria dei due film considera contemporaneamente la fase liquida e la fase gassosa. Nella fase liquida, sia nell'assorbitore sia nello stripper sono stati modellati tutti i componenti eccetto gli inerti (Ar, N₂, O₂) mentre, per quanto riguarda la fase gassosa, nello stripper sono stati considerati solamente i componenti volatili (CO₂, MEA, H₂O) e nell'assorbitore le specie volatili e gli inerti.

Detto modello è stato implementato sul Custom Modeler (ACM) di AspenTech™.

È importante specificare che è possibile trascurare il contributo della diffusione molecolare in base alla valutazione del numero di Peclet per la fase liquida e gassosa.

Il numero di Peclet per la specie *j* e la fase *i*, è definito come:

$$N_{Pe,j} = \frac{u_i d}{h_i \epsilon D_{j,mix}^i}$$

dove *u_i* è la velocità per la fase *i* [m/s], *d* il diametro [m], *h_i* l'hold-up, *ε* il grado di vuoto [m³/m³] e *D_{j,mix}ⁱ* la diffusività molecolare per il component *j* nella fase *i*.

Il numero di Peclet (relativo alla CO₂) è risultato pari a 10⁷ per la fase liquida e 10⁵ per quella gassosa.

2.2.1 Modello della Colonna di Assorbimento

Diversi modelli sono disponibili nella letteratura scientifica e da una prima analisi è facile capire che diversi approcci e diversi gradi di approssimazione sono stati considerati. Molto spesso i bilanci proposti non sono coerenti dimensionalmente oppure sono stati sviluppati imponendo approssimazioni troppo stringenti. È evidente che il problema della modellazione rigorosa di un sistema di assorbimento con reazione chimica non è banale e richiede competenze specifiche per la descrizione dei fenomeni termodinamici, cinetici e di trasporto.

Poiché il sistema evolve con variazione del numero di moli, il bilancio globale può essere derivato solamente nella sua forma più rigorosa, ovvero in termini di massa. In accordo con l'espressione (2.14) il bilancio globale può essere scritto nel modo seguente:

$$e h_L S \frac{d r_L}{dz} = - \frac{L}{z} \frac{d(PM_{MIX})}{dz} - S \frac{d}{dz} \left(\epsilon r_L D_{i,mix}^L \frac{d w_{L,i}}{dz} \right) + \sum_{i=1}^{NC} (N_i M_i) \quad (2.15)$$

$$e h_V S \frac{d r_V}{dz} = - \frac{V}{z} \frac{d(PM_{MIX})}{dz} + S \frac{d}{dz} \left(\epsilon r_V D_{i,mix}^V \frac{d w_{V,i}}{dz} \right) - \sum_{i=1}^{NC} (N_i M_i) \quad (2.16)$$

Dove *L* e *V* rappresentano rispettivamente la portata molare di liquido e di vapore, *ρ* indica la densità massica della miscela, *ε* il grado di vuoto, *h* l'hold-up, *M_i* è il peso molecolare dell'*i*-esimo componente e *N_i* le relative moli trasferite attraverso le fasi. Sotto le stesse condizioni sono stati derivati i bilanci relativi ai singoli componenti per entrambe le fasi. Tali bilanci sul componente presentano il termine dinamico di

accumulo, il contributo convettivo e il contributo di scambio attraverso le fasi, all'interno del quale sono state considerate le reazioni cinetiche per mezzo del "enhancement factor". I bilanci in fase liquida presentano un'ulteriore termine che rappresenta le reazioni che continuano a evolvere in fase bulk. Detti bilanci sono riportati di seguito:

$$e h_L S r_L^m \frac{dx_i}{dt} = - \frac{(L x_i)}{z} - S \frac{\hat{e}}{z} r_L^m D_{i,mx}^L \frac{dx_i}{dz} + \frac{N_i}{z} + \frac{e h_L}{z} R_i \quad (2.17)$$

$$e h_V S r_V^m \frac{dy_i}{dt} = - \frac{(V y_i)}{z} + S \frac{\hat{e}}{z} r_V^m D_{i,mx}^V \frac{dy_i}{dz} - \frac{N_i}{z} \quad (2.18)$$

Dove x_i e y_i indicano rispettivamente la composizione in fase liquida e in fase vapore dell' i -esimo componente, R_i relativo il termine di reazione nel bulk e ρ^m la densità molare della miscela. Infine sono stati derivati i bilanci energetici per entrambe le fasi. In generale, sono stati considerati i contributi convettivi più quelli di scambio energetico, rappresentati dallo scambio termico tra le fasi e quello dovuto all'entalpia di evaporazione/condensazione dei componenti interessati da un cambiamento di fase. In particolare, il bilancio energetico in fase liquida comprende un'ulteriore termine che rappresenta l'energia generata o consumata dalle reazioni chimiche.

$$e h_L S r_L^m C_{p,L} \frac{T_L}{t} = - \frac{(L H_L)}{z} - S \frac{k}{z} \frac{T_L}{z} + h_{L/V} a_w (T_L - T_V) - \sum_{j=1}^{NR} \frac{(-\Delta H_{R,j}) N_j}{dz} + \sum_{i=1}^{NC} \frac{(\Delta H_{v,i}) N_i}{dz} \quad (2.19)$$

$$e h_V S r_V^m C_{p,V} \frac{T_V}{t} = - \frac{(V H_V)}{z} + S \frac{k}{z} \frac{T_V}{z} - h_{L/V} a_w (T_L - T_V) + \sum_{i=1}^{NC} \frac{(\Delta H_{v,i}) N_i}{dz} \quad (2.20)$$

Dove T_L e T_V sono rispettivamente la temperatura della fase liquida e della fase vapore, H_L e H_V sono l'entalpia specifica relativa ad entrambe le fasi e C_p il calore specifico. $(-\Delta H_{R,j})$ è l'entalpia relativa alla j -esima reazione, $\Delta H_{v,i}$ è l'entalpia di vaporizzazione dell' i -esimo componente, $h_{L/V}$ è il coefficiente di scambio termico tra le fasi ricavato in base alle analogie di Chilton-Colburn [14].

2.2.2 Equazioni del trasferimento materiale

Per la descrizione del trasferimento materiale tra le fasi sono stati utilizzati dei coefficienti in accordo con le correlazioni di Onda [15]. Con l'assunzione che la superficie bagnata di un unità di riempimento corrisponde all'interfaccia liquido-vapore egli ricavò delle relazioni empiriche per il calcolo dei coefficienti di trasferimento materiale in fase liquida, $k_{m,L}$, e in fase vapore, $k_{m,V}$. La superficie bagnata per unità di volume del riempimento è calcolato con la correlazione seguente:

$$\frac{a_w}{a} = 1 - \exp \left[-1.45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_L} \right)^{0.75} \left(\frac{L_s}{a\mu_L} \right)^{0.1} \left(\frac{L_s^2 a}{\rho_L^2 g} \right)^{-0.05} \left(\frac{L_s^2}{\rho_L \sigma_L a} \right)^{0.1} \right] \quad (2.21)$$

dove a è l'area superficiale totale del materiale di riempimento e a_w è l'area superficiale effettiva, σ_c e σ_L sono rispettivamente la tensione superficiale critica e quella puntuale del liquido, L_s è il flusso massico di liquido, g è la accelerazione di gravità, ρ_L la densità e μ_L la viscosità.

La correlazione per il coefficiente di trasferimento materiale dell' i -esimo componente in fase liquida è riportata di seguito:

$$k_{m,L} \left(\frac{\rho_L}{\mu_L g} \right)^{1/3} = 0.0051 \left(\frac{L_s}{a_w \mu_L} \right)^{2/3} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{-1/2} (ad_p)^{0.4} \quad (2.22)$$

dove D_L il coefficiente di diffusione del componente in fase liquida e d_p la dimensione nominale del riempimento.

Per quanto riguarda il coefficiente di trasferimento materiale del componente in fase vapore, la correlazione è la seguente:

$$\frac{k_{m,V} RT_V}{a D_V} = K_5 \left(\frac{V_s}{a\mu_V} \right)^{0.7} \left(\frac{\mu_V}{\rho_V D_V} \right)^{1/3} (ad_p)^{-2.0} \quad (2.23)$$

dove R è la costante universale dei gas, V_s il flusso massico di vapore, μ_V e ρ_V sono rispettivamente la viscosità e la densità in fase vapore ed infine D_V è la diffusività del componente in fase vapore. È importante notare che tutti i gruppi nelle equazioni, raggruppati dalle parentesi tonde, sono adimensionali.

Una volta calcolati i coefficienti di trasferimento per entrambe le fasi, è necessario conoscere le composizioni all'interfaccia per poter calcolare i flussi o le portate molari di trasferimento tra le fasi. Queste variabili si ricavano dalla risoluzione simultanea del sistema algebrico composto dalle equazioni dei flussi (2.24a-b) per la fase liquida e la fase vapore, la loro eguaglianza (2.25) e gli equilibri di fase (2.26a-b) come riportato di seguito.

$$N_i^L = a_w S dz E k_{m,L} (C_i^{in} - C_i) \quad (2.24a)$$

$$N_i^V = a_w S dz k_{m,V} P (y_i - y_i^{in}) \quad (2.24b)$$

Dove E è il fattore di esaltazione, il quale è definito come rapporto tra il valore del flusso in presenza di reazione chimica e il flusso puramente diffusivo. La sua espressione matematica, in accordo con Harun et al. [16], è riportata nell'equazione (2.24c) per la colonna di assorbimento e nell'equazione (2.24d) per la colonna di stripping.

$$E = \frac{\sqrt{k_{ov} C_{MEA} D_{L,CO_2}}}{k_{m,CO_2}} \quad (2.24c)$$

$$E = 1 + \frac{(D_{L,MEACOO} - D_{L,CO_2}) \sqrt{K_{eq} C_{MEA}}}{(1 + 2(D_{L,MEACOO} - D_{L,CO_2}) \sqrt{K_{eq} C_{CO_2}}) \left(\sqrt{C_{CO_2}} + \sqrt{C_{CO_2}^{int}} \right)} \quad (2.24d)$$

$$N_i^L = N_i^V \quad (2.25)$$

L'equilibrio tra le fasi, per l' H_2O e per la MEA, può essere espresso dalla (2.26a)

$$P_i^{in} = P_i^s \cdot x_i^{in} \cdot a_i^* \quad (2.26a)$$

dove P_i^s è la tensione di vapore del componente e a_i^* il suo coefficiente di attività.

Poiché la CO_2 , alle temperature operative, si trova in condizioni supercritiche non è possibile utilizzare la (2.26a). Infatti l'equilibrio di fase per la CO_2 deve essere espresso in dipendenza della sua costante di Henry come riporta la (2.26b):

$$P_{CO_2}^{in} = H_{E,CO_2} \cdot x_{CO_2}^{in} \cdot a_{CO_2}^* \quad (2.26b)$$

2.2.3 Equazioni del trasferimento di calore

Infine per il calcolo del contributo energetico dovuto al trasferimento tra le fasi ci si è serviti delle analogie di Chilton & Colburn [14] per calcolare i relativi coefficienti di trasferimento termico, riportate di seguito.

$$Le_{V,i} = \frac{\lambda_V}{\rho_V^m C_{p,V} D_{V,i}} \quad (2.27a)$$

$$Le_{L,i} = \frac{\lambda_L}{\rho_L^m C_{p,L} D_{L,i}} \quad (2.27b)$$

Per fare ciò è stato utilizzato il numero adimensionale di Lewis calcolato per ogni componente e per entrambe le fasi, la cui espressione matematica è descritta dalle equazione (2.28a) e (2.28b).

$$\frac{h_{V,i}}{k_{m,V,i}} = \rho_V^m C_{p,V} Le_{V,i}^{2/3} \quad (2.28a)$$

$$\frac{h_{L,i}}{k_{m,L,i}} = \rho_L^m C_{p,L} Le_{L,i}^{2/3} \quad (2.28b)$$

I coefficienti di trasferimento termico relativo a ciascuna fase sono stati calcolati con una media pesata dalle rispettive composizioni (2.29) ed infine il coefficiente di scambio globale è stato ricavato come somma di due resistenze in serie (2.30).

$$h_{fase}^S = \sum_{i=1}^{NC} Z_i \cdot h_{fase,i}^S \quad (2.29)$$

$$h_T^S = \frac{1}{\frac{1}{h_L^S} + \frac{1}{h_V^S}} \quad (2.30)$$

2.2.4 Hold-up per la colonna con riempimento random

L'hold-up di liquido nelle colonne a riempimento è un parametro molto importante in quanto influenza la superficie di scambio per il trasferimento di materia tra le fasi. L'hold-up totale può essere scomposto in due contributi:

- hold-up dinamico: è costituito dal liquido in rapido rinnovo, misurato dal volume di liquido raccolto dopo aver fermato i flussi.
- hold-up statico: è il liquido che continua ad aderire al riempimento anche dopo che sono stati fermati i flussi.

Poiché sono presenti pochissime correlazioni per il calcolo dell'hold-up statico e dato che è di peso limitato rispetto all'hold-up dinamico, l'hold-up totale può essere considerato pari a quest'ultimo. Il calcolo dell'hold-up dinamico è stato fatto attraverso le correlazioni di Billet & Schultes [17] riportata di seguito:

$$h_L = \left(12 \frac{\mu_L}{g\rho_L} u_L^* a^2\right)^{1/3} \quad (2.31)$$

Dove u_L^* è la velocità del liquido attraverso la colonna vuota.

2.2.5 Bilanci Normalizzati

Successivamente all'implementazione del modello in ACM così come presentato sino ad ora, sono state riscontrate delle difficoltà di integrazione del sistema rigoroso da parte del software. Basti pensare che le variabili integrate nelle PDE hanno degli ordini di grandezza completamente differenti (e.g. composizioni e temperature). Per rendere più robusto il sistema è stato scelto quindi di normalizzare il sistema rispetto ad alcune variabili di riferimento.

Per quanto riguarda i bilanci globali sono state introdotte le seguenti variabili adimensionali:

$$\varphi_L = \frac{\rho_L}{L_{rif} M_{rif}}; \tilde{L} = \frac{L}{L_{rif}}; \tilde{V} = \frac{V}{V_{rif}}; \tilde{M} = \frac{M}{M_{rif}} \quad (2.32)$$

Dove $L_{rif} = 25 \text{ kmol s}^{-1}$, $V_{rif} = 3 \text{ kmol s}^{-1}$ e $M_{rif} = 25 \text{ kg kmol}^{-1}$.

I bilanci globali normalizzati sono espressi dalle equazioni sotto riportate:

$$\frac{\partial \varphi_L}{\partial t} = \frac{1}{(\epsilon h_L S)} \frac{\partial(\tilde{L} \tilde{M})}{\partial z} + \sum_{i=1}^{NC} \frac{(N_i M_i)}{\epsilon h_L S dz L_{rif} M_{rif}} \quad (2.33)$$

$$\frac{\partial \varphi_V}{\partial t} = -\frac{1}{(\epsilon h_V S)} \frac{\partial(\tilde{V} \tilde{M})}{\partial z} - \sum_{i=1}^{NC} \frac{(N_i M_i)}{\epsilon h_V S dz V_{rif} M_{rif}} \quad (2.34)$$

Si è proceduto in maniera analoga per i bilanci per componente.

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = \frac{L_{rif}}{\epsilon h_L S \rho_L^m} \frac{\partial(\tilde{L} x_i)}{\partial z} + \frac{N_i}{\epsilon h_L S \rho_L^m dz} + \frac{R_i}{S \rho_L^m dz} \quad (2.35)$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = -\frac{V_{rif}}{\epsilon h_V S \rho_V^m} \frac{\partial(\tilde{V} y_i)}{\partial z} - \frac{N_i}{\epsilon h_V S \rho_V^m dz} \quad (2.36)$$

Per il bilancio energetico sono state introdotte delle temperature normalizzate rispetto alla temperatura di riferimento $T_{rif} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$\vartheta = \frac{T}{T_{rif}} \quad (2.37)$$

Considerando che l'entalpia può essere espressa come $H = C_p(T - T^\circ)$, di conseguenza i bilanci energetici per entrambe le fasi possono essere riscritti nel modo seguente:

$$\frac{\partial \vartheta_L}{\partial t} = \frac{L_{rif}}{\epsilon h_L S \rho_L^m} \frac{\partial(\tilde{L} \vartheta_L)}{\partial z} + \frac{[T_{rif} h_{l/v} a_w (\vartheta_L - \vartheta_V) - \sum_{j=1}^{NR} ((-\Delta H_{R,j}) N_j^R) - \sum_{i=1}^{NC} (\Delta H_{v,i} N_i)]}{T_{rif} \epsilon h_L S \rho_L^m C_{p,L}} \quad (2.38)$$

$$\frac{\partial \vartheta_V}{\partial t} = -\frac{V_{rif}}{\epsilon h_V S \rho_V^m} \frac{\partial(\tilde{V} \vartheta_V)}{\partial z} - \frac{[T_{rif} h_{l/v} a_w (\vartheta_L - \vartheta_V) - \sum_{i=1}^{NC} (\Delta H_{v,i} N_i)]}{T_{rif} \epsilon h_V S \rho_V^m C_{p,V}} \quad (2.39)$$

2.2.6 Modello della Colonna di Stripping

Le condizioni operative dello stripper sono state definite in modo tale da invertire le reazioni avvenute nella sezione di assorbimento. Poiché il calore di assorbimento di CO₂ in MEA è circa il doppio rispetto a quello dell'H₂O, dalla legge termodinamica di Clausius-Clapeyron (2.40) si ricava che, all'aumentare della temperatura, la tensione di vapore della CO₂ aumenta più rapidamente rispetto a quella dell'H₂O. Come conseguenza di quanto appena detto, lo stripper deve lavorare a pressioni più elevate rispetto alla colonna di assorbimento (circa 1.5-2.5 bar) per far sì che si raggiunga una temperatura tale per cui la quantità di CO₂ risulti maggiore rispetto a quella dell'H₂O, maggiore.

$$\ln(P_S) = \frac{\Delta H_{l-v}}{dT} \quad (2.40)$$

Il carico termico da fornire al ribollitore dello stripper è il punto di maggiore criticità dell'impianto, in quanto esso rappresenta la fonte di maggior costo. Per questo motivo a monte dello stripper è presente uno scambiatore che recupera il calore della corrente di solvente rigenerato, uscente dal fondo dello stripper, per preriscaldare la sua alimentazione.

Analogamente a quanto ricavato nel paragrafo precedente, sono di seguito riportate le equazione che rappresentano il modello della colonna di stripping.

Per primo sono riportati i bilanci globali di materia che, a differenza di quelli dell'assorbitore, presentano il termine di scambio di materia con segno opposto. Rimangono invariati i contributi convettivi in quanto anche nella colonna di stripping la corrente liquida è alimentata nella testa mentre la corrente gassosa proviene dal fondo, più precisamente dal ribollitore.

$$\epsilon h_L S \frac{\partial \rho_L}{\partial t} = \frac{\partial(L M_{mix})}{\partial z} - \sum_{i=1}^{NC} \frac{(N_i M_i)}{dz} \quad (2.41)$$

$$\epsilon h_V S \frac{\partial \rho_V}{\partial t} = -\frac{\partial(V M_{mix})}{\partial z} + \sum_{i=1}^{NC} \frac{(N_i M_i)}{dz} \quad (2.42)$$

Successivamente si riportano i bilanci per componente, i quali, anche in questo caso, presentano come unica differenza il segno del termine di scambio di materia. Il termine di reazione comprende al suo interno il coefficiente stechiometrico dell'i-esimo componente e, per tale motivo, il suo segno rimane invariato.

$$\epsilon h_L S \rho_L^m \frac{\partial x_i}{\partial t} = \frac{\partial(L x_i)}{\partial z} - \frac{N_i}{dz} + \frac{\epsilon h_L}{dz} R_i \quad (2.42)$$

$$\epsilon h_V S \rho_V^m \frac{\partial y_i}{\partial t} = -\frac{\partial(V y_i)}{\partial z} + \frac{N_i}{dz} \quad (2.43)$$

Infine sono riportati i bilanci di energia per entrambe le fasi.

$$\epsilon h_L S \rho_L^m C_{p,L} \frac{\partial T_L}{\partial t} = \frac{\partial(L H_L)}{\partial z} - [h_{l/v} a_w (T_L - T_V) - \sum_{j=1}^{NR} ((-\Delta H_{R,j}) N_j^R) - \sum_{i=1}^{NC} (\Delta H_{v,i} N_i) + Q_{reb}] \quad (2.44)$$

$$\epsilon h_V S \rho_V^m C_{p,V} \frac{\partial T_V}{\partial t} = -\frac{\partial(V H_V)}{\partial z} + [h_{l/v} a_w (T_L - T_V) - \sum_{i=1}^{NC} (\Delta H_{v,i} N_i)] \quad (2.45)$$

Dove Q_{reb} rappresenta il carico termico fornito dal ribollitore.

2.2.7 Risultati ottenuti

L'implementazione dei bilanci di materia e di energia in Aspen Custom Modeler si è dimostrato non sempre di facile realizzazione. In particolare la contemporanea presenza di reazioni in regime cinetico e reazioni

all'equilibrio ha determinato notevoli problemi nella convergenza generale del sistema delle equazioni di bilancio. Il problema è stato risolto, in accordo con l'assistenza di Aspen Tech, moltiplicando la relazione di equilibrio per una costante K come riportato nella seguente equazione:

$$r = \frac{K}{K_{eq}} (K_{eq} - \prod_i^{NC} C_i) \quad (2.46)$$

Valori elevati della costante K indicano una bassa deviazione dall'equilibrio. La soluzione proposta è simile ad un controllore proporzionale dove K_{eq} è il setpoint, r la variabile manipolata e K/K_{eq} il guadagno. Rispetto ai risultati riportati precedentemente è stato possibile migliorare i profili di composizione dell'acqua e della MEA lungo l'assorbitore e modellare correttamente il profilo termico della fase vapore.

Nelle figure di seguito sono riportati i risultati ottenuti dalla simulazione con ACM per l'assorbitore.

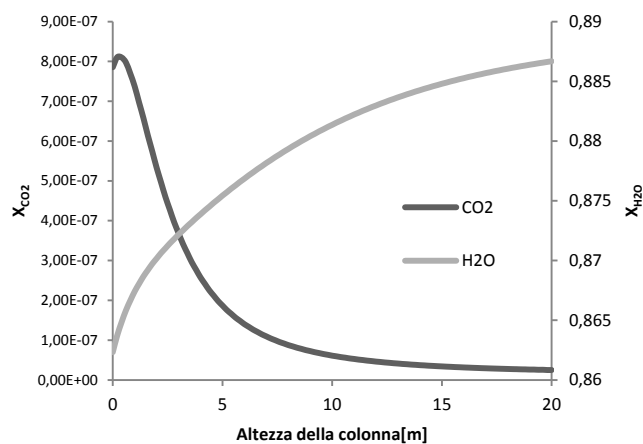


Figura 2.1: Composizione in Fase Liquida per la CO2 e per l'acqua.

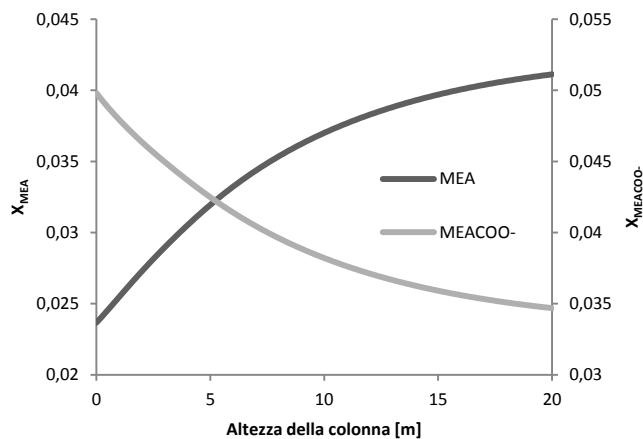


Figura 2.2: Composizione in Fase Liquida la MEA e lo ione carbammato.

Le Figure 2.5 e 2.6 rappresentano le composizioni in fase liquida delle specie principali. L'unità di assorbimento è stata inizialmente simulata separatamente dal resto dell'impianto e, come condizioni al contorno, le sono state date quelle calcolate con Aspen Plus. Questo spiega il comportamento della CO₂ in testa alla colonna. Successivamente, in Figura 2.7 sono riportati gli andamenti delle composizioni in fase vapore. Queste variabili sono quelle che in tutto il sistema hanno una norma minore e di conseguenza convergono più velocemente. Tale comportamento è dovuto all'effettiva semplicità di modellazione di

questa fase in quanto i termini essenziali relativi al moto convettivo e trasferimento di materia senza reazione chimica riproducono accuratamente il profilo.

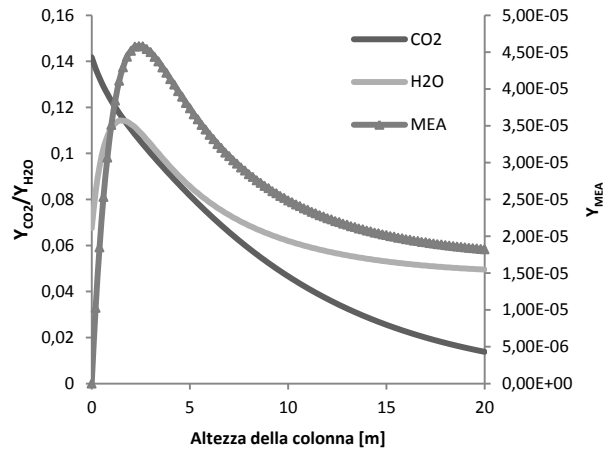


Figura 2.3: Composizioni in Fase Vapore per la CO2 e la MEA.

Infine, in Figura 2.8, è riportato l'andamento di temperatura in entrambe le fasi. Dal grafico risulta evidente come la reazione e i fenomeni di trasferimento di materia, come condensazione ed evaporazione, avvengano prevalentemente sul fondo della colonna, ovvero dove i gradienti di concentrazione sono maggiori.

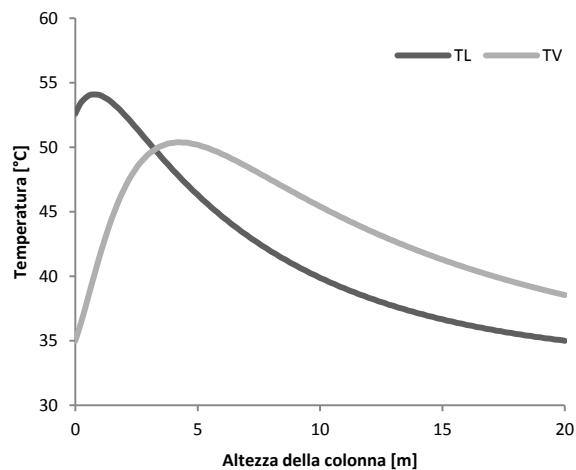


Figura 2.8: Temperatura della Fase Liquida e Vapore.

Sebbene i profili di composizione delle specie reagenti e il profilo termico dell'assorbitore siano coerenti con i risultati presentati da Nittyta et al. [18] ed ottenuti con un modello dettagliato e implementato con gPROMS, risultano estremamente differenti dagli stessi profili ottenuti attraverso Aspen Plus in condizioni statiche. A titolo di esempio la figura 2.9 riporta il profilo termico dell'assorbitore nel caso in cui venga modellato con 100 stadi di equilibrio.

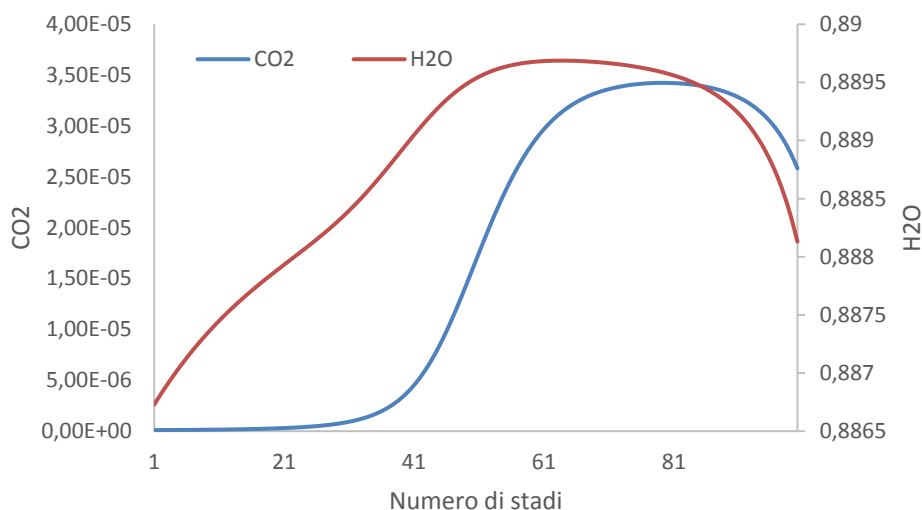


Figura 2.9: Profilo di composizione della Fase Liquida ottenuta precedentemente.

Il confronto fra la Figura 2.5 e 2.9 evidenzia una notevole differenza fra l’andamento delle composizioni sia dell’acqua che della CO2. Lo stesso tipo di considerazione può essere fatto con il profilo termico riportato in Figura 2.10.

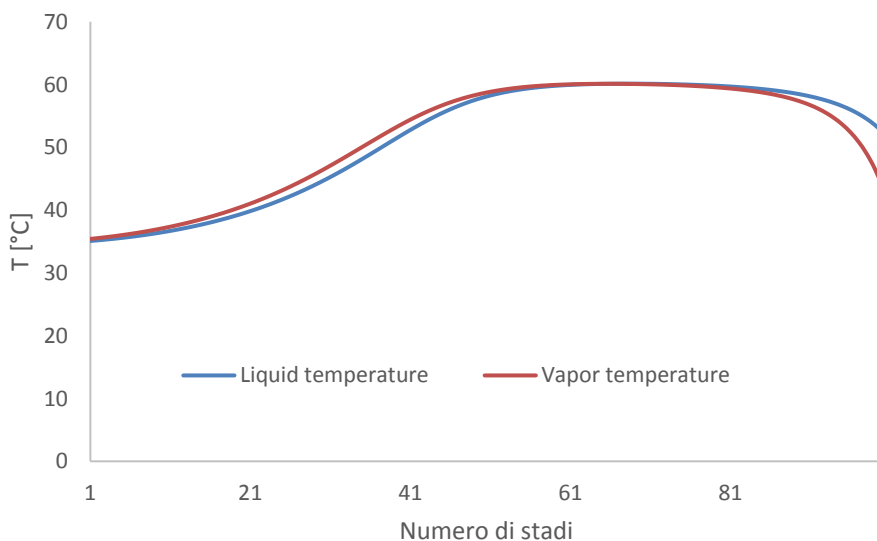


Figura 2.10: Temperatura della Fase Liquida e Vapore.

Il confronto con il profilo termico riportato in Figura 2.8 evidenzia profonde differenze. In particolare la presenza di un’ampia zona in cui sia il profilo termico che di composizione hanno un andamento “piatto” fa supporre che esista una zona della colonna in cui non avviene nessuno scambio di calore e materia. Occorre quindi capire quale sia il motivo di una differenza così marcata fra la modellazione in ambiente ACM e in Aspen Plus. L’interesse nasce dal fatto che la simulazione stazionaria è quella che fino ad oggi è stata maggiormente studiata nella letteratura ed è stata ampiamente utilizzata per la predizione della capacità di rimozione della CO2 nei sistemi di assorbimento. Uniformare i risultati ottenuti con ACM e quelli di Aspen Plus sarà uno degli obiettivi per il proseguo dell’attività di ricerca.

3 Conclusioni

La rimozione della CO₂ attraverso assorbimento con soluzioni amminiche rappresenta una soluzione concreta sia nella fase di design di nuovi impianti, sia quando realtà industriali esistenti devono essere modificate per soddisfare stringenti limiti normativi. Disporre di strumenti affidabili che consentano di analizzare il processo e ottimizzarlo risultano essenziali per la valutazione delle performance economiche dell'intera produzione.

Negli ultimi decenni, la diffusione di software di simulazione impiantistica come Aspen Plus ha consentito una più agevole risoluzione dei complessi modelli matematici attraverso cui gli impianti vengono modellati. Allo stesso tempo un numero sempre crescente di utenti ha erroneamente utilizzato il simulatore con metodi termodinamici, metodi di calcolo, assunzioni modellistiche non adatte al sistema considerato.

Nella prima parte del progetto, riguardante lo studio dell'influenza del numero di stadi da utilizzare per la modellazione dell'assorbitore e dello stripper, sono stati predisposti due lavori presentati a due conferenze:

- R. Baratti, M. Errico, D. Pinna, P. Deiana, "Steady-state and dynamic modelling for the parameter optimization in a carbon dioxide-amine absorption system", Accademia dei Lincei, Convegno Internazionale LA SFIDA DEI TERAWATT: QUALE RICERCA PER L'ENERGIA DEL FUTURO?", Rome, Italy (2013).
- Baratti R., Errico M., Pinna D., Deiana P., Porru M., "Modelling of an Amine Based CO₂ Absorption Plant: an Alternative Approach through the Identification of the Number of Stages", 24th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – Escape 24, Budapest 15-18 June 2014 in Computer-Aided Chemical Engineering Vol. 28 A (ISBN: 978-0-444-63456-6; ISSN: 1570-7946), pp 169-174.

Per analizzare le prestazioni dell'impianto anche da un punto di vista dinamico sarebbe necessario importare la simulazione in stazionario da Aspen Plus ad Aspen Dynamics. Tuttavia, quest'ultimo è limitato nel gestire solamente un semplice modello di equilibrio, per tale motivo ci si è serviti di Aspen Custom Modeler al fine di sviluppare un modello dinamico rigoroso per entrambe le apparecchiature e studiarne le performance.

Durante l'implementazione del modello, la contemporanea presenza di cinetiche di reazione e di reazioni di equilibrio ha generato particolari problemi di convergenza. Infatti, anche usando la sezione dedicata all'implementazione delle reazioni presente nel software, il sistema continuava a non convergere. Dopo numerosi tentativi, grazie all'assistenza di AspenTech si è risolto il problema. La soluzione adottata prevede che la relazione di equilibrio è moltiplicata per una costante. Più è elevata tale costante minore è il discostamento dall'equilibrio. Questa soluzione ricorda la forma di un controllore proporzionale dove, il rapporto tra detta costante e quella di equilibrio rappresenta il guadagno, la produttoria delle concentrazioni è la variabile di processo e la costante di equilibrio il set-point.

Con il nuovo modello in ACM, i profili di concentrazione sono coerenti con i profili di temperatura, tenendo conto dei fenomeni di reazione e trasferimento di fase che avvengono nell'assorbitore. Ma tali profili, di concentrazione e di temperatura sono assai diversi da quelli che possono essere ottenuti utilizzando Aspen Plus, il simulatore più utilizzato in letteratura per simulare il processo di assorbimento e, per questo motivo, in questo momento il gruppo di ricerca si sta occupando di verificare le cause di tale differenza. Dalle prime analisi sembrerebbe che il simulatore Aspen Plus non sia in grado di stimare in modo corretto la distribuzione dell'acqua fra la fase vapore e quella liquida. Questo comporta un'alterazione dell'interscambio dell'acqua fra le due fasi dovuta alla presenza di reazioni esotermiche e quindi i profili termici (molti simili tra le due fasi), e di composizione, risultano non congruenti con i fenomeni di trasferimento materiale fra le due fasi in sistemi reagenti esotermici.

Una modifica da sviluppare nel prossimo futuro può essere quella di inserire nel modello il bilancio sul solido, non tanto per il calcolo dello scambio con l'esterno [19], quanto perché il riempimento, avendo

un'elevata capacità termica ($m \cdot C_p$), funge da moderatore termico stabilizzando le variazioni, soprattutto nella simulazione dinamica.

La parte riguardante lo sviluppo di un sistema di stima della concentrazione di CO₂ in uscita dall'unità, è stata sospesa, a meno di valutazioni di carattere teorico qui non riportate, poiché il modello dettagliato dell'assorbitore e dello stripper non sono ancora nella loro forma finale.

4 Appendice

4.1 Modello in ACM

```
Libraries "Modeler.acml", "SystemLibrary.acml";
Model ABSORBER
```

```
PDEL AS StringSet(["CO2","MEA","H2O"]); // Components in Liquid PDE
PDEv AS StringSet(["CO2","H2O","MEA","O2"]) ; // Components in Vapour PDE
(Numercal Error relieve in N2)
EI AS StringSet(ComponentList-["CO2","H2O","MEA"]); // Insieme di Elettoliti ed Inerti
IR AS StringSet(["AR","O2","N2"]); // Inerti
CHM AS StringSet(["CO2","H2O","MEA"]);
```

```
X1 AS LengthDomain (HighestOrderDerivative:2, DiscretizationMethod:"cfd2");//"OCFE3");
CL(ComponentList) as distribution1d (XDomain is X1) of NOTYPE;//conc_mole;
```

```
// COLUMN variables
```

```
A as Area;D as length(0.125,fixed); pi as RealParameter(3.14159165); R as RealParameter(8314.472);
height as length(4.20,fixed);
Nstage as IntegerParameter (18); //100
dz as length(height/Nstage,fixed);
Ax as IntegerSet([1:Nstage]);
```

```
// PACKING variables
```

```
ep as RealParameter(0.97); ASW as RealParameter(250.);
AW(Ax) as notype(200); ABRF(Ax)as notype(200);
Fse as RealParameter(0.350);
Sc as RealParameter(0.018); // Flexipac 250Y
B as RealParameter(0.02546); // Flexipac 250Y
Hp as RealParameter(0.01273); // Flexipac 250Y
deq as RealParameter(B*Hp*(1.0/(B+2*Sc)+1.0/(2*Sc)));
dh as RealVariable; DPt as Pressure;
// Onda Parameters
sigc as RealParameter(0.061); K5 as RealParameter(5.23);
dpa as RealParameter;
```

```
// Process variables
```

```
EqiEqn as IntegerSet([1:3]); Rxn as IntegerSet([1:2]);
Reac as IntegerSet([1:5]);
```

```
L(Ax) as Flow_mol(0.00233625, lower : 0.0);
P(Ax) as Pressure(1.0);
TL(Ax) as Temperature(55);
X(Componentlist)(Ax) as Molefraction;
PML(Ax) as Molweight(23.21024988,fixed);
```

```

V(Ax)      as Flow_mol(7.12024e-004, lower : 0.0);
TV(Ax)     as Temperature(55);
Y(ComponentList)(Ax) as Molefraction;
PMv(Ax)    as Molweight(26.48153396, fixed);

Ni(ComponentList)(Ax) as notype;      F(ComponentList)(Ax) as notype;
Lw(Ax)      as notype;      Vw(Ax)      as notype;
Nv(CHM)(Ax), NI(CHM)(Ax) as notype;    Xi(CHM)(Ax)      as molefraction;
kL(CHM)(Ax), kv(CHM)(Ax) as notype;    PM(ComponentList) as Molweight;
DL(ComponentList)(Ax) as Diffus_liq;    DV(ComponentList)(Ax) as Diffus_vap;
REm        as RealVariable;    dhR(Ax)        as notype(85000);
dhv(CHM)(Ax) as notype(42000);    RHol(Ax)      as dens_mol(48);
RHOv(Ax)    as dens_mol(0.037);    RHOml(Ax)    as dens_mass(975, Rateinitial);
RHOmv(Ax)  as dens_mass(Rateinitial); CpL(Ax)      as Cp_mol(80);
Cpv(Ax)    as Cp_mol(30);    hs(Ax)      as notype(0.028);
UV(Ax), UL(Ax) as velocity;    UVs(Ax), ULs(Ax) as velocity;
hL(Ax)     as notype(0.05, Lower: 0.0); visL(Ax)    as visc_liq;
VisV(Ax)  as visc_vap;    surfL(Ax)   as surf_tens;
Fi(ComponentList)(Ax) as Fuga_vap;    Pint(CHM)(Ax) as Pressure(Lower: 0.0);
Ps(ComponentList)(Ax) as Pressure(Lower: 0.0); E(CHM)(Ax) as Pressure(Lower: 0.0);
He(Ax)    as Pressure(Lower: 0.0); kov(Ax)    as notype;
Act(ComponentList)(Ax) as Act_coeff_liq;
ReL(Ax) as notype(20, Lower: 0.0); ReV(Ax) as notype(2000, Lower: 0.0); Fr(Ax) as notype(0.07, Lower: 0.0);
We(Ax) as notype(3.4, Lower: 0.0);
Sch(CHM)(Ax) as notype(Lower: 0.0);
cosfi(ax) as RealVariable(0.4);    DPd(Ax)      as RealVariable;
DP(Ax)    as RealVariable;    Kt(CHM)(Ax) as RealVariable;
Pp(CHM)(Ax) as Pressure(Lower: 0.0);

A=pi*D^2/4;

// Dimensionless
RL(Ax) as RealVariable(RateInitial);
FL(Ax) as RealVariable;
FLL(Ax) as RealVariable;
NaL(CHM)(Ax) as RealVariable;
Xn(ComponentList)(Ax) as RealVariable;
Xr(ComponentList) as Molefraction;
Lr as realparameter(2.33625E-3);
Pmlr as realparameter(23);

RV(Ax) as RealVariable(RateInitial);
FV(Ax) as RealVariable;
Vr as realparameter(7.12024E-4 );
Pmvr as realparameter(26);

TeL(Ax) as RealVariable(RateInitial);
FtL(Ax) as RealVariable;
alphL(Ax) as RealVariable;
alphV(Ax) as RealVariable;
bet(Ax) as RealVariable;
gam(Ax) as RealVariable;

```

del(Ax) as RealVariable;

Tr as realparameter(40);

TeV(Ax) as RealVariable(RateInitial);

FtV(Ax) as RealVariable;

// guess value

X("MEA") : 0.0516169,initial ; X("H2O") : 0.8913687,initial ; X("CO2") : 1.24E-07 ,initial ; X("H3O+") :
5.77E-12 ;

X("OH-") : 3.67E-06 ; X("HCO3-") : 0.000473141 ; X("CO3--") : 0.000603649 ; X("MEA+") : 0.0288089 ;

X("MEACOO-") : 0.0271248 ; X("N2") : 0.0 ; X("O2") : 0.0 ; X("AR") : 0.0 ;

Y("H2O") : 0.1108551, initial ; Y("CO2") : 0.054326 ,initial; Y("N2") : 0.7460366 ; Y("O2") :
0.0887822,initial ;

Y("MEA") : 0.0 ,initial;

Y(componentList-["CO2","H2O","N2","O2","MEA"]): 0.0 ;

TL : 40; TV : 48;

For i in [2:Nstage] do

DPd(i)=(1.0E-5)*((0.177*RHOmv(i)*(UVs(i)^2))/(Sc*ep^2*(SIN(0.78538163))^2)
+(88.774*(1E-3*VisV(i))*(UVs(i)))/(Sc^2*ep*(SIN(0.78538163))));

DP(i)=DPd(i)*(1.0/(1.0-(0.614+71.35*Sc)*dz))^5; //bar

P(i)=P(i-1)-DP(i)*dz;

EndFor

P(1): 1.1, fixed;

DPt=P(1)-P(Nstage);

Call (PM(ComponentList)) = pMolWeights();

Vam([1:Nstage]) as volume;

For i in [1:Nstage] do

// input units (°C,bar,Kmol/Kmol)

Call (DL(componentlist)(i)) = pDiffus_Liq (TL(i), P(i), x(componentlist)(i)); // Liquid diffusion
coefficients [cm2/s]=10E-4 m2/s

Call (DV(componentlist)(i)) = pDiffus_Vap (TV(i), P(i), y(componentlist)(i)); // Vapour diffusion
coefficients [cm2/s]=10E-4 m2/s

Call (RHOl(i)) = pDens_Mol_Liq (TL(i), P(i), x(componentlist)(i)); // Liquid Molar Density
[Kmol/m3]

Call (RHOv(i)) = pDens_Mol_Vap (TV(i), P(i), y(componentlist)(i));

Call (RHOmL(i)) = pDens_Mass_Liq (TL(i), P(i), x(componentlist)(i)); // Liquid Mass Density
[Kg/m3]

Call (RHOmV(i)) = pDens_Mass_Vap (TV(i), P(i), y(componentlist)(i)); // Vapour Mass Density
[Kg/m3]

Call (CpL(i)) = pCp_Mol_Liq (TL(i), P(i), x(componentlist)(i)); // Heat Capacity (liquid)
[kJ/kmol/K]

Call (Cpv(i)) = pCp_Mol_vap (TV(i), P(i), y(componentlist)(i));

Call (visL(i)) = pVisc_Liq (TL(i), P(i), x(componentlist)(i)); // Liquid Viscosity 0.001Cp = > kg/m s

Call (visV(i)) = pVisc_Vap (TV(i), P(i), y(componentlist)(i)); // Vapour Viscosity 0.001Cp = >
kg/m s

Call (surfL(i)) = pSurf_Tens (TL(i), P(i), x(componentlist)(i)); // Liquid surface tension [N/m]

```
Call (Act(componentlist)(i)) = pAct_Coeff_Liq (TL(i), P(i), x(componentlist)(i) ); // Activity coefficients
Call (Fi(componentlist)(i)) = pFuga_Vap (TV(i), P(i), y(ComponentList)(i) ); // Fugacity coefficients
Call (Ps(ComponentList)(i)) = pVap_Pressures (TL(i));
```

```
He(i)=1.E-5*EXP(170.7126-8477.711/(TL(i)+273.15)-
21.95743*LOGE(TL(i)+273.15)+0.005781*(TL(i)+273.15)); // Hiliard,2008
//He(i)=EXP(159.1996745-8477.711000/(TL(i)+273.15)-21.95743000*LOGE((TL(i)+273.15))+5.78074800E-
3*(TL(i)+273.15)); // AspenTech
```

```
dhR(i)=1000*(84.68-0.1135*TL(i)+0.0027*TL(i)^2); // (IJGC 11(2012)p.11-20)
dhV("H2O")(i)=40655.0*((1.0-TL(i)/374.15)/(1.0-100.00/374.15))^(0.3106); // (Hilliard, 2008)
dhV("MEA")(i)=54835.8*((1.0-TL(i)/340.85)/(1.0-126.67/340.85))^(0.3288-0.0857*(1.0-TL(i)/340.85));
```

```
EndFor
```

```
Ni(ComponentList-CHM)=0.0;
```

```
For i in [1:Nstage] do
PML(i)=SIGMA(PM(ComponentList)*X(ComponentList,i));
PMV(i)=SIGMA(PM(ComponentList)*Y(ComponentList,i));
EndFor
```

```
// Removal Percentage
```

```
Rem = 100*(1.0-(V(Nstage)*Y("CO2")(Nstage))*PMV(Nstage))/((V(1)*Y("CO2")(1))*PMV(1));
```

```
// holdup
```

```
For i in [1:Nstage] do
```

```
LiquidHoldUp:
```

```
hL(i)=(12.0*0.001*visL(i)*((L(i)*PML(i)/RHOm(i)/A)*asw^2/(9.81*RHOm(i))))^(1/3)*(aw(i)/asw)^(2/3);
```

```
EndFor
```

```
ULs : 0.004; UV : 1.5;
```

```
//Velocities
```

```
For i in [1:Nstage] do
```

```
ULs(i)=(L(i)/RHOl(i)/A);
```

```
UVs(i)=(V(i)/RHOv(i)/A);
```

```
EndFor
```

```
// Heat transfer coefficient
```

```
For i in [1:Nstage] do
```

```
hs(i)=4.05E-3*(RHOmv(i)*UVs(i)/D)^(0.5)*(Cpv(i))*(0.33); //kW/m2 K (HYDRAULIC DIAMETER)
```

```
EndFor
```

```
// Mass transfer coefficient
```

```
UL : 0.01; UV : 2.5;
```

```
// ** Rocha Bravo **
```

```
For i in [1:Nstage] do
```

```
UL(i)=ULs(i)/(ep*hL(i)*SIN(0.78538163));
```

```
UV(i)=UVs(i)/(ep*(1.0-hL(i))*SIN(0.78538163));
```

```
Lw(i)=L(i)*PML(i)/A;  
Vw(i)=V(i)*PMV(i)/A;  
EndFor
```

```
dh=4*ep/ASW;
```

```
For i in [1:Nstage] do
```

```
ReL(i)=ULs(i)*Sc*RHOmL(i)/(1.0E-3*visL(i));  
ReV(i)=((UV(i)+UL(i))*RHOmV(i)*Sc)/(1.0E-3*visV(i));  
Fr(i) =ULs(i)^2/(sc*9.81);  
We(i) =ULs(i)^2*RHOmL(i)*sc/(surfL(i));  
Sch(CHM)(i) =(1.0E-3*visV(i))/(1.0E-4*DV(CHM)(i)*RHOmV(i));
```

```
if SurfL(i)<0.055 then cosfi(i)=0.9;  
else cosfi(i)=5.211*10^(-16.835*surfL(i));  
endif
```

```
ABRF(i)/ASW=Fse*(29.12*(We(i)*Fr(i))^0.15*sc^0.359)/(ReL(i)^0.2*ep^0.6*(1.0-  
0.93*cosfi(i))*(SIN(0.78538163))^0.3);
```

```
AW(i)=ABRF(i);//*0.17*(RHOmL(i)/RHOmV(i))^0.23)*EXP((-0.15)/UV(i)); //IJGC 6(2012)201-209 -  
(Wang,2006 CEP V45,8,Aug2006,P691-697)
```

```
// Billet&Schultes, (1999)
```

```
//-----
```

```
/*
```

```
kL(CHM)(i)=1.5*(9.81*RHOmL(i)/(0.001*visL(i)))^0.167*SQRT(1E-4*DL(CHM)(i)/dh)*(ULs(i)/ASW)^0.333;  
kV(CHM)(i)=1.5*(ep-hL(i))^(-0.5)*(ASW/dh)*1E-  
4*DV(CHM)(i)*(UVs(i)*RHOmV(i)/(ASW*0.001*visV(i)))^(3/4)*((0.001*visV(i))/(RHOmV(i)*1E-  
4*DV(CHM)(i)))^0.333);
```

```
EndFor
```

```
*/
```

```
// Onda et al.(1968)
```

```
//-----
```

```
/*
```

```
AW(i)/ASW=(1.0-EXP(-1.45*(Sigc/surfL(i))^0.75*ReL(i)^0.1*Fr(i)^(-0.05)*We(i)^0.2));  
kL(CHM)(i)*(RHOmL(i)/(1.E-3*visL(i)*9.81))^(1/3)=0.0051*(Lw(i)/(AW(i)*1.E-3*visL(i)))^(2.0/3.0)  
*(1.E-3*visL(i)/(RHOmL(i)*1.E-4*DL(CHM)(i)))^(-0.5)*(ASW*deq)^0.4;  
kV(CHM)(i)*1E-5*R*(TV(i)+273.15)/(ASW*1.E-4*DV(CHM)(i))=K5*(Vw(i)/(ASW*1.E-3*visV(i)))^0.7*  
(1.E-3*visV(i)/(RHOmV(i)*1.E-4*DV(CHM)(i)))^0.333*(ASW*deq)^(-2.0);
```

```
*/
```

```
// Bravo&Rocha, (1992)
```

```
//-----
```

```
kL(CHM)(i)=2.0*SQRT((1.0E-4*DL(CHM)(i)*UL(i))/(pi*Sc*0.9));  
kV(CHM)(i)=(1.0E-4*DV(CHM)(i))/Sc*0.054*(ReV(i))^0.8*(Sch(CHM)(i))^0.33;
```

```
//1985
```

```
//-----
```

```

//kV(CHM)(i)*deq/(1.0E-4*Dv(CHM)(i))=0.00338*(((UV(i)+UL(i))*RHOmV(i)*Sc)/(1.0E-3*visV(i)))^0.8*(1.0E-
3*visV(i)/(1.0E-4*Dv(CHM)(i)*RHOmV(i)))^0.33;
EndFor

// Mass Tranfer Model

For i in [1] do

For j in X1.Interior do
  O=DL(CHM)(i)*CL(CHM,j).d2dx2-kov(i)*CL("CO2")(j);
EndFor

  CL(CHM)(0)=RHOL(i)*Xi(CHM)(i); // interface
  CL(CHM,X1.EndNode).ddx=0;//RHOL(i)*X(CHM,i); // bulk

EndFor

CL(ComponentList-CHM){[0:X1.EndNode]} : 0, fixed;

For i in [1:Nstage] do

Pint(["H2O","MEA"])(i) =Ps(["H2O","MEA"])(i)*Xi(["H2O","MEA"])(i) *Act(["H2O","MEA"])(i);
Pint("CO2")(i) =He(i) *Xi("CO2")(i) *Act("CO2")(i) ;

Pp(CHM)(i)=P(i)*Y(CHM)(i)*Fi(CHM)(i);

kov(i)=2.95E6*EXP(-1500.0/(TL(i)+273.15));

E(["CO2"])(i)=sqrt((1.E-4*DL("CO2")(i)*kov(i)*RHOL(i)*X("MEA")(i)))/kL("CO2")(i);
E(["H2O","MEA"])(i)=1.0;

/*
Kt(["H2O","MEA"])(i)=kV(["H2O","MEA"])(i)/(1.0E-6*R*Tr(TeV(i)+273.15));
Kt("CO2")(i)=1.0/((0.08314*(TV(i)+273.15))/kV("CO2")(i)+X("CO2")(i)*He(i)/(RHOL(i)*kL("CO2")(i)*E("CO2")(i)
));
*/

NI(CHM)(i)=-E(CHM)(i)*kL(CHM)(i)*AW(i)*A*dz*RHOL(i)*(Xi(CHM)(i)-X(CHM)(i));
Nv(CHM)(i)=-kV(CHM)(i)*AW(i)*A*dz*1E5/(R*(TV(i)+273.15))*(Pp(CHM)(i)-Pint(CHM)(i));

NI(CHM)(i)=Nv(CHM)(i);

F(CHM)(i)=(NI(CHM)(i)+x(CHM)(i)*SIGMA(NI(CHM)(i)));

EndFor
// System

//BC Liquid
TL(Nstage)= 40.0; TeL(Nstage)= 1;
L(Nstage) : 2.33625E-3, fixed ; FL(Nstage) : PML(Nstage)*L(Nstage)/(Pmlr*Lr), fixed ;
X("MEA") ( Nstage ) : 0.0516169 , fixed; X("H2O") ( Nstage ) : 0.8913687 , fixed;

```

```
X("CO2") ( Nstage ): 1.24E-07 ,fixed; X("H3O+") ( Nstage ): 5.77E-12 ,fixed;
X("OH-") ( Nstage ): 3.67E-06 ,fixed; X("HCO3-")( Nstage ): 0.000473141 ,fixed;
X("CO3--") ( Nstage ): 0.000603649 ,fixed; X("MEA+") ( Nstage ): 0.0288089 ,fixed;
X("MEACOO-")( Nstage ): 0.0271248 ,fixed; X("N2") ( Nstage ): 0.0 ,fixed;
X("O2") ( Nstage ): 0.0 ,fixed; X("AR") ( Nstage ): 0.0 ,fixed;
```

```
Xr(ComponentList): X(ComponentList,Nstage),fixed;
Xn(ComponentList-IR)(Nstage) : X(CHM)(Nstage)/Xr(CHM), fixed; Xn(IR)(Nstage) : 0,fixed;
```

```
// Model Liquid
```

```
For i in [1:Nstage] do
```

```
FLL(i)=L(i)/Lr;
NaL(CHM)(i)=(Ni(CHM)(i)*PM(CHM))/(Pmlr*Lr);
```

```
alphL(i)=hL(i)*ep*A*dz*RHOl(i)*CpL(i)*Tr;
alphV(i)=(1-hL(i))*ep*A*dz*RHOv(i)*CpV(i)*Tr;
bet(i)=dhR(i)*(Ni("CO2")(i));
gam(i)=SIGMA(foreach(j in ["H2O","MEA"]) dhV(j,i)*Ni(j,i));
del(i)=hs(i)*AW(i)*A*dz*Tr*(TeL(i)-TeV(i));
FtL(i)=L(i)*CpL(i)*Tr*TeL(i);
FtV(i)=V(i)*CpV(i)*Tr*TeV(i);
EndFor
```

```
For i in [1:Nstage-1] do
```

```
RL(i)=(RHOMl(i)*A*dz)/(Pmlr*Lr);
Xn(CHM)(i)=X(CHM)(i)/Xr(CHM);
FL(i)=PML(i)*L(i)/(Pmlr*Lr);
```

```
Global_BalanceL : (ep-hL(i))*$RL(i)= FL(i+1)-FL(i)+SIGMA(NaL(CHM,i));
ComponentBalanceL : ((ep-hL(i))*A*dz*RHOl(i)/Lr)*$Xn(CHM)(i)= FLL(i+1)*Xn(CHM)(i+1)-
FLL(i)*Xn(CHM)(i)+Ni(CHM,i)/(Lr*Xr(CHM));
InertLiqPhase : Xn(ComponentList-CHM)(i)= 1E-25;X(ComponentList-CHM)(i)= 1E-25;
```

```
TeL(i)=TL(i)/Tr;
Energy_BalanceV : alphL(i)*$TeL(i)=FtL(i+1)-FtL(i)
+bet(i)
+gam(i)
-del(i);
```

```
EndFor
```

```
//BC Vapour
```

```
TV(1) = 48.01; TeV(1) = 48.01/Tr;
V(1) : 7.12024E-4 ,fixed; FV(1) : PMV(1)*V(1)/(Pmvr*Vr),fixed;
Y("H2O")( 1 ) : 0.1108551 ,fixed; Y("CO2")( 1 ) : 0.054326 ,fixed;
Y("N2") ( 1 ) : 0.7460366 ,fixed; Y("O2") ( 1 ) : 0.0887822 ,fixed;
Y(componentList-["CO2","H2O","N2","O2"])( 1 ) : 0.0 ,fixed;
```

```
// Model Vapour
```

For i in [2:Nstage] do

RV(i)=(RHOmV(i)*A*dz)/(Pmvr*Vr);

FV(i)=PMV(i)*V(i)/(Pmvr*Vr);

Global_BalanceV: (1.0-hL(i))*ep*\$RV(i)= FV(i-1)-FV(i)-SIGMA(NaL(CHM,i));

ComponentBalanceV: (1-hL(i))*ep*A*dz*RHOv(i)*\$Y(PDEv)(i)= V(i-1)*Y(PDEv)(i-1)-V(i)*Y(PDEv)(i)-Ni(PDEv)(i);

SumVapCompositions : SIGMA(Y(ComponentList)(i))=1.0;

ElectrolyteVapPhase: Y(ComponentList-PDEv-"N2")(i) = 1.0E-25;

TeV(i)=TV(i)/Tr;

Energy_BalanceV : alphV(i)*\$TeV(i)=FtV(i-1)-FtV(i)

-gam(i)

+del(i);

EndFor

Properties

Package : "Aprpdf";

WorkingDirectory : "C:\Users\pinna\Desktop\Desk2\CCS_AspenPlus\";

RunID : "CCS.appdf";

Default as ComponentList;

Within Default

Components :["CO2", "CO3--", "H2O", "H3O+", "HCO3-", "MEA", "MEA+", "MEACOO-", "N2", "O2", "OH-"];

Option("CHEMISTRY") : "<none>";

Option("TRUE-COMP") : "YES";

EndWithin

End

5 Riferimenti bibliografici

- [1] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. Mcllvried, and R.D. Srivastava, "Advances in CO₂ capture technology- The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program," *Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, pp. 9-20, 2008.
- [2] Indra Gunawan, Vincent Verheyen, Paul Feron, Erik Meuleman, Sam Adeloju Mai Bui, "Dynamic modelling and optimisation of flexible operation in post-combustion CO₂ capture plants—A review," *Computers and Chemical Engineering*, vol. 61, pp. 245-265, 2014.
- [3] Sergio Mussati, Nicolas Scenna Nestor Rodriguez, "Optimization of post-combustion CO₂ process using DEA_MDEA mixtures," *Chemical Engineering Research and Design*, pp. 1763-1773, 2011.
- [4] Umberto Desideri and Alberto Paolucci, "Performance modelling of a carbon dioxide removal system for power plants," *Energy Conversion & Management*, vol. 40, pp. 1899-1915, 1999.
- [5] Hanne M. Kvamsdal and Gray T. Rochelle, "Effects of the temperature bulge in CO₂ absorption from flue gas by aqueous monoethanolamine," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, no. 3, pp. 867-875, 2008.
- [6] Roberto Baratti and Giuseppe Mistretta, "Analisi e modellazione dinamica di impianti di cattura postcombustione," Dipartimento di Ingegneria Meccanica Chimica e dei Materiali, Università degli Studi di Cagliari, Report RdS/2012/191 2012.
- [7] M.D Hilliard, "Predictive Thermodynamic Model for an Aqueous Blend of Potassium Carbonate, Piperazine and Monoethanolamine for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas," The University of Texas at Austin, Austin, Texas, Ph.D Dissertation 2008.
- [8] Colin F. Alie, "CO₂ Capture With MEA: Integrating the Absorption Process and Steam Cycle of an Existing Coal-Fired Power Plant," University of Waterloo, Ontario, Canada, 2004.
- [9] A Kothandaraman, "Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study," Massachusetts Institute of Technology, Ph.D Dissertation 2010.
- [10] Ross E. Dugas, "Pilot Plant Study of Carbon Dioxide Capture by Aqueous Monoethanolamine," The University of Texas at Austin, Austin, Texas, Topical Report Prepared for DOE Award No. DE-FC26-02NT41440 2006.
- [11] C.C. Chen, H.I. Britt, J.F. Boston, and L.B. Evans, "Extension and application of the pitzer equation for vapor-liquid equilibrium of aqueous electrolyte systems with molecular solutes," *AIChE Journal*, vol. 25, no. 5, pp. 820-831, 1979.
- [12] C.C. Chen, H.I. Britt, J.F. Boston, and L.B. Evans, "Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems," *AIChE Journal*, vol. 28, no. 4, pp. 588-596, 1982.
- [13] David Michael Austgen, "A model of vapor-liquid equilibria for acid gas-alkanolamine-water systems," University of Texas at Austin, Austin, Texas, Ph.D Dissertation 1989.
- [14] Pamela Ooi Su Ming, "Development and Demonstration of a New Non-Equilibrium Rate-Based Process Model for the Hot Potassium Carbonate Process," The University of Adelaide, School of Chemical Engineering, PhD. Dissertation 2008.
- [15] K. Takeuchi, H., Okumoto, Y. Onda, "Mass Transfer Coefficients between Gas and Liquid Phases in Packed Columns," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 1, no. 1, pp. 56–62, 1968.
- [16] Noorlisa Harun, Thanita Nittaya, Peter Douglas, Eric Croiset, and Luis A. Ricardez-Sandoval, "Dynamic simulation of MEA absorption process for CO₂ capture from power plants," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 10, pp. 295-309, 2012.
- [17] R. Billet and M. Schultes, "Prediction of mass transfer columns with dumped and arranged packings - Updated Summary of the Calculation Method of Billet and Schultes," *Trans IChemE*, vol. 77, pp. 498-504, 1999.

- [18] Peter L. Douglas, Eric Croiset, and Luis A. Ricardez-Sandoval Thanita Nittaya, "Dynamic Modeling and Evaluation of an Industrial-Scale CO₂ Capture Plant Using Monoethanolamine Absorption Processes," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 11411-11426, 2014.
- [19] Sebastian Posch and Markus Haider, "Dynamic modeling of CO₂ absorption from coal-fired power plants into a aqueous monoethanolamine solution," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 91, pp. 977-987, 2013.

6 Abbreviazioni ed acronimi

| | |
|-----------------|---|
| ACM | <i>Aspen Custom Modeler®</i> |
| CCS | <i>Carbon Capture and Storage</i> |
| CO ₂ | <i>Anidride Carbonica</i> |
| ENRTL | <i>Electrolyte NonRandom Two-Liquid</i> |
| GE | <i>Geometric Estimation</i> |
| MEA | <i>Monoetanolamina (C₂H₇NO)</i> |
| MWe | <i>MegaWatt Elettrici</i> |
| PDE | <i>Partial Differential Equation</i> |
| RdS | <i>Ricerca di Sistema Elettrico</i> |
| USC | <i>Ultra-SuperCritical</i> |

7 Nomenclatura

| | |
|-------------|---|
| a | Area superficiale di riempimento per unità di volume [m^2 / m^3]. |
| a_w | Area superficiale effettiva di riempimento per unità di volume [m^2 / m^3]. |
| C | Concentrazione [$kmol/m^3$]. |
| c_p | Calore specifico [$kJ / (mol K)$]. |
| D | Diffusività [m^2 / s]. |
| d_p | Dimensione del materiale di riempimento [m]. |
| d_z | Altezza dello stadio discretizzato [m]. |
| h | Hold up [m^3 / m^3]. |
| H | Entalpia specifica [$kJ/kmol$]. |
| H_e | Costante di Henry [$bar/molefraction$]. |
| L | Portata Molare del liquido [$kmol / s$]. |
| \tilde{L} | Portata Molare del liquido normalizzata. |
| Le | Numero di Lewis. |
| L_s | Portata massica di liquido per unità di area della sezione di attraversamento [$kg / (m^2 s)$]. |
| M | Peso molecolare [$kg/kmol$]. |
| \tilde{M} | Peso molecolare normalizzato. |
| N_i | Portata molare di trasferimento tra le fasi [$kmol/s$]. |
| $h_{l/v}$ | Coefficiente di scambio termico all'interfaccia liquido vapore [$kW / (m^2 K)$]. |
| K_5 | Costante: 5.23 per dimensioni del riempimento superiori a 15 mm. |
| k_m | Coefficiente di trasferimento materiale [$kmol / (m^2 s bar)$]. |
| K_p | Costante di guadagno proporzionale. |
| K_I | Costante di guadagno integrale. |
| P_i | Pressione parziale [bar]. |
| P^s | Pressione di saturazione [bar]. |
| Q_{reb} | Duty al ribollitore [MW]. |
| R_i | Velocità di generazione/scomparsa [$kmol/s$]. |
| R | Costante dei Gas [$(bar m^3) / (kmol K)$]. |

| | |
|-------------|--|
| T | Temperatura [$^{\circ}C$]. |
| u^* | Velocità attraverso la colonna vuota [m/s]. |
| V | Portata molare del vapore [$kmol / s$]. |
| \tilde{V} | Portata molare normalizzata. |
| V_s | Portata massica di vapore per unità di area della sezione di attraversamento [$kg / (m^2 s)$]. |
| x_i | Composizione in fase liquida. |
| y_i | Composizione in fase vapore. |

Lettere Greche

| | |
|--------------|--|
| ϵ | Grado di vuoto. |
| ΔH_R | Entalpia di reazione [$kJ/kmol$]. |
| ΔH_v | Entalpia di vaporizzazione [$kJ/kmol$]. |
| ΔP | Perdite di Carico [bar]. |
| λ | Conducibilità termica [$kJ/(s m^2 K)$]. |
| λ_c | tempo caratteristico del processo [s]. |
| μ | Viscosità dinamica [$kg / (m s)$]. |
| ρ^m | Densità molare [$kmol / m^3$]. |
| ρ | Densità massica [kg / m^3]. |
| σ | Tensione Superficiale [N / m]. |
| ϑ | Temperatura normalizzata. |
| ω | Tempo caratteristico del sistema [s]. |

Pedici/Apici

| | |
|-------|---------------------------|
| c | Valore Critico. |
| int | Interfaccia. |
| L | Fase Liquida. |
| rif | Riferimento. |
| V | Fase Vapore. |
| z | Distribuzione lungo z . |

8 Curricula scientifici

Daniele PINNA

Daniele PINNA si è laureato in Ingegneria Chimica presso l'Università degli Studi di Cagliari ha lavorato come collaboratore fino a Gennaio 2014. Nel corso della sua attività si è interessato di modellazione di processi industriali con particolare riferimento ai processi di cattura della CO₂.

Gli attuali interessi di ricerca sono nei seguenti campi: controllo di processo, modellazione stocastica.

Massimiliano ERRICO

Massimiliano ERRICO è Ricercatore presso il Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali dell'Università di Cagliari. Ha conseguito il dottorato Europeo in Ingegneria Industriale svolgendo la sua attività di ricerca in collaborazione con la Lappeenranta University of Technology in Finlandia e ha svolto due anni di post-doc a Odense presso la Southern Denmark University. I suoi interessi scientifici riguardano la previsione di nuove sequenze per la distillazione multicomponente e la definizione di nuovi metodi di design. In particolare ha mappato in modo completo il subspazio di sequenze con un numero di colonne inferiore al minimo. Ha recentemente applicato il suo metodo alle separazioni di biocombustibili ottenendo risultati che, dal punto di vista energetico, superano le sequenze classiche. Ha svolto attività di review per le maggiori riviste dell'ingegneria chimica, fra le quali: BioResources, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, Chemical Engineering Research and Design, Computers & Chemical Engineering, Desalination, Energy Technology, Industrial & Chemical Engineering Research, Fuel, Separation & Purification Technology.

Attualmente, oltre allo studio di nuove sequenze per la distillazione multicomponente, si occupa delle colonne reattive per la produzione di biodiesel e di sistemi di adsorbimento per la rimozione di fluoro applicabili nei Paesi in via di sviluppo.

Roberto BARATTI

Roberto Baratti è Professore Ordinario di Teoria dello Sviluppo dei Processi Chimici presso il Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali dell'Università di Cagliari. Nel corso della sua attività ha acquisito competenze nel campo delle operazioni unitarie dell'Ingegneria Chimica, della fisica dei processi di trasporto/reazione, dell'ottimizzazione e delle problematiche di controllo avanzato, svolgendo una attività di ricerca rivolta alla analisi, alla identificazione, al monitoraggio ed all'ottimizzazione di processi. E' revisore di alcune riviste, tra cui: Neurocomputing, Industrial & Engineering Chemistry Research, Chemical Engineering Science, Computer & Chemical Engineering, Journal of Process Control. E' membro del Comitato Tecnico 6.1 dell'IFAC e dei seguenti comitati scientifici: I.P.C. of International Conference EANN, IFAC-ICONS; Organizzatore della Conferenza Internazionale EANN 2001 (Cagliari, Italy, July 2001) e delle Scuole di Dottorato Controllo nell'Industria di Processo (2002, 2005 e 2008). E' ed è stato coordinatore o coordinatore locale di numerosi finanziamenti sia da enti pubblici che privati.

Gli attuali interessi di ricerca sono nei seguenti campi: controllo di processo, modellazione di reattori eterogenei e modellazione stocastica. L'attività sul controllo di processo è rivolta allo sviluppo di sistemi di monitoraggio sia strutturati (EFK e GO) che non strutturati (Reti Neurali Artificiali, RNA), modelli ridotti (RNA) per applicazioni di controllo avanzato e previsione e sviluppo di modelli ridotti sia basati su principi primi che ibridi.