



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di un modello dettagliato dell'impianto di cattura postcombustione della CO₂ utilizzando Custom Modeler dell'Aspen

C. Madeddu, R. Mei, M. Errico, R. Baratti

SVILUPPO DI UN MODELLO DETTAGLIATO DELL'IMPIANTO DI CATTURA POSTCOMBUSTIONE DELLA CO₂ UTILIZZANDO CUSTOM MODELER DELL'ASPEN

C. Madeddu, R. Mei, M. Errico, R. Baratti

Università di Cagliari, Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali

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 da combustibili fossili

Obiettivo: Studi sull'utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂

Responsabile del Progetto: ing. Stefano Giammartini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo di un modello dettagliato dell'impianto di cattura postcombustione della CO₂ utilizzando Custom Modeler dell'ASPEN"

Responsabile scientifico ENEA: ing. Paolo Deiana

Responsabile scientifico Sotacarbo: ing. Enrico Maggio

"Claudio Madeddu, dottorando del corso di Dottorato in Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Cagliari, a.a. 2014/2015 - XXX ciclo, ringrazia la RAS per la borsa di studio finanziata con le risorse del P.O.R. SARDEGNA F.S.E. 2007-2013 - Obiettivo competitività regionale e occupazione, Asse IV Capitale umano, Linea di Attività I.3.1 "Finanziamento di corsi di dottorato finalizzati alla formazione di capitale umano altamente specializzato, in particolare per i settori dell'ICT, delle nanotecnologie e delle biotecnologie, dell'energia e dello sviluppo sostenibile, dell'agroalimentare e dei materiali tradizionali".

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	7
2.1.1 <i>Termodinamica</i>	8
2.1.2 <i>Chimica del sistema MEA-CO₂-H₂O</i>	8
2.1.3 <i>Cinetica delle reazioni</i>	9
2.2 ANALISI DEL NUMERO DI PECLET	10
2.3 SIMULAZIONI DI STAZIONARIO CON ASPEN PLUS®	13
2.4 MODELLO MATEMATICO DELL'ASSORBITORE E DELLO STRIPPER	14
2.4.1 <i>Modello della colonna di assorbimento</i>	15
2.4.2 <i>Equazioni del trasferimento materiale</i>	18
2.4.3 <i>Equazioni del trasferimento di calore</i>	19
2.4.4 <i>Hold-up per la colonna con riempimento random</i>	19
2.4.5 <i>Bilanci Normalizzati</i>	20
2.4.6 <i>Reazioni di equilibrio ed equazioni di congruenza</i>	21
2.4.7 <i>Modello della Colonna di Stripping</i>	21
3 CONCLUSIONI	23
4 APPENDICE.....	24
4.1 MODELLO IN ACM.....	24
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	35
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	37
7 NOMENCLATURA.....	38
8 CURRICULA SCIENTIFICI	40

Sommario

Nel quarto anno di attività del progetto, riguardante la modellazione 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), è stata focalizzata l'attenzione sul miglioramento dei modelli dell'assorbitore e dello stripper, sia per ciò che riguarda l'analisi del numero dei segmenti da utilizzare per la discretizzazione, sia per quanto concerne la modellazione matematica dei due processi. In particolare, è stato esaminato nuovamente il modello su Aspen Plus®, in quanto i profili di temperatura precedenti presentavano alcune problematiche di congruenza fisica con i flussi all'interfase ottenuti.

Al fine di selezionare un adeguato numero di segmenti per la discretizzazione del dominio spaziale del modello (ovverosia l'altezza della colonna), è stata preliminarmente condotta un'analisi del numero di Peclet. Questo parametro adimensionale, definito come il rapporto tra la velocità di trasporto per convezione e la velocità di trasporto per diffusione/dispersione assiale, fornisce delle importanti indicazioni riguardanti il numero di segmenti da adottare. In particolare, a un valore elevato del numero di Peclet corrisponde un comportamento della colonna simile a quello di un reattore *PFR* puro, e pertanto sarà necessario un elevato numero di segmenti per la corretta descrizione dei profili di concentrazione e temperatura all'interno della apparecchiatura. Viceversa nel caso di bassi valori del gruppo adimensionale, sarà necessario prendere in considerazione gli effetti dovuti alla diffusione/dispersione assiale e, pertanto, non sarà necessario considerare un alto numero di segmenti.

Alla luce dei risultati ottenuti è possibile affermare che sarà necessario utilizzare un numero di segmenti consistente per la corretta descrizione del sistema.

Successivamente sono state fatte nuovamente le simulazioni degli impianti sempre utilizzando il modello RadFrac™ in modalità RateBased, presente in Aspen Plus®, dopo aver preliminarmente studiato e corretto il valore del rapporto di loading (rapporto MEACOO⁻/MEA) per quanto riguarda la corrente liquida in ingresso all'assorbitore.

Le nuove simulazioni effettuate hanno portato a un notevole miglioramento dei profili sia termici che di composizione ottenuti, che risultano congruenti con la fisica del processo.

Una volta terminata questa analisi, è stato sviluppato un nuovo modello matematico dinamico sia per l'assorbitore che per lo stripper.

La principale differenza rispetto alla precedente modellazione si presenta nel passaggio da una fluidodinamica di tipo *PFR* a una fluidodinamica di tipo *CSTR*. In questo modo si ottiene una rappresentazione dei processi simile a quella delle colonne di distillazione a stadi. Da un punto di vista puramente matematico ciò significa passare da un sistema di *PDE* a un sistema di *ODE*. Globalmente le due colonne vengono quindi modellate come una serie di *n-CSTR* che, come noto, per un *n* sufficientemente grande, tende a un reattore *PFR*.

A causa dei problemi riscontrati con Aspen Custom Modeler® non è stato possibile ottenere, per ora, modelli funzionanti delle due apparecchiature, anche coinvolgendo la Aspen, e per questa motivo si sta valutando una soluzione alternativa. Detta soluzione prevede che i due modelli, in linguaggio *Fortran*, siano risolti utilizzando librerie di pubblico dominio, per poi "linkarli" all'ambiente Aspen una volta risolti.

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. Risulta pertanto necessario tenere in considerazione tali fenomeni in modo rigoroso al fine di arrivare ad una più corretta modellazione dell'apparecchiatura. 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 CO_2 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.

Tipicamente, per i processi in esame, le apparecchiature considerate sono delle colonne impaccate. Queste sono caratterizzate, come parametro di dimensionamento, dall'altezza del riempimento. Da un punto di vista della modellazione, tale altezza viene divisa in un certo numero di volumi di controllo, ai quali ci riferiremo col nome di segmenti. La determinazione di tale numero risulta essere un punto cruciale per l'ottenimento di un modello accurato del processo. È necessario precisare che il numero di segmenti non coincide con il numero di stadi teorici dei modelli *rate-based*. Una volta che l'altezza del riempimento è definita, il numero di segmenti utilizzati nelle simulazioni influenza in maniera determinante la correttezza dei profili di temperatura e di concentrazione e non ha alcun effetto sulla separazione.

Da una approfondita analisi dei lavori presenti in letteratura [2] focalizzati sulla modellazione del sistema di rimozione della CO_2 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 Modeler®. In questo modo, sarà possibile descrivere, in modo rigoroso, il comportamento dinamico del sistema di cattura della CO_2 .

Di seguito verranno descritte le unità di assorbimento e strippaggio 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.

In letteratura viene spesso fatta confusione, nelle simulazioni relative all'ottimizzazione energetica, nel significato del rapporto tra la CO_2 e la MEA presenti nella corrente liquida in ingresso all'assorbitore. È stato infatti rilevato che tale rapporto dovrebbe essere espresso in funzione della quantità di ione carbamato (MEACOO^-) sulla quantità di MEA piuttosto che della quantità di CO_2 , in quanto la bontà della rigenerazione del solvente dovrebbe essere misurata sulla base della quantità di MEACOO^- che si ritrova presente nella corrente in uscita dal fondo dello stripper.

Con riferimento ai valori ottimi riportati in [7] e [8], il rapporto $\text{MEACOO}^-/\text{MEA}$ in ingresso all'assorbitore è stato preso pari a 0.28.

Le nuove caratteristiche tecniche relative all'assorbitore sono riportate in Tabella 2.1.

Tabella 2.1: Caratteristiche dell'Assorbitore

	Valori	Unità di misura
<i>Loading solvente rigenerato</i>	0.28	<i>Moli MEACOO^- / Moli MEA</i>
<i>Portata fumi in ingresso</i>	90.0	<i>kg/s</i>
<i>Portata di solvente</i>	381.05	<i>kg/s</i>
<i>Diametro</i>	8.10	<i>m</i>
<i>Altezza</i>	20	<i>m</i>
<i>Tipo di riempimento: SELLE BERL NORTON (50 mm)</i>		

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. Anche in questo caso, in seguito alla modifica del loading del solvente rigenerato in ingresso all'assorbitore, è stato aggiornato il loading del solvente ricco in ingresso allo stripper.

Tabella 2.2: Caratteristiche dello Stripper

	Valori	Unità di misura
<i>Loading solvente ricco</i>	0.53	<i>Moli MEACOO^- / Moli MEA</i>
<i>Carico termico al ribollitore</i>	72.56	<i>MW</i>
<i>Diametro</i>	5.8	<i>m</i>
<i>Altezza</i>	6.0	<i>m</i>
<i>Tipo di riempimento: SELLE BERL NORTON (50 mm)</i>		

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 [9,10,11,12]. Per quanto riguarda invece la fase gassosa, è stato utilizzato il modello di Redlich-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 (G^E) 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 [13,14] 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 ($G^{E,lc}$) è costituito dalle forze locali, a corto raggio tra le molecole e gli ioni, il secondo ($G^{E,pdh}$) rappresenta le forze elettrostatiche tra gli ioni a lungo raggio.

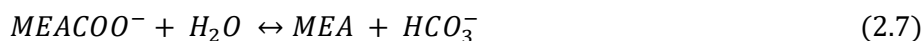
$$G^E = G^{E,lc} + G^{E,pdh} \quad (2.2)$$

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, derivano dal modello di equilibrio ricavato da Austgen [15]. La costante di equilibrio presenta una dipendenza dalla temperatura descritta dalla seguente espressione:

$$\ln(K_{eq,k}) = A_k + \frac{B_k}{T^L} + C_k \ln(T^L) + D_k T^L \quad (2.8)$$

Dove il pedice k contrassegna la reazione e la temperatura del liquido T^L è espressa in Kelvin. I valori delle costanti A, B, C e D sono stati aggiornati secondo i risultati riportati in Liu et al. [16] e riportati in Tabella 2.3.

Tabella 2.3: Costanti per la determinazione della K_{eq} in funzione della temperatura

Reazione	A	B	C	D
2.3	132.899	-13445.9	-22.4773	0
2.4	231.465	-12092.1	-36.7816	0
2.5	216.049	-12431.7	-35.4819	0
2.6	0.7996	-8094.81	0	-0.007484
2.7	1.282562	-3456.179	0	0

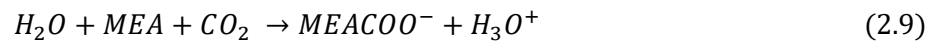
La dipendenza dalla temperatura della (2.8) è la stessa utilizzata per il calcolo della costante di Henry. I parametri relativi alla CO_2 in soluzioni di H_2O e MEA pure, Liu et al. [16], sono riportati di seguito in Tabella 2.4.

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

[Pa]	A	B	C	D
H_{E,CO_2-H_2O}	170.7126	-8477.711	-21.95743	0.005780748
H_{E,CO_2-MEA}	89.452	-2934.6	-11.592	0.01644

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:

$$r_{f,k} = k_{f0,k} \cdot e^{\left(\frac{E_{af,k}}{R_g T^L}\right)} \prod_{i=1}^{N_C} C_i^{L_{vi,k}} \quad (2.11)$$

Dove il pedice k rappresenta la k -esima reazione, k_0 è il fattore pre-esponenziale, E_a è l'energia di attivazione, T^L è la temperatura del liquido, R_g è la costante dei gas, C^L la concentrazione dell' i -esimo

reagente in fase liquida e ν il relativo coefficiente stechiometrico. La costante di equilibrio ha invece la seguente forma:

$$K_{eq,k} = K_{eq,0_k} \cdot e^{\left(\frac{A_k}{T^L}\right)} \quad (2.12)$$

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	
	$k_{f0} \left[\frac{m^3}{kmol \cdot s} \right]$	$E_a \left[\frac{kcal}{kmol} \right]$	$K_{eq,0}$	$A [K]$
(2.9)	1.17×10^6	1797.1	6×10^{-9}	2856
(2.10)	4.32×10^{13}	13249	0.084	6177

A differenza dai precedenti report si è deciso, ai fini di avere un riferimento in letteratura, di mantenere invariati i valori relativi all'articolo sopracitato.

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	
	$k_{r0} \left[\frac{m^3}{kmol \cdot s} \right]$	$E_a \left[\frac{kcal}{kmol} \right]$
(2.9)	1.95×10^{14}	7476.98
(2.10)	5.14×10^{14}	25539.67

2.2 Analisi del numero di Peclet

Al fine di selezionare un adeguato numero di segmenti per la discretizzazione del dominio spaziale del modello (ovverosia l'altezza della colonna), è stata preliminarmente condotta un'analisi del numero di Peclet. Questo parametro adimensionale, definito come il rapporto tra la velocità di trasporto per convezione e la velocità di trasporto per diffusione/dispersione assiale, fornisce delle importanti indicazioni riguardanti il numero di segmenti da adottare. Al fine di selezionare un adeguato numero di segmenti per la discretizzazione del dominio spaziale del modello (ovverosia l'altezza della colonna), è stata preliminarmente condotta un'analisi del numero di Peclet. Questo parametro adimensionale, definito come il rapporto tra la velocità di trasporto per convezione e la velocità di trasporto per diffusione/dispersione assiale, fornisce delle importanti indicazioni riguardanti il numero di segmenti da adottare. In particolare, a un valore elevato del numero di Peclet corrisponde un comportamento della colonna simile a quello di un reattore PFR puro, e pertanto sarà necessario un elevato numero di segmenti per la corretta descrizione dei profili di concentrazione e temperatura all'interno della apparecchiatura. Viceversa nel caso di bassi valori del gruppo adimensionale, sarà necessario prendere in considerazione gli effetti dovuti alla diffusione/dispersione assiale e, pertanto, non sarà necessario un numero considerevole di segmenti.

Per quanto riguarda il modello in esame, sono stati considerati due diversi numeri di Peclet: il primo relativo allo scambio di materia (Pe_M) e il secondo relativo allo scambio di energia (Pe_T), calcolati in entrambi i casi per la fase liquida (Eq. 2.13-15) e per la fase gassosa (Eq. 2.14-2.16). Ulteriormente, i valori del gruppo adimensionale sono stati ricavati con riferimento all'altezza della colonna (H) e al diametro del riempimento (d_p) come lunghezza caratteristica. Questa scelta è dovuta al fatto che nel primo caso si hanno informazioni sul comportamento globale della colonna, mentre nel secondo caso si considera l'effetto della diffusione/dispersione assiale a livello locale, nell'intorno del riempimento.

$$Pe_{M,i,H}^L = \frac{L H}{\epsilon h^L S C^L D_{i,mix}^L}, \quad Pe_{M,i,d_p}^L = \frac{L d_p}{\epsilon h^L S C^L D_{i,mix}^L} \quad (2.13)$$

$$Pe_{M,i,H}^G = \frac{G H}{\epsilon h^G S C^G D_{i,mix}^G}, \quad Pe_{M,i,d_p}^G = \frac{G d_p}{\epsilon h^G S C^G D_{i,mix}^G} \quad (2.14)$$

$$Pe_{T,H}^L = \frac{\bar{c}_p^L L H}{\epsilon h^L S k_T^L}, \quad Pe_{T,d_p}^L = \frac{\bar{c}_p^L L d_p}{\epsilon h^L S k_T^L} \quad (2.15)$$

$$Pe_{T,H}^G = \frac{\bar{c}_p^G G H}{\epsilon h^G S k_T^G}, \quad Pe_{T,d_p}^G = \frac{\bar{c}_p^G G d_p}{\epsilon h^G S k_T^G} \quad (2.16)$$

L'espressione del numero di Peclet è ottenuta dall'adimensionalizzazione dei bilanci di materia ed energia. Di conseguenza è necessario selezionare delle appropriate condizioni di riferimento per il calcolo. Nel nostro caso queste coincidono con le condizioni di alimentazione. In questo modo è possibile procedere al calcolo del numero di Peclet in maniera del tutto indipendente dalle simulazioni.

Con riferimento all'assorbitore nelle Tabelle 2.7-8 vengono riportati i valori del numero adimensionale per quanto riguarda lo scambio di materia per la fase liquida e la fase vapore rispettivamente; di seguito, in Tabella 2.9 vengono poi riportati i valori per quanto concerne lo scambio di energia.

Tabella 2.7: numero di Peclet per il trasporto di materia in fase liquida (assorbitore)

Componente	$Pe_{M,i}^L$	
	$H [10^9]$	$d_p [10^6]$
CO_2	3.09	7.84
CO_3^{--}	5.99	15.2
H_2O	26.7	67.9
H_3O^+	0.59	1.51
HCO_3^-	3.81	9.67
MEA	3.86	9.81
MEA^+	4.15	10.5
$MEACOO^-$	4.15	10.5
OH^-	1.05	2.66

Tabella 2.8: numero di Peclet per il trasporto di materia in fase gassosa (assorbitore)

Componente	$Pe_{M,i}^G$	
	$H [10^6]$	$d_p [10^3]$
Ar	1.95	4.95

CO_2	2.33	5.93
H_2O	1.72	4.36
MEA	3.85	9.78
N_2	2.06	5.22
O_2	1.86	4.73

Tabella 2.9: numero di Peclet per il trasporto di energia nelle due fasi (assorbitore)

Pe_T^L		Pe_T^G	
$H[10^7]$	$d_p [10^5]$	$H[10^6]$	$d_p [10^3]$
4.41	1.12	2.11	5.36

Con riferimento allo stripper, nelle Tabella 2.10 vengono riportati i valori del numero adimensionale l'assorbitore per quanto riguarda lo scambio di materia per la fase liquida, in quanto essa è l'unica alimentazione; di seguito, in Tabella 2.11 vengono poi riportati i valori per quanto concerne lo scambio di energia.

Tabella 2.10: numero di Peclet per il trasporto di materia in fase liquida (stripper)

Componente	$Pe_{M,i}^L$	
	$H[10^8]$	$d_p [10^6]$
CO_2	2.9	2.46
CO_3^{--}	20.6	17.4
H_2O	4.11	3.48
H_3O^+	2.04	1.73
HCO_3^-	13.1	11.1
MEA	4.01	3.39
MEA^+	14.3	12.1
$MEACOO^-$	14.3	12.1
OH^-	3.06	3.05

Tabella 2.11: numero di Peclet per il trasporto di energia (stripper)

Pe_T^L	
$H[10^7]$	$d_p [10^5]$
1.9	1.61

Alla luce dei risultati ottenuti è pertanto possibile affermare che sarà necessario utilizzare un numero di segmenti consistente per la corretta descrizione del sistema. I valori del numero di Peclet indicano infatti un comportamento delle colonne simile a quello di un reattore PFR puro (con dispersione assiale praticamente nulla), e possibile affermare che sarà necessario utilizzare un numero di segmenti consistente

per la corretta descrizione del sistema. Questo risultato verrà ulteriormente avvalorato dai profili mostrati nel seguito.

2.3 Simulazioni di stazionario con Aspen Plus®

Sulla base dei dati cinetici e termodinamici discussi, sono stati ottenuti i profili di temperatura e composizione delle colonne di assorbimento e stripping al variare del numero di segmenti, mantenendo costanti i parametri ottimi definiti nelle sezioni precedenti. Le simulazioni sono state effettuate in ambiente Aspen Plus® utilizzando il modello RadFrac™ nella modalità RateBased.

Con riferimento all'assorbitore, in Figura 2.1-2 si riportano il profilo di composizione della CO₂ e dell'H₂O in fase vapore, mentre in Figura 2.3.a-b si riportano i profili termici per le due fasi.

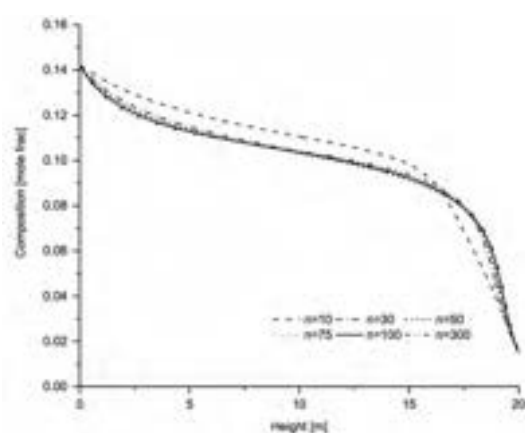


Figura 2.1: profilo della CO₂ nell'assorbitore al variare del numero di segmenti in fase vapore

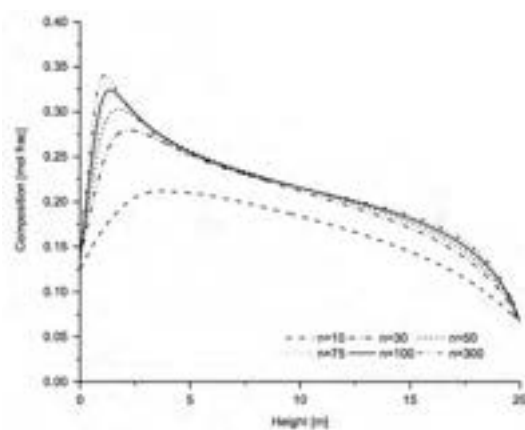


Figura 2.2: profilo dell'H₂O nell'assorbitore al variare del numero di segmenti in fase vapore

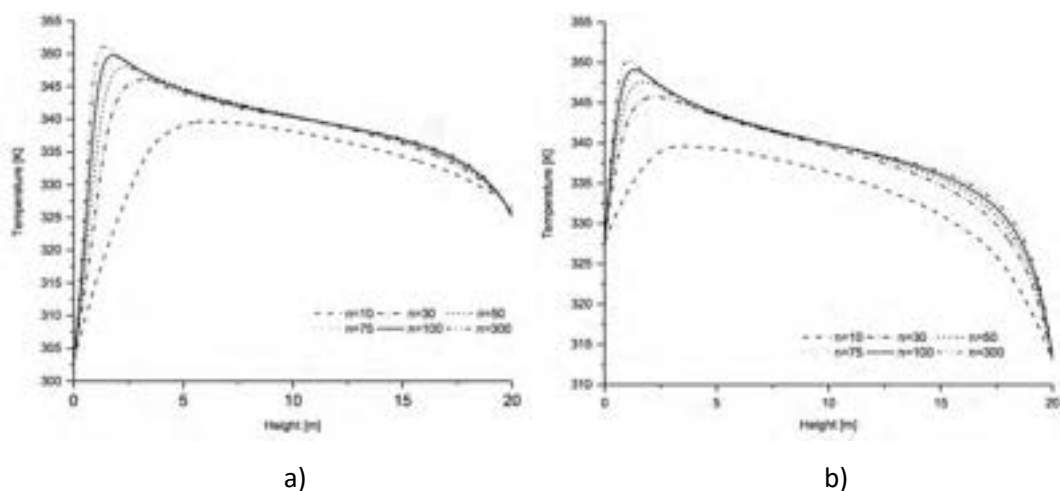


Figura 2.3: profilo termico nell'assorbitore al variare del numero di segmenti: a) liquido; b) vapore

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.

Ciò che appare più evidente è la notevole differenza nella qualità dei profili passando da 10 a 300 segmenti. Il profilo corrispondente a 10 segmenti è totalmente diverso rispetto ai profili ottenuti con un numero maggiore di segmenti. In particolare, dopo 30 segmenti è possibile notare un andamento concordante dei profili dopo un'altezza di riempimento di circa 5 m.

Le maggiori differenze sono presenti nella prima parte della colonna. Questo fatto può essere spiegato dal fatto che le velocità di reazione (e di conseguenza la generazione di calore di reazione e l'evaporazione dell'acqua) sono maggiori in prossimità dell'entrata dell'assorbitore, dove la concentrazione di CO_2 è più alta e sono quindi presenti i gradienti più elevati.

Un'analisi del tutto analoga può essere effettuata anche per lo stripper. In questo caso, per avere un'idea della differenza di temperatura che si ottiene su ogni profilo calcolato sono stati riportati, in Tabella 2.12, i ΔT massimi riscontrati per ciascuna simulazione rispetto ad un caso di riferimento, oltre il quale l'aumento del numero di segmenti incide minimamente sulla stima del profilo. In questo lavoro il profilo di riferimento scelto è quello corrispondente a 160 segmenti.

Tabella 2.12: Rappresentazione del ΔT massimo calcolato nello stripper tra le varie simulazioni e quella relativa a 160 stadi

Stadi	10	20	40	60	80	100	120	140
ΔT_{Max}	7.53	4.65	2.29	1.32	0.81	0.49	0.27	0.12

Come si può notare, all'aumentare del numero di segmenti la differenza massima di temperatura si riduce significativamente. Questo dà un'ulteriore conferma della necessità di utilizzare un adeguato numero di segmenti per la discretizzazione del dominio spaziale.

2.4 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.

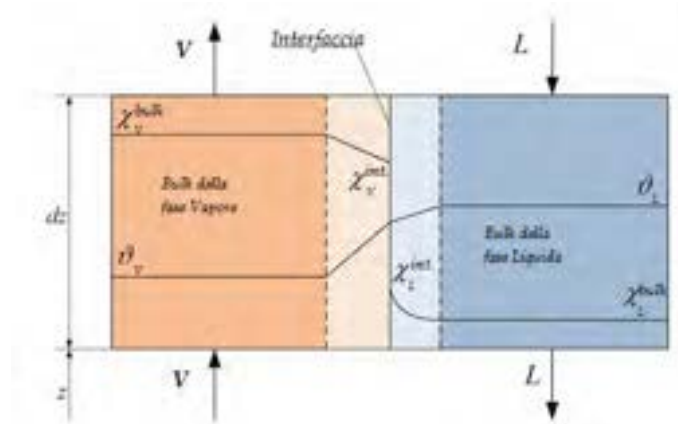


Figura 2.4: Rappresentazione di un generico stadio della colonna.

Nella notazione utilizzata, al fondo della colonna corrisponde l'altezza "zero". La forma generale di ciascuna equazione di bilancio è rappresentata dalla (2.17):

$$ACC = ENTR - USC \mp SCAMB + GEN \quad (2.17)$$

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

- Modello plug-flow per la descrizione della fluidodinamica 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 , N_2 , O_2) mentre, per quanto riguarda la fase gassosa, nello stripper sono stati considerati solamente i componenti volatili (CO_2 , MEA , H_2O) e nell'assorbitore le specie volatili e gli inerti.

La principale differenza rispetto alla precedente modellazione si presenta nel passaggio da una fluidodinamica di tipo PFR a una fluidodinamica di tipo CSTR per la descrizione dei singoli segmenti. Si assume pertanto che in ogni segmento si abbiano la stessa concentrazione e la stessa temperatura in ogni punto. In questo modo si ottiene una rappresentazione dei processi simile a quella delle colonne di distillazione a stadi. Da un punto di vista puramente matematico ciò significa passare da un sistema di PDE a un sistema di ODE. Globalmente le due colonne vengono quindi modellate come una serie di n -CSTR che, come noto, per un n sufficientemente grande, tende a un reattore PFR. Tale scelta è stata fatta per ovviare alle difficoltà incontrate nel risolvere il modello proposto lo scorso anno e per cercare di rendere più robusta la sua soluzione. Basti pensare che modificando la cinetiche di reazione, si veda la sottosezione 2.1.3, è stato impossibile ottenere la convergenza del modello.

2.4.1 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.

Per quanto riguarda i bilanci di materia, in fase liquida vengono considerati solamente CO₂, H₂O e MEA come componenti; in fase vapore vengono considerati Ar, CO₂, H₂O, MEA e O₂. Nelle sezioni successive verrà spiegato come si è tenuto degli elettroliti in fase liquida e dell'azoto in fase vapore.

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 (2.17) il bilancio globale per la fase liquida può essere scritto nel seguente modo:

Fase liquida – Generico segmento j -esimo

$$V_j^L \frac{d\rho_j^L}{dt} = L_{j+1} MW_{j+1}^L - L_j MW_j^L + \sum_{i=1}^{N_C} (N_{i,j}^L MW_i) \quad (2.18)$$

Fase liquida – Segmento di testa ($j=N$)

$$V_N^L \frac{d\rho_N^L}{dt} = L_{IN} MW_{IN}^L - L_N MW_N^L + \sum_{i=1}^{N_C} (N_{i,N}^L MW_i) \quad (2.19)$$

Mentre per quanto riguarda la fase vapore si ha:

Fase vapore – Generico segmento j -esimo

$$V_j^G \frac{d\rho_j^G}{dt} = G_{j-1} MW_{j-1}^G - G_j MW_j^G - \sum_{i=1}^{N_C} (N_{i,j}^G MW_i) \quad (2.20)$$

Fase vapore – Segmento di fondo ($j=1$)

$$V_1^G \frac{d\rho_1^G}{dt} = G_{IN} MW_{IN}^G - G_1 MW_1^G - \sum_{i=1}^{N_C} (N_{i,1}^G MW_i) \quad (2.21)$$

Dove L e G rappresentano rispettivamente la portata molare di liquido e di vapore, ρ indica la densità massica della miscela, V è il volume di controllo, MW_i è il peso molecolare dell' i -esimo componente e N_i le relative moli trasferite attraverso le fasi. Il pedice IN denota le grandezze di alimentazione.

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 un'ulteriore termine che rappresenta le reazioni che continuano a evolvere in fase bulk. Detti bilanci sono riportati di seguito:

Fase liquida – Generico segmento j -esimo

$$V_j^L C_j^L \frac{dx_{i,j}}{dt} = L_{j+1} x_{i,j+1} - L_j x_{i,j} + N_{i,j}^L + R_{i,j} \quad (2.22)$$

Fase liquida – Segmento di testa ($j=N$)

$$V_N^L C_N^L \frac{dx_{i,N}}{dt} = L_{IN} x_{i,IN} - L_N x_{i,N} + N_{i,N}^L + R_{i,N} \quad (2.23)$$

Fase vapore – Generico segmento j -esimo

$$V_j^G C_j^G \frac{dy_{i,j}}{dt} = G_{j-1} y_{i,j-1} - G_j y_{i,j} - N_{i,j}^G \quad (2.24)$$

Fase vapore – Segmento di fondo ($j=1$)

$$V_1^G C_1^G \frac{dy_{i,1}}{dt} = G_{IN} y_{i,1} - G_1 y_{i,1} - N_{i,1}^G \quad (2.25)$$

Dove x_i e y_i indicano rispettivamente la composizione in fase liquida e in fase vapore dell' i -esimo componente, R il relativo termine di reazione nel bulk e C 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.

Fase liquida – Generico segmento j -esimo

$$V_j^L C_j^L \bar{c}_p^L \frac{dT_j^L}{dt} = L_{j+1} \bar{c}_p^L (T_{j+1}^L - T_0) - L_j \bar{c}_p^L (T_j^L - T_0) - a_w S dz h_{L/G,j} (T_j^L - T_j^G) + \sum_{i=1}^{N_C} (\Delta H_V)_{i,j} N_{i,j}^L - \sum_{k=1}^{N_R} (\Delta H_R)_{k,j} R_{k,j} \quad (2.26)$$

Fase liquida – Segmento di testa ($j=N$)

$$V_N^L C_N^L \bar{c}_p^L \frac{dT_N^L}{dt} = L_{IN} \bar{c}_p^L (T_{IN}^L - T_0) - L_N \bar{c}_p^L (T_N^L - T_0) - a_w S dz h_{L/G,N} (T_N^L - T_N^G) + \sum_{i=1}^{N_C} (\Delta H_V)_{i,N} N_{i,N}^L - \sum_{k=1}^{N_R} (\Delta H_R)_{k,N} R_{k,j} \quad (2.27)$$

Fase vapore – Generico segmento j -esimo

$$V_j^G C_j^G \bar{c}_p^G \frac{dT_j^G}{dt} = G_{j-1} \bar{c}_p^G (T_{j+1}^G - T_0) - G_j \bar{c}_p^G (T_j^G - T_0) + a_w S dz h_{L/G,j} (T_j^L - T_j^G) - \sum_{i=1}^{N_C} (\Delta H_V)_{i,j} N_{i,j}^G \quad (2.28)$$

Fase vapore – Segmento di fondo ($j=1$)

$$V_1^G C_1^G \bar{c}_p^G \frac{dT_1^G}{dt} = G_{IN} \bar{c}_p^G (T_{IN}^G - T_0) - G_1 \bar{c}_p^G (T_1^G - T_0) + a_w S dz h_{L/G,1} (T_1^L - T_1^G) - \sum_{i=1}^{N_C} (\Delta H_V)_{i,1} N_{i,1}^G \quad (2.29)$$

Dove T^L e T^G sono rispettivamente la temperatura della fase liquida e della fase vapore, T_0 è la temperatura dello stato di riferimento pari a 25°C e $\bar{c}_p$ il calore specifico medio; $(\Delta H_R)_k$ è l'entalpia relativa alla k -esima reazione, $(\Delta H_V)_i$ è l'entalpia di vaporizzazione dell' i -esimo componente, $h_{L/G}$ è il coefficiente di scambio termico tra le fasi.

Nelle sezioni seguenti verranno presentate le correlazioni utilizzate per ricavare i diversi termini presenti nei bilanci.

2.4.2 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 [17]. 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, $k_{m,i}^L$, e in fase vapore, $k_{m,i}^G$. La superficie bagnata per unità di volume del riempimento è calcolato con la correlazione seguente:

$$\frac{a_w}{a_{dry}} = 1 - \exp \left[-1.45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma^L} \right)^{0.75} \left(\frac{L_s}{a_{dry} \mu^L} \right)^{0.1} \left(\frac{L_s^2 a_{dry}}{\rho^L g} \right)^{-0.05} \left(\frac{L_s^2}{\rho^L \sigma^L a_{dry}} \right)^{0.2} \right] \quad (2.30)$$

dove a_{dry} 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:

$$k_{m,i}^L \left(\frac{\rho^L}{\mu^L g} \right)^{1/3} = 0.0051 \left(\frac{L_s}{a_w \mu^L} \right)^{2/3} \left(\frac{\mu^L}{\rho^L \mathcal{D}_{i,mix}^L} \right)^{-1/2} (a_{dry} d_p)^{0.4} \quad (2.31)$$

dove $\mathcal{D}_{i,mix}^L$ 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:

$$\frac{k_{m,i}^G}{a_{dry} \mathcal{D}_{i,mix}^G} = K_5 \left(\frac{G_s}{a_{dry} \mu^G} \right)^{0.7} \left(\frac{\mu^G}{\rho^G \mathcal{D}_{i,mix}^G} \right)^{1/3} (a_{dry} d_p)^{-2} \quad (2.32)$$

dove R è la costante universale dei gas, G_s il flusso massico di vapore, μ^G e ρ^G sono rispettivamente la viscosità e la densità in fase vapore ed infine $\mathcal{D}_{i,mix}^G$ 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 (2.33a-b) per la fase liquida e la fase vapore, la loro eguaglianza (2.34) e gli equilibri di fase (2.26a-b) come riportato di seguito.

$$N_i^L = a_w S dz E k_{m,i}^L C^L (x_i^* - x_i) \quad (2.33a)$$

$$N_i^G = a_w S dz k_{m,i}^G (P_i - P_i^*) \quad (2.33b)$$

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 è riportata nell'equazione (2.33c).

$$E = \frac{\sqrt{(k_{1,f} C_{MEA}^L + k_{2,f} C_{OH^-}^L) \mathcal{D}_{CO_2,mix}^L}}{k_{m,CO_2}^L} \quad (2.33c)$$

$$N_i^L = N_i^G \quad (2.34)$$

L'equilibrio tra le fasi, per l'H₂O e per la MEA, può essere espresso dalla (2.35a):

$$P_i^* = P_{S,i} \cdot x_i^* \cdot \gamma_i \quad (2.35a)$$

dove $P_{S,i}$ è la tensione di vapore del componente e γ_i il suo coefficiente di attività.

Poiché la CO₂ alle temperature operative, si trova in condizioni supercritiche non è possibile utilizzare la (2.35a). Infatti l'equilibrio di fase per la CO₂ deve essere espresso in dipendenza della sua costante di Henry come riporta la (2.35b):

$$P_{CO_2}^* = H_{E,CO_2} \cdot x_{CO_2}^* \cdot \gamma_i \quad (2.35b)$$

2.4.3 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 [18] per calcolare i relativi coefficienti di trasferimento termico, riportate di seguito.

$$Le_i^G = \frac{k_T^G}{C^G \bar{c}_p^G \mathcal{D}_{i,mix}^G} \quad (2.36a)$$

$$Le_i^L = \frac{k_T^L}{C^L \bar{c}_p^L \mathcal{D}_{i,mix}^L} \quad (2.36b)$$

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 equazioni (2.36a) e (2.36b).

$$\frac{h_i^G}{k_{m,i}^G} = C^G \bar{c}_p^G Le_i^{G^{2/3}} \quad (2.37a)$$

$$\frac{h_i^L}{k_{m,i}^L} = C^L \bar{c}_p^L Le_i^{L^{2/3}} \quad (2.37b)$$

I coefficienti di trasferimento termico relativo a ciascuna fase sono stati calcolati con una media pesata dalle rispettive composizioni (2.38) ed infine il coefficiente di scambio globale è stato ricavato come somma di due resistenze in serie (2.39).

$$h_s^{fase} = \sum_{i=1}^{NC} z_i \cdot h_i^{fase} \quad (2.38)$$

$$h_{L/G} = \frac{1}{\frac{1}{h_s^L} + \frac{1}{h_s^G}} \quad (2.39)$$

2.4.4 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 le portate.
- hold-up statico: è il liquido che continua ad aderire al riempimento anche dopo che sono stati fermati le portate.

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 [19] riportata di seguito:

$$h^L = \left(12 \frac{\mu^L}{g \rho^L} u^L a_{dry}^2 \right)^{1/3} \left(\frac{a_w}{a_{dry}} \right)^{2/3} \quad (2.40)$$

Dove u^L è la velocità del liquido attraverso la colonna vuota.

Una volta valutato l'hold-up di liquido è immediato calcolare l'hold-up di vapore, h^G , essendo esso il suo complemento a 1.

Noti i due hold-up, è possibile valutare i volumi di liquido e vapore (ossia i volumi di controllo) in ogni segmento:

$$V^L = \epsilon h^L S dz \quad (2.41a)$$

$$V^G = \epsilon h^G S dz \quad (2.41b)$$

dove ϵ è il grado di vuoto e dz è l'altezza di un segmento.

2.4.5 Bilanci Normalizzati

Successivamente alla scrittura dei bilanci dimensionali, avendo a che fare con variabili con ordini di grandezza completamente differente (e.g., composizioni e temperature), si è proceduto a operare una normalizzazione del sistema. Questa procedura si rivela necessaria al fine di rendere il sistema più robusto, dovendo risolvere un sistema di equazioni algebriche fortemente non lineare per trovare lo stato stazionario.

Sono state quindi introdotte le seguenti variabili adimensionali:

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{\rho}{C_{ref} MW_{ref}} ; \chi = \frac{C}{C_{ref}} ; \tilde{L} = \frac{L}{L_{ref}} ; \tilde{G} = \frac{G}{G_{ref}} ; \tilde{MW} = \frac{MW}{MW_{ref}} ; \\ \tilde{N}^L &= \frac{N^L}{L_{ref}} ; \tilde{N}^G = \frac{N^G}{G_{ref}} ; \tilde{R} = \frac{R}{L_{ref}} ; \theta = \frac{T}{T_{ref}} \end{aligned} \quad (2.42)$$

Dove i valori di riferimento coincidono con le condizioni dell'alimentazione.

I bilanci globali normalizzati sono espressi dalle equazioni sotto riportate:

$$\tau_j^L \frac{\partial \varphi_j^L}{\partial t} = \tilde{L}_{j+1} \tilde{MW}_{j+1}^L - \tilde{L}_j \tilde{MW}_j^L + \sum_{i=1}^{N_C} (\tilde{N}_{i,j}^L \tilde{MW}_i) \quad (2.43)$$

$$\tau_j^G \frac{\partial \varphi_j^G}{\partial t} = \tilde{G}_{j-1} \tilde{MW}_{j-1}^G - \tilde{G}_j \tilde{MW}_j^G - \sum_{i=1}^{N_C} (\tilde{N}_{i,j}^G \tilde{MW}_i) \quad (2.44)$$

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

$$\tau_j^L \chi_j^L \frac{\partial x_{i,j}}{\partial t} = \tilde{L}_{j+1} x_{i,j+1} - \tilde{L}_j x_{i,j} + \tilde{N}_{i,j}^L + \tilde{R}_{i,j} \quad (2.45)$$

$$\tau_j^G \chi_j^G \frac{\partial y_{i,j}}{\partial t} = \tilde{G}_{j-1} y_{i,j-1} - \tilde{G}_j y_{i,j} - \tilde{N}_{i,j}^G \quad (2.46)$$

Nei bilanci precedenti sono stati definiti i tempi caratteristici relativi a ogni segmento:

$$\tau^L = \frac{V^L C_{ref}^L}{L_{ref}} ; \tau^G = \frac{V^G C_{ref}^G}{G_{ref}} \quad (2.47)$$

Per quanto riguarda i bilanci di energia, questi possono essere riscritti nel modo seguente:

$$\tau_j^L \chi_j^L \frac{\partial \theta_j^L}{\partial t} = \tilde{L}_{j+1}(\theta_{j+1}^L - \theta_0) - \tilde{L}_j(\theta_j^L - \theta_0) - \beta_j^L(\theta_j^L - \theta_j^G) + \sum_{i=1}^{N_C} (\lambda_{i,j}^L \tilde{N}_{i,j}^L) - \sum_{k=1}^{N_R} (\delta_{k,j} \tilde{R}_{k,j}) \quad (2.48)$$

$$\tau_j^G \chi_j^G \frac{\partial \theta_j^G}{\partial t} = \tilde{G}_{j-1}(\theta_{j-1}^G - \theta_0) - \tilde{G}_j(\theta_j^G - \theta_0) + \beta_j^G(\theta_j^L - \theta_j^G) - \sum_{i=1}^{N_C} (\lambda_{i,j}^G \tilde{N}_{i,j}^G) \quad (2.49)$$

dove sono stati definiti i seguenti termini adimensionali:

$$\beta^L = \frac{a_w S dz h_{L/G}}{L_{ref} \bar{c}_p^L} ; \beta^G = \frac{a_w S dz h_{L/G}}{G_{ref} \bar{c}_p^G} ; \lambda = \frac{(\Delta H_v)}{\bar{c}_p T_{ref}} ; \delta = \frac{(\Delta H_R)}{\bar{c}_p T_{ref}} \quad (2.50)$$

2.4.6 Reazioni di equilibrio ed equazioni di congruenza

Per quanto scritto finora, il sistema risulta essere sotto specificato, in quanto non sono state scritte equazioni per il calcolo delle frazioni molari degli elettroliti in fase liquida e dell'azoto in fase vapore. Al fine di rendere il sistema "quadrato", si considerano in ogni segmento le reazioni di equilibrio, che per definizione hanno velocità di reazione netta pari a 0:

$$K_{eq_{k,j}} - \frac{\prod_{i=1}^{N_{prod}} \gamma_{i,j} x_{i,k,j}^{v_{i,k}}}{\prod_{i=1}^{N_{reag}} \gamma_{i,j} x_{i,k,j}^{v_{i,k}}} = 0 \quad (2.51)$$

in cui i pedici *prod* e *reag* si riferiscono ai prodotti e ai reagenti, rispettivamente. Inoltre il pedice *i* si riferisce al componente, il pedice *k* alla reazione di equilibrio e, infine, il pedice *j* al segmento.

Ulteriormente, si considerano per entrambe le fasi le equazioni di congruenza delle frazioni molari:

$$\sum_{i=1}^{N_C} x_{i,j} = 1 \quad (2.52a)$$

$$\sum_{i=1}^{N_C} y_{i,j} = 1 \quad (2.52b)$$

2.4.7 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.

$$\frac{\ln(P_s)}{dT} = \frac{\Delta H_v}{dT^2} \quad (2.53)$$

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 equazioni 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.

$$V_j^L \frac{d\rho_j^L}{dt} = L_{j+1} MW_{j+1}^L - L_j MW_j^L - \sum_{i=1}^{N_C} (N_{i,j}^L MW_i) \quad (2.54)$$

$$V_j^G \frac{d\rho_j^G}{dt} = G_{j-1} MW_{j-1}^G - G_j MW_j^G + \sum_{i=1}^{N_C} (N_{i,j}^G MW_i) \quad (2.55)$$

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.

$$V_j^L C_j^L \frac{dx_{i,j}}{dt} = L_{j+1} x_{i,j+1} - L_j x_{i,j} - N_{i,j}^L + R_{i,j} \quad (2.56)$$

$$V_j^G C_j^G \frac{dy_{i,j}}{dt} = G_{j-1} y_{i,j-1} - G_j y_{i,j} + N_{i,j}^G \quad (2.57)$$

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

$$V_j^L C_j^L \bar{c}_p^L \frac{dT_j^L}{dt} = L_{j+1} \bar{c}_p^L (T_{j+1}^L - T_0) - L_j \bar{c}_p^L (T_j^L - T_0) - a_w S dz h_{L/G,j} (T_j^L - T_j^G) - \sum_{i=1}^{N_C} (\Delta H_V)_{i,j} N_{i,j}^L - \sum_{k=1}^{N_R} (\Delta H_R)_{k,j} R_{k,j} \quad (2.58)$$

$$V_j^G C_j^G \bar{c}_p^G \frac{dT_j^G}{dt} = G_{j-1} \bar{c}_p^G (T_{j-1}^G - T_0) - G_j \bar{c}_p^G (T_j^G - T_0) + a_w S dz h_{L/G,j} (T_j^L - T_j^G) + \sum_{i=1}^{N_C} (\Delta H_V)_{i,j} N_{i,j}^G \quad (2.59)$$

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

2.4.8 Risultati ottenuti

L'implementazione dei nuovi bilanci di materia e di energia in Aspen Custom Modeler si è dimostrata, ancora una volta, di non facile realizzazione. Tale modello è riportato in Appendice.

Per superare i problemi, quali ad esempio il calcolo di numeri di Reynolds negativi, è stato interpellato più volte il supporto della Aspen, senza ottenere, ad ora, nessuna risposta utile a risolvere i problemi riscontrati se non il riconoscere che il problema affrontato è assai complesso e di difficile soluzione in ambiente Custom Modeler. Al fine di esaminare strade alternative sono in corso di implementazione i modelli, dell'assorbitore e dello stripper, in linguaggio Fortran utilizzando librerie matematiche di pubblico dominio, per la loro soluzione. Una volta verificata la possibilità di risolvere i modelli in questo modo e se i problemi di implementazione in Custom Modeler non saranno risolti si procederà ad utilizzare un approccio ibrido ovvero, collegando la modellazione e soluzione dell'assorbitore e dello stripper, operata all'esterno, con Aspen.

3 Conclusioni

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 annuale, avendo modificato i parametri cinetici per maggior congruenza con quelli della letteratura e le condizioni operative, si è analizzata l'influenza del numero di segmenti da utilizzare per la modellazione dell'assorbitore e dello stripper. Con l'introduzione dei nuovi parametri e condizioni, i risultati ottenuti risultano essere congruenti con i fenomeni chimico-fisici che avvengono nelle due apparecchiature. Inoltre, è stata confermata la necessità di utilizzare un numero di segmenti sufficientemente elevato, in accordo anche con l'analisi del numero di Peclet.

Nella seconda parte del progetto annuale, le equazioni di bilancio sulle due apparecchiature sono state riscritte in forma di CSTR in serie, con lo scopo di rendere la soluzione del problema più semplice e robusta. Ciò perché la semplice modifica dei parametri cinetici, delle condizioni operative e correzione di piccoli errori nel codice in Custom Modeler non ha consentito di riottenere la sua soluzione. L'implementazione dei nuovi bilanci di materia e di energia in Aspen Custom Modeler si è dimostrata, ancora una volta, di non facile realizzazione. Tale modello è riportato in Appendice.

Per superare i problemi, quali ad esempio il calcolo di numeri di Reynolds negativi, è stato interpellato più volte il supporto della Aspen, senza ottenere, ad ora, nessuna risposta utile a risolvere i problemi evidenziati se non il riconoscimento che il problema affrontato è assai complesso e di difficile soluzione in ambiente Custom Modeler. Al fine di esaminare strade alternative sono in corso di implementazione i modelli, dell'assorbitore e dello stripper, in linguaggio Fortran utilizzando librerie matematiche di pubblico dominio, per la loro soluzione. Una volta verificata la possibilità di risolvere i modelli in questo modo e se i problemi di implementazione in Custom Modeler non saranno risolti, si procederà ad utilizzare un approccio ibrido ovvero, collegando la modellazione e soluzione dell'assorbitore e dello stripper, operata all'esterno, con Aspen.

Una volta risolti i problemi di soluzione dei modelli dell'assorbitore e dello stripper, si potrà procedere alla loro implementazione nel modello completo dell'impianto CCS in ambiente Aspen Dynamics. Questo permetterà di studiare la configurazione ottimale del sistema di controllo che garantisca l'abbattimento desiderato della CO₂ al variare delle condizioni di carico all'impianto.

4 Appendice

4.1 Modello in ACM

Model ABSORBER

```
// -- GLOBAL STRUCTURES --

// Reference values
Refs as external Reference_Values ;

// Column, Packing, Physical Parameters
Params as external Column_Physical_Parameters;

// Equilibrium reactions parameters
Eq as external Equilibrium_Reactions ;

// Kinetic reactions parameters ;
Kin as external Kinetic_Reactions ;

// Henry constant
Henry as external Henry_Constant_Parameters ;

// Heat of vaporization
Vap as external Heat_Vap_Parameters ;

// -- STRING SETS & INDEXES --

// String Sets

PDEL as StringSet ({"CO2", "MEA", "H2O", "MEA+", "H3O+", "OH-", "MEACOO-", "HCO3-", "CO3--"}); // Liquid phase components
PDEG as StringSet ({"CO2", "MEA", "H2O", "AR", "O2"}); // Gas phase components (The whole numerical error is
on N2)

CMH as StringSet ({"CO2", "MEA", "H2O"}); // Main components
ELIN as StringSet (ComponentList-{"CO2", "H2O", "MEA"}); // Electrolytes & Inerts
ELECTR as StringSet ({"MEA+", "H3O+", "OH-", "MEACOO-", "HCO3-", "CO3--"}); // Electrolytes
INERTS as StringSet ({"AR", "O2", "N2"}); // Inerts
VAPS as StringSet ({"H2O", "MEA"});

// Indexes

React as IntegerSet (1:7); // Number of kinetic and equilibrium reactions
EqEqn as IntegerSet (1:5); // Number of equilibrium reactions
KinEqn as IntegerSet (1:2); // Number of kinetic reactions

// -- PARAMETERS AND VARIABLES DECLARATIONS --

/* A */

aw(1:Params.NStages) as Spec_Surface_Vol (Value: 100);

/* B */
BGL(1:Params.NStages) as RealVariable ;
BGG(1:Params.NStages) as RealVariable ;
BCL(CMH,1:Params.NStages) as RealVariable ;
BCG(PDEG,1:Params.NStages) as RealVariable ;
BEL(1:Params.NStages) as RealVariable ;
BEG(1:Params.NStages) as RealVariable ;

/* C */

CG(1:Params.NStages) as Dens_Mol ;
CL(1:Params.NStages) as Dens_Mol ;
cpG(1:Params.NStages) as Cp_Mol_Vap ;
cpL(1:Params.NStages) as Cp_Mol_Liq ;
cpGr(1:Params.NStages) as Cp_Mol_Vap ;
cpLr(1:Params.NStages) as Cp_Mol_Liq ;
ConcProd(EqEqn,1:Params.NStages) as RealVariable ;
```

```

/* D */

dz                      as Length (Params.H/Params.NStages, Fixed) ;
DG(ComponentList,[1:Params.NStages]) as Diffus_Vap ;
DL(ComponentList,[1:Params.NStages]) as Diffus_Liq ;

/* E */

E(CMH,[1:Params.NStages]) as RealVariable ;

/* F */

FrL([1:Params.NStages]) as RealVariable ;

/* G */

G([1:Params.NStages]) as Mol_Flow ;
GIN                      as Mol_Flow ;
Gs([1:Params.NStages]) as Flux_Mass ;
Gt([1:Params.NStages]) as RealVariable ;
GtIN                     as RealVariable ;

/* H */

h_G([1:Params.NStages]) as Hold_Up ;
h_L([1:Params.NStages]) as Hold_Up ;
He(CMH,[1:Params.NStages]) as Pressure (Value: 2100) ;
hGs([1:Params.NStages]) as Heat_Trans_Coeff ;
hLs([1:Params.NStages]) as Heat_Trans_Coeff ;
hGi(CMH,[1:Params.NStages]) as Heat_Trans_Coeff ;
hLi(CMH,[1:Params.NStages]) as Heat_Trans_Coeff ;
hLG([1:Params.NStages]) as Heat_Trans_Coeff ;

/* K */

Keq(EqEqn,[1:Params.NStages]) as RealVariable ;
Keq1([1:Params.NStages]) as RealVariable ;
Keq2([1:Params.NStages]) as Vol_Mol ;
kf(KinEqn,[1:Params.NStages]) as Ord_2_Kin_Const ;
kr1([1:Params.NStages]) as Ord_2_Kin_Const ;
kr2([1:Params.NStages]) as Ord_1_Kin_Const ;
kmG(CMH,[1:Params.NStages]) as Gas_Mass_Trans_Coeff ;
kmL(CMH,[1:Params.NStages]) as Liq_Mass_Trans_Coeff ;
kTG([1:Params.NStages]) as Cond_Vap ;
kTL([1:Params.NStages]) as Cond_Liq ;

/* L */

L([1:Params.NStages]) as Mol_Flow ;
LIN                      as Mol_Flow ;
Ls([1:Params.NStages]) as Flux_Mass ;
Lt([1:Params.NStages]) as RealVariable ;
LtIN                     as RealVariable ;
LeG(CMH,[1:Params.NStages]) as RealVariable ;
LeL(CMH,[1:Params.NStages]) as RealVariable ;

/* M */

MWi(ComponentList) as MolWeight ;
MWG([1:Params.NStages]) as MolWeight ;
MWL([1:Params.NStages]) as MolWeight ;
MWGIN                  as MolWeight ;
MWLIN                 as MolWeight ;
MWit(ComponentList) as RealVariable ;
MWGt([1:Params.NStages]) as RealVariable ;
MWLt([1:Params.NStages]) as RealVariable ;
MWGtIN                as MolWeight ;
MWLtIN               as MolWeight ;

/* N */

NiG(ComponentList,[1:Params.NStages]) as Interphase_Flow_Mol ;
NiL(ComponentList,[1:Params.NStages]) as Interphase_Flow_Mol ;
NiR(ComponentList,[1:Params.NStages]) as Mol_Flow (Lower: -1.E30) ;
NiLt(ComponentList,[1:Params.NStages]) as RealVariable ;
NiGt(ComponentList,[1:Params.NStages]) as RealVariable ;

```

```

/* O */

OG([1:Params.NStages]) as RealVariable ;
OL([1:Params.NStages]) as RealVariable ;
OO          as RealVariable ;
OGIN        as RealVariable ;
OLIN        as RealVariable ;

/* P */

P          as Pressure (1, Fixed) ;
Pi(CMH,[1:Params.NStages])    as Pressure ;
Pp(ComponentList,[1:Params.NStages]) as Pressure ;
Psi(ComponentList,[1:Params.NStages]) as Pressure ;
PeG(ComponentList,[1:Params.NStages]) as RealVariable ;
PeL(ComponentList,[1:Params.NStages]) as RealVariable ;
PeTG([1:Params.NStages])      as RealVariable ;
PeTL([1:Params.NStages])      as RealVariable ;
PeGr(ComponentList,[1:Params.NStages]) as RealVariable ;
PeLr(ComponentList,[1:Params.NStages]) as RealVariable ;
PeTGr([1:Params.NStages])     as RealVariable ;
PeTLr([1:Params.NStages])     as RealVariable ;

/* R */

r(KinEqn)([1:Params.NStages]) as Reaction_ ;
rf(KinEqn)([1:Params.NStages]) as Reaction_ ;
ri(ComponentList,[1:Params.NStages]) as Reaction_ ;
rit(ComponentList,[1:Params.NStages]) as RealVariable ;
rr(KinEqn)([1:Params.NStages]) as Reaction_ ;
Req(EqEqn)([1:Params.NStages]) as RealVariable ;
ReL([1:Params.NStages])      as RealVariable ;

/* S */

sumx([1:Params.NStages]) as RealVariable ;
sumy([1:Params.NStages]) as RealVariable ;

/* T */

TG([1:Params.NStages]) as Temperature ;
TL([1:Params.NStages]) as Temperature ;
TGIN          as Temperature ;
TLIN          as Temperature ;
tau_G([1:Params.NStages]) as TimeSec ;
tau_L([1:Params.NStages]) as TimeSec ;

/* U */

uL([1:Params.NStages]) as Velocity ;

/* V */

VG([1:Params.NStages]) as Volume ;
VL([1:Params.NStages]) as Volume ;

/* W */

WeL([1:Params.NStages]) as RealVariable ;

/* X */

xi(CMH,[1:Params.NStages]) as MoleFraction ;
x(ComponentList,[1:Params.NStages]) as MoleFraction ;
xx(ComponentList,[1:Params.NStages]) as MoleFraction ;
xxx(ComponentList,[1:Params.NStages]) as MoleFraction ;
xIN(ComponentList) as MoleFraction ;

/* Y */

y(ComponentList,[1:Params.NStages]) as MoleFraction ;
yy(ComponentList,[1:Params.NStages]) as MoleFraction ;
yyy(ComponentList,[1:Params.NStages]) as MoleFraction ;
yIN(ComponentList) as MoleFraction ;

/* Greek Letters */

```

```

DeltaHV(VAPS)([1:Params.NStages]) as Mol_Enth ;
DeltaHR      as Mol_Enth (Value: 82000, Spec: Fixed) ;
delta([1:Params.NStages])      as RealVariable ;

betaTG([1:Params.NStages]) as RealVariable ;
betaTL([1:Params.NStages]) as RealVariable ;

chiG([1:Params.NStages]) as RealVariable ;
chiL([1:Params.NStages]) as RealVariable ;

fiG([1:Params.NStages])      as RealVariable (Spec: RateInitial) ;
fiL([1:Params.NStages])      as RealVariable (Spec: RateInitial) ;
fug(ComponentList,[1:Params.NStages]) as Fuga_Liq ;

gammai(ComponentList,[1:Params.NStages]) as Act_Coeff_Liq ;

lambdaG(VAPS,[1:Params.NStages]) as RealVariable ;
lambdaL(VAPS)([1:Params.NStages]) as RealVariable ;

muG([1:Params.NStages]) as Visc_Vap ;
muL([1:Params.NStages]) as Visc_Liq ;

rhoG([1:Params.NStages]) as Dens_Mass_Vap ;
rhoL([1:Params.NStages]) as Dens_Mass_Liq ;

sigmaL([1:Params.NStages]) as Surf_Tens ;

// -- BOUNDARY CONDITIONS -- //

LIN:      15.792,    Fixed ;
xIN("CO2"):  4.89521E-09, Fixed ;
xIN("CO3--"): 0.000370372, Fixed ;
xIN("H2O"):  0.884002, Fixed ;
xIN("H3O+") : 1.251E-12,  Fixed ;
xIN("HCO3-"): 6.69692E-05, Fixed ;
xIN("MEA"):  0.0638763,  Fixed ;
xIN("MEA+") : 0.0262462,  Fixed ;
xIN("MEACOO-"): 0.0254274, Fixed ;
xIN("OH-"):  1.1111E-05, Fixed ;
xIN(INERTS): 0.0,      Fixed ;
TLIN:      303.1-273.15, Fixed ;

GIN:      2.999,    Fixed ;
yIN("AR"): 0.008,    Fixed ;
yIN("CO2"): 0.142,    Fixed ;
yIN("H2O"): 0.067,    Fixed ;
yIN("MEA"): 0.0,      Fixed ;
yIN("N2"): 0.745,    Fixed ;
yIN("O2"): 0.038,    Fixed ;
yIN(ELECTR): 0.0,      Fixed ;
TGIN:      313.1-273.15, Fixed ;

// -- ACM PROCEDURES -- //

For i in [1:Params.NStages] do

xx(ComponentList,i)=ABS(x(ComponentList,i)) ;
yy(ComponentList,i)=ABS(y(ComponentList,i)) ;

EndFor

For i in [1:Params.NStages] do

sumx(i)=SIGMA(xx(ComponentList,i)) ;
sumy(i)=SIGMA(yy(ComponentList,i)) ;

EndFor

For i in [1:Params.NStages] do

xxx(ComponentList,i) = xx(ComponentList,i)/sumx(i) ;
yyy(ComponentList,i) = yy(ComponentList,i)/sumy(i) ;

EndFor

```

```

Comp_Mol_W: Call(MWi(ComponentList)) = pMolWeights () ; // Component molecular weight

MWGIN = SIGMA(MWi(ComponentList) * yIN(ComponentList)) ;
MWLIN = SIGMA(MWi(ComponentList) * xIN(ComponentList)) ;

For i in [1:Params.NStages] do

Gas_Mol_Dens: Call(CG(i))          = pDens_Mol_Vap (TG(i), P, yyy(ComponentList,i)) ; // Gas molar density
Gas_Spec_Heat: Call(cpG(i))        = pcp_Mol_Vap (TG(i), P, yyy(ComponentList,i)) ; // Gas molar specific heat
Gas_Diffusiv: Call(DG(ComponentList,i)) = pDiffus_Vap (TG(i), P, yyy(ComponentList,i)) ; // Gas component diffusivity
Gas_Fug_Coeff: Call(fug(ComponentList,i)) = pFuga_Vap (TG(i), P, yyy(ComponentList,i)) ; // Component activity coefficient
Gas_Conductiv: Call(kTG(i))         = pCond_Vap (TG(i), P, yyy(ComponentList,i)) ; // Gas thermal conductivity
Gas_Visc: Call(muG(i))              = pVisc_Vap (TG(i), P, yyy(ComponentList,i)) ; // Gas dynamic viscosity
Gas_Mass_Dens: Call(rhoG(i))         = pDens_Mass_Vap (TG(i), P, yyy(ComponentList,i)) ; // Gass mass density

EndFor

For i in [1:Params.NStages] do

Liq_Mol_Dens: Call(CL(i))          = pDens_Mol_Liq (TL(i), P, xxx(ComponentList,i)) ; // Liquid molar density
Liq_Spec_Heat: Call(cpL(i))        = pcp_Mol_Liq (TL(i), P, xxx(ComponentList,i)) ; // Liquid molar specific heat
Liq_Diffusiv: Call(DL(ComponentList,i)) = pDiffus_Liq (TL(i), P, xxx(ComponentList,i)) ; // Liquid component diffusivity
Liq_Conductiv: Call(kTL(i))         = pCond_Liq (TL(i), P, xxx(ComponentList,i)) ; // Liquid thermal conductivity
Liq_Vap_Press: Call(Psi(ComponentList,i)) = pVap_Pressures (TL(i)) ; // Component vapor pressure
Liq_Act_Coeff: Call(gammai(ComponentList,i)) = pAct_Coeff_Liq (TL(i), P, xxx(ComponentList,i)) ; // Component activity coefficient
Liq_Visc: Call(muL(i))              = pVisc_Liq (TL(i), P, xxx(ComponentList,i)) ; // Liquid dynamic viscosity
Liq_Mass_Dens: Call(rhoL(i))         = pDens_Mass_Liq (TL(i), P, xxx(ComponentList,i)) ; // Liquid mass density
Liq_Surf_Tens: Call(sigmaL(i))       = pSurf_Tens (TL(i), P, xxx(ComponentList,i)) ; // Liquid surface tension

EndFor

For i in [1:Params.NStages] do

MWG(i) = SIGMA(MWi(ComponentList) * yyy(ComponentList,i)) ;

EndFor

For i in [1:Params.NStages] do

MWL(i) = SIGMA(MWi(ComponentList) * xxx(ComponentList,i)) ;

EndFor

For i in [1:Params.NStages] do

cpGr(i) = (MAX(foreach(j in [1:Params.NStages]) cpG(j))+MIN(foreach(j in [1:Params.NStages]) cpG(j)))/2 ;

EndFor

For i in [1:Params.NStages] do

cpLr(i) = (MAX(foreach(j in [1:Params.NStages]) cpL(j))+MIN(foreach(j in [1:Params.NStages]) cpL(j)))/2 ;

EndFor

// -- EQUILIBRIUM REACTIONS -- //

// 1) 2 H2O <-> H3O+ + OH-
// 2) CO2 + 2H2O <-> H3O+ + HCO3-
// 3) HCO3- + H2O <-> H3O+ + CO3--
// 4) MEA+ + H2O <-> H3O+ + MEA
// 5) MEACOO- + H2O <-> MEA + HCO3-

// Source: Ind.Eng.Chem.Res., Vol.38, N.5 - AspenTech

// Equilibrium constants
Keq(1): 1.E-17 ; Keq(2): 1.E-8 ; Keq(3): 1.E-12 ; Keq(4): 5.E-12 ; Keq(5): 1.E-4 ;
For i in [1:Params.NStages] do

Keq(EqEqn,i) = EXP(Eq.A(EqEqn)+Eq.B(EqEqn)/(Refs.Tref+273.15)+Eq.C(EqEqn) * LOGE(Refs.Tref+273.15) + Eq.D(EqEqn) *
(Refs.Tref+273.15)) *
EXP(Eq.B(EqEqn)/(Refs.Tref+273.15)*(1/OL(i)-1)+Eq.C(EqEqn) * LOGE(OL(i)) + Eq.D(EqEqn) * (Refs.Tref+273.15) * (OL(i)-1)) ;

EndFor

```

```
// Reaction quotients
ConcProd(1): 1.E-17 ; ConcProd(2): 1.E-8 ; ConcProd(3): 1.E-12 ; ConcProd(4): 5.E-12 ; ConcProd(5): 1.E-4 ;
For i in [1:Params.NStages] do

ConcProd(1,i) = x("H3O+",i) * x("OH-",i)/x("H2O",i)^2 ;
ConcProd(2,i) = x("HCO3-",i) * x("H3O+",i)/(x("H2O",i)^2 * x("CO2",i)) ;
ConcProd(3,i) = x("CO3--",i) * x("H3O+",i)/(x("H2O",i) * x("HCO3-",i)) ;
ConcProd(4,i) = x("MEA",i) * x("H3O+",i)/(x("H2O",i) * x("MEA+",i)) ;
ConcProd(5,i) = x("MEA",i) * x("HCO3-",i)/(x("H2O",i) * x("MEACOO-",i)) ;

EndFor

// Equilibrium reaction rate expression

For i in [1:Params.NStages] do

Req(EqEqn,i) = Keq(EqEqn,i) - ConcProd(EqEqn,i) ;

EndFor

// - LIQUID AND GAS HOLD-UP - //

// Liquid velocity with reference to the free-column section

For i in [1:Params.NStages] do

uL(i) = L(i)/CL(i)/Params.S ;

EndFor

// Liquid and gas hold-up
h_G: 0.9 ; h_L: 0.1 ;
For i in [1:Params.NStages] do

h_L(i) = (12 * 1/Params.grav * 1.E-3 * muL(i)/rhoL(i) * uL(i) * Params.adry^2)^(1/3) ;
h_G(i) = 1 - h_L(i) ;

EndFor

//=====
// - GAS & LIQUID VOLUMES - //

For i in [1:Params.NStages] do

VG(i) = Params.epsilon * h_G(i) * Params.S * dz ;
VL(i) = Params.epsilon * h_L(i) * Params.S * dz ;

EndFor

// - KINETIC REACTIONS - //

// 1) H2O + MEA + CO2 <-> MEACOO- + H3O+
// 2) CO2 + OH- <-> HCO3-

// Forward and reverse kinetic constants
Keq1: 2.E-5 ; Keq2: 5.E6 ; kf: 90000 ; kr1: 2.E9 ; kr2: 0.01 ;
For i in [1:Params.NStages] do

kf(KinEqn,i) = Kin.k0f(KinEqn) * EXP(-Kin.Eaf(KinEqn)/Params.Rcal/(Refs.Tref+273.15)) * EXP(Kin.Ear(KinEqn)/Params.Rcal/(Refs.Tref+273.15)) * (1-1/OL(i));
Keq1(i) = Kin.k0Eq1 * EXP(Kin.A(1)/(Refs.Tref+273.15)) * EXP(Kin.A(1)/(Refs.Tref+273.15)) * (1/OL(i)-1) ;
Keq2(i) = Kin.k0Eq2 * EXP(Kin.A(2)/(Refs.Tref+273.15)) * EXP(Kin.A(2)/(Refs.Tref+273.15)) * (1/OL(i)-1) ;
kr1(i) = kf(1,i)/Keq1(i) ;
kr2(i) = kf(2,i)/Keq2(i) ;

EndFor

// Forward and reverse reaction rate

For i in [1:Params.NStages] do

rf(1,i) = kf(1,i) * CL(i)^2 * x("MEA",i) * x("CO2",i) ;
rf(2,i) = kf(2,i) * CL(i)^2 * x("MEACOO-",i) * x("H3O+",i) ;
rr(1,i) = kr1(i) * CL(i)^2 * x("OH-",i) * x("CO2",i) ;
rr(2,i) = kr2(i) * CL(i) * x("HCO3-",i) ;


```

```

EndFor

// Net reaction rate

For i in [1:Params.NStages] do

r(KinEqn,i) = (rf(KinEqn,i) - rr(KinEqn,i))/(10^2) ;
ri("CO2",i) = -SIGMA(r(KinEqn,i)) ;
ri("H2O",i) = -r(1,i) ;
ri("H3O+",i) = r(1,i) ;
ri("HCO3-",i) = r(2,i) ;
ri("MEA",i) = -r(1,i) ;
ri("MEACOO-",i) = r(1,i) ;
ri("OH-",i) = -r(2,i) ;

NiR("CO2",i) = VL(i) * ri("CO2",i) ;
NiR("H2O",i) = VL(i) * ri("H2O",i) ;
NiR("H3O+",i) = VL(i) * ri("H3O+",i) ;
NiR("HCO3-",i) = VL(i) * ri("HCO3-",i) ;
NiR("MEA",i) = VL(i) * ri("MEA",i) ;
NiR("MEACOO-",i) = VL(i) * ri("MEACOO-",i) ;
NiR("OH-",i) = VL(i) * ri("OH-",i) ;

EndFor

ri(INERTS): 0, Fixed ;
ri("CO3-"): 0, Fixed ;
ri("MEA+"): 0, Fixed ;

NiR(INERTS): 0, Fixed ;
NiR("CO3-"): 0, Fixed ;
NiR("MEA+"): 0, Fixed ;

For i in [1:Params.NStages] do

Rit(ComponentList,i) = Nir(ComponentList,i)/Refs.Lref ;

EndFor

// Dimensionless heat of reaction
delta: 3.3 ;
For i in [1:Params.NStages] do

delta(i) = DeltaHR/cpLr(i)/(Refs.Tref+273.15) ;

EndFor

// - WETTED PACKING SURFACE AREA - //

// Superficial mass velocity of liquid
Ls: 8 ;
For i in [1:Params.NStages] do

Ls(i) = L(i) * MWL(i)/Params.S ;

EndFor

// Liquid Reynolds, Froude, Weber number
FrL: 8.E-4 ;
For i in [1:Params.NStages] do

ReL(i) = Ls(i)/Params.adry/1.E-3/muL(i) ;

FrL(i) = (Ls(i))^2 * Params.adry/rhoL(i)^2/Params.grav ;

WeL(i) = (Ls(i))^2/rhoL(i)/sigmaL(i)/Params.adry ;

EndFor

// Wetted packing surface area
aw: 7.5 ;
For i in [1:Params.NStages] do

aw(i) = Params.adry * (1 - EXP(-1.45 * (Params.sigmaC/sigmaL(i))^0.75 * ReL(i)^0.1 * FrL(i)^(-0.05) * WeL(i)^0.2)) ;

```

```

EndFor

// - MASS TRANSFER COEFFICIENT - //

// Superficial mass velocity of gas
Gs: 2;
For i in [1:Params.NStages] do

Gs(i) = G(i) * MWG(i)/Params.S;

EndFor

// Liquid mass transfer coefficient
kmL: 1.E-4;

For i in [1:Params.NStages] do

kmL(CMH,i) * (rhoL(i)/1.E-3/muL(i)/Params.grav)^(1/3) = 0.0051 * (Ls(i)/aw(i)/1.E-3/muL(i))^(2/3) *
(1.E-3 * muL(i)/rhoL(i)/1.E-4/DL(CMH,i))^(1/2) *
(Params.adry * Params.dp)^0.4;

EndFor

// Gas mass transfer coefficient
kmG: 1.E-3;

For i in [1:Params.NStages] do

kmG(CMH,i) * Params.Rbar * (TG(i)+273.15)/Params.adry/1.E-4/DG(CMH,i) = Params.K5 * (Gs(i)/Params.adry/1.E-3/muG(i))^0.7 *
(1.E-3 * muG(i)/rhoG(i)/1.E-4/DG(CMH,i))^(1/3) *
(Params.adry * Params.dp)^(-2);

EndFor

// - HEAT TRANSFER COEFFICIENT - //

// Lewis number
LeL("CO2"): 50; LeL("H2O"): 150; LeL("MEA"): 60;
For i in [1:Params.NStages] do

LeL(CMH,i) = 1.E-3 * kTL(i)/(CL(i) * cpLr(i) * 1.E-4 * DL(CMH,i));

EndFor
LeG("CO2"): 1.1; LeG("H2O"): 0.8; LeG("MEA"): 2;
For i in [1:Params.NStages] do

LeG(CMH,i) = 1.E-3 * kTG(i)/(CG(i) * cpGr(i) * 1.E-4 * DG(CMH,i));

EndFor

// Component heat transfer coefficient
hLi: 10;
For i in [1:Params.NStages] do

hLi(CMH,i) = kmL(CMH,i) * CL(i) * cpLr(i) * LeL(CMH,i)^(2/3);

EndFor
hGi("CO2"): 0.05; hGi("H2O"): 0.05; hGi("MEA"): 0.05;
For i in [1:Params.NStages] do

hGi(CMH,i) = kmG(CMH,i) * Params.Rbar * (TG(i)+273.15) * CG(i) * cpGr(i) * LeG(CMH,i)^(2/3);

EndFor

// Phase heat transfer coefficient

For i in [1:Params.NStages] do

hLs(i) = SIGMA(x(CMH,i) * hLi(CMH,i));

EndFor

For i in [1:Params.NStages] do

```

```

hGs(i) = SIGMA(y(CMH,i) * hGi(CMH,i)) ;

EndFor

// Interphase global heat transfer coefficient

For i in [1:Params.NStages] do

hLG(i) = 1/(1/hGs(i)+1/hLs(i)) ;

EndFor

// Interphase heat transfer dimensionless factor
betaTG: 1.5 ; betaTL: 0.1 ;
For i in [1:Params.NStages] do

betaTL(i) = dz * aw(i) * Params.S * hLG(i)/cpLr(i)/Refs.Lref ;

EndFor

For i in [1:Params.NStages] do

betaTG(i) = dz * aw(i) * Params.S * hLG(i)/cpGr(i)/Refs.Gref ;

EndFor

// -- INTERFACE AND FLUXES -- //

// Henry's constant
He("CO2"): 1600 ; He("H2O"): 3500 ; He("MEA"): 1500 ;
For i in [1:Params.NStages] do

He(VAPS,i) = 1.E-5 * EXP(Henry.C1(VAPS)+Henry.C2(VAPS)/(Refs.Tref+273.15)+Henry.C3(VAPS) * LOGE(Refs.Tref+273.15) + Henry.C4(VAPS)
* (Refs.Tref+273.15)) *
EXP(Henry.C2(VAPS)/(Refs.Tref+273.15) * (1/OL(i)-1)+Henry.C3(VAPS) * LOGE(OL(i)) + Henry.C4(VAPS) * (Refs.Tref+273.15) *
(OL(i)-1)) ;
He("CO2",i) = EXP(SIGMA(x(VAPS,i) * LOGE(He(VAPS,i)))) ;

EndFor

// Gas bulk partial pressure

For i in [1:Params.NStages] do

Pp(PDEG+"N2",i) = P * y(PDEG+"N2",i) * fug(PDEG+"N2",i) ;

EndFor

Pp(ELECTR): 1.E-29 , Fixed ;

For i in [1:Params.NStages] do

Phase_Equil_CO2: Pi("CO2",i) = He("CO2",i) * gammai("CO2",i) * xi("CO2",i) ;
Phase_Equil_Oth: Pi(CMH-"CO2",i) = Psi(CMH-"CO2",i) * gammai(CMH-"CO2",i) * xi(CMH-"CO2",i) ;

EndFor

xi(ELIN): x(ELIN) , Fixed ;

// Enhancement factor
E("CO2"): 50 ;
For i in [1:Params.NStages] do

E("CO2",i) = SQRT((kf(1,i) * CL(i) * x("MEA",i) + kf(2,i) * CL(i) * x("OH-",i)) * 1.0E-4 * DL("CO2",i))/kmL("CO2",i) ;

EndFor

E(CMH-"CO2"): 1, Fixed ;

// Interphase fluxes
NiL("CO2"): 0.5 ; NiL("H2O"): -0.3 ; NiL("MEA"): 0.003 ;
For i in [1:Params.NStages] do

NiL(CMH,i) = aw(i) * Params.S * dz * E(CMH,i) * CL(i) * kmL(CMH)(i) * (xi(CMH,i)-x(CMH,i)) ;

EndFor

```

```

NiG("CO2"): 0.5 ; NiG("H2O"): -0.3 ; NiG("MEA"): 0.003 ;
For i in [1:Params.NStages] do

NiG(CMH,i) = aw(i) * Params.S * dz * kmG(CMH,i) * (Pp(CMH,i)-Pi(CMH,i)) ;

EndFor

// Fluxes equivalence

For i in [1:Params.NStages] do

NiG(CMH,i) = NiL(CMH,i) ;

EndFor

// Dimensionless flux

For i in [1:Params.NStages] do

NiLt(CMH,i) = NiG(CMH,i)/Refs.Lref ;

EndFor

NiLt(ComponentList-CMH): 0 , Fixed ;

For i in [1:Params.NStages] do

NiGt(CMH,i) = NiG(CMH,i)/Refs.Gref ;

EndFor

NiGt(ComponentList-CMH): 0 , Fixed ;

// Heat of vaporization
deltaHV(VAPS): 50000 ;
For i in [1:Params.NStages] do

DeltaHV(VAPS,i) = Vap.dH1(VAPS) * ((1-TL(i)/Vap.TC(VAPS))/(1-Vap.T1(VAPS)/Vap.TC(VAPS)))^(Vap.a(VAPS)+Vap.b(VAPS)*(1-
TL(i)/Vap.TC(VAPS))) ;

EndFor

DeltaHV(ComponentList-VAPS): 0, Fixed ;

// Gas and liquid vaporization dimensionless factors
lambdaG("H2O"): 5 ; lambdaG("MEA"): 6 ; lambdaL("H2O"): 2 ; lambdaL("MEA"): 2.5 ;
For i in [1:Params.NStages] do

lambdaL(VAPS,i) = DeltaHV(VAPS,i)/cpLr(i)/(Refs.Tref+273.15) ;

EndFor

For i in [1:Params.NStages] do

lambdaG(VAPS,i) = DeltaHV(VAPS,i)/cpGr(i)/(Refs.Tref+273.15) ;

EndFor

// - TIME CONSTANTS - //

For i in [1:Params.NStages] do

tau_L(i) = VL(i) * Refs.CLref/Refs.Lref ;

EndFor

For i in [1:Params.NStages] do

tau_G(i) = VG(i) * Refs.CGref/Refs.Gref ;

EndFor

// - DIMENSIONLESS VARIABLES - //

GtIN = GIN/Refs.Gref ;
LtIN = LIN/Refs.Lref ;

```

```
OGIN = (TGIN+273.15)/(Refs.Tref+273.15) ;
OLIN = (TLIN+273.15)/(Refs.Tref+273.15) ;
OO = (Refs.Tzero+273.15)/(Refs.Tref+273.15) ;
```

```
MWGdIN = MWGIN/Refs.MWref ;
MWLdIN = MWLIN/Refs.MWref ;
```

```
For i in [1:Params.NStages] do
```

```
Gt(i) = G(i)/Refs.Gref ;
Lt(i) = L(i)/Refs.Lref ;
```

```
OG(i) = (TG(i)+273.15)/(Refs.Tref+273.15) ;
OL(i) = (TL(i)+273.15)/(Refs.Tref+273.15) ;
```

```
fiG(i) = rhoG(i)/(Refs.CGref * Refs.MWref) ;
fiL(i) = rhoL(i)/(Refs.CLref * Refs.MWref) ;
```

```
chiG(i) = CG(i)/Refs.CGref ;
chiL(i) = CL(i)/Refs.CLref ;
```

```
MWGt(i) = MWG(i)/Refs.MWref ;
MWLt(i) = MWL(i)/Refs.MWref ;
```

```
EndFor
```

```
MWit(ComponentList) = MWi(ComponentList)/Refs.MWref ;
```

```
// – DIMENSIONLESS BALANCES –
```

```
tau_G(1) * $fiG(1) = GtIN * MWGtIN - Gt(1) * MWGt(1) - SIGMA(NiGt(CMH,1) * MWit(CMH)) ;
tau_G(1) * chiG(1) * $y(PDEG,1) = GtIN * yIN(PDEG) - Gt(1) * y(PDEG,1) - NiGt(PDEG,1) ;
tau_G(1) * chiG(1) * $OG(1) = GtIN * (OGIN - OO) - Gt(1) * (OG(1) - OO) + betaTG(1) * (OL(1) - OG(1)) - SIGMA(lambdaG(VAPS,1) *
NiGt(VAPS,1)) ;
SIGMA(y(PDEG+"N2",1)) = 1 ;
```

```
For i in [2:Params.NStages] do
```

```
tau_G(i) * $fiG(i) = Gt(i-1) * MWGt(i-1) - Gt(i) * MWGt(i) - SIGMA(NiGt(CMH,i) * MWit(CMH)) ;
tau_G(i) * chiG(i) * $y(PDEG,i) = Gt(i-1) * y(PDEG,i-1) - Gt(i) * y(PDEG,i) - NiGt(PDEG,i) ;
tau_G(i) * chiG(i) * $OG(i) = Gt(i-1) * (OG(i-1) - OO) - Gt(i) * (OG(i) - OO) + betaTG(i) * (OL(i) - OG(i)) - SIGMA(lambdaG(VAPS,i) *
NiGt(VAPS,i)) ;
SIGMA(y(PDEG+"N2",i)) = 1 ;
```

```
EndFor
```

```
For i in [1:Params.NStages-1] do
```

```
tau_L(i) * $fiL(i) = Lt(i+1) * MWLt(i+1) - Lt(i) * MWLt(i) + SIGMA(NiLt(CMH,i) * MWit(CMH)) ;
tau_L(i) * chiL(i) * $x(CMH,i) = Lt(i+1) * x(CMH,i+1) - Lt(i) * x(CMH,i) + NiLt(CMH,i) + Rit(CMH,i) ;
tau_L(i) * chiL(i) * $OL(i) = Lt(i+1) * (OL(i+1) - OO) - Lt(i) * (OL(i) - OO) - betaTL(i) * (OL(i) - OG(i)) + delta(i) * NiLt("CO2",i) +
SIGMA(lambdaL(VAPS,i) * NiLt(VAPS,i)) ;
req(EqEqn,i) = 0 ;
SIGMA(x(PDEL,i)) = 1 ;
```

```
EndFor
```

```
tau_L(Params.NStages) * $fiL(Params.NStages) = LtIN * MWLtIN - Lt(Params.NStages) * MWLt(Params.NStages) +
SIGMA(NiL(CMH,Params.NStages) * MWit(CMH)) ;
tau_L(Params.NStages) * chiL(Params.NStages) * $x(CMH,Params.NStages) = LtIN * xIN(CMH) - Lt(Params.NStages) * x(CMH,Params.NStages) +
NiLt(CMH,Params.NStages) + Rit(CMH,Params.NStages) ;
tau_L(Params.NStages) * chiL(Params.NStages) * $OL(Params.NStages) = LtIN * (OLIN - OO) - Lt(Params.NStages) * (OL(Params.NStages) - OO) -
betaTL(Params.NStages) * (OL(Params.NStages) - OG(Params.NStages)) +
delta(Params.NStages) * NiLt("CO2",Params.NStages) + SIGMA(lambdaL(VAPS,Params.NStages) *
NiLt(VAPS,Params.NStages)) ;
req(EqEqn,Params.NStages) = 0 ;
SIGMA(x(PDEL,Params.NStages)) = 1 ;
```

```
End
```

5 Riferimenti bibliografici

- [1] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, 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] Cau G., Tola V., Deiana P., "Comparative performance assessment of USC and IGCC power plants integrated with CO₂ capture systems," *Fuel*, vol. 116, pp. 820-833, 2014
- [8] Abu-Zahra M.R.M., Schneiders L.H.J., Nedere J.P.M., Feron P.H.M., Versteeg G.F., "CO₂ capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 1, pp. 37-46, 2007
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] A. Kothandaraman, "Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study," Massachusetts Institute of Technology, Ph.D Dissertation 2010.
- [12] 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.
- [13] 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.

- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Y. Liu, L. Zhang, S. Watanasiri, "Representing vapor-liquid equilibrium for an aqueous MEA-CO₂ system using the Electrolyte Non-Random Two-Liquid Model," *Ind.Eng.Chem.Res.*, v.38, pp.2080-2090
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.

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 Non-Random Two-Liquid</i>
H ₂ O	<i>Acqua</i>
MEA	<i>Monoetanolamina (C₂H₇NO)</i>
MWe	<i>MegaWatt Elettrici</i>
ODE	<i>Ordinary Differential Equation</i>
PDE	<i>Partial Differential Equation</i>
RdS	<i>Ricerca di Sistema Elettrico</i>
USC	<i>Ultra-SuperCritical</i>

7 Nomenclatura

A	Coefficiente per il calcolo della costante di equilibrio nelle reazioni cinetiche $[K]$.
a_{dry}	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 o densità molare $[kmol/m^3]$.
c_p	Calore specifico $[kJ/(kmol K)]$.
$\mathcal{D}_{i,mix}$	Diffusività dell' i -esimo componente nella miscela $[m^2 / s]$.
d_p	Dimensione del materiale di riempimento $[m]$.
dz	Altezza del segmento discretizzato $[m]$.
E_a	Energia di attivazione $[kcal/kmol]$.
G	Portata molare del vapore $[kmol / s]$.
$\tilde{G}$	Portata molare del vapore adimensionale.
G_s	Portata massica di vapore per unità di area della sezione di attraversamento $[kg / (m^2 s)]$.
g	Accelerazione di gravità $[m / s^2]$.
h	Hold-up $[m^3 / m^3]$.
h_i	Coefficiente di trasferimento di energia relative al componente i -esimo $[kW / (m^2 K)]$.
h_s	Coefficiente di scambio termico relativo alla fase $[kW / (m^2 K)]$.
$h_{L/G}$	Coefficiente di scambio termico all'interfaccia liquido vapore $[kW / (m^2 K)]$.
H_E	Costante di Henry $[bar]$.
K_{eq}	Costante di equilibrio.
k_f	Costante cinetica della reazione diretta $[m^3/(kmol s)]$.
k_r	Costante cinetica della reazione inversa $[m^3/(kmol s)]$.
k_T	Conducibilità termica $[kW/(m K)]$.
H_E	Costante di Henry $[bar]$.
L	Portata molare del liquido $[kmol / s]$.
$\tilde{L}$	Portata molare del liquido adimensionale.
Le	Numero di Lewis.
L_s	Portata massica di liquido per unità di area della sezione di attraversamento $[kg / (m^2 s)]$.
MW	Peso molecolare $[kg/kmol]$.
$\tilde{MW}$	Peso molecolare adimensionale.
N_i	Portata molare di trasferimento tra le fasi $[kmol/s]$
$\tilde{N}_i$	Portata molare di trasferimento tra le fasi normalizzata.
K_5	Costante: 5.23 per dimensioni del riempimento superiori a 15 mm.
k_m^G	Coefficiente di trasferimento materiale in fase vapore $[kmol / (m^2 s bar)]$.
k_m^L	Coefficiente di trasferimento materiale in fase liquida $[m / s]$.
P_i	Pressione parziale $[bar]$.
P_i^*	Pressione parziale all'interfaccia $[bar]$.
Pe_M	Numero di Peclet per lo scambio di materia.
Pe_T	Numero di Peclet per lo scambio di energia.
P_s	Pressione di saturazione $[bar]$.
Q_{reb}	Duty al ribollitore $[kW]$.
R_i	Portata molare legata alla generazione/scomparsa del componente i -esimo $[kmol/s]$.
$\tilde{R}_i$	Portata molare legata alla generazione/scomparsa del componente i -esimo adimensionale.
R_g	Costante dei gas $[(bar m^3) / (kmol K)]$.
r	Velocità di reazione $[kmol/(m^3 s)]$.
S	Sezione della colonna $[m^2]$.
T	Temperatura $[K]$.
u	Velocità attraverso la colonna vuota $[m/s]$.
V	Volume di controllo $[m^3]$

x_i	Frazione molare in fase liquida.
x_i^*	Frazione molare all'interfaccia lato liquido.
y_i	Frazione molare in fase vapore.

Lettere Greche

ΔH_R	Entalpia di reazione $[kJ/kmol]$.
ΔH_V	Entalpia di vaporizzazione $[kJ/kmol]$.
β	Coefficiente di trasferimento di energia all'interfase adimensionale.
γ	Coefficiente di attività.
δ	Entalpia di reazione adimensionale.
ϵ	Grado di vuoto $[m^3/m^3]$
θ	Temperatura adimensionale.
μ	Viscosità dinamica $[kg/(m\ s)]$.
ν	Coefficiente stechiometrico.
λ	Entalpia di vaporizzazione adimensionale.
ρ	Densità massica $[kJ/kmol]$.
σ	Tensione superficiale $[N/m]$.
τ	Tempo caratteristico $[s]$.
φ	Densità massica adimensionale.
χ	Densità molare adimensionale.

Pedici/Apici

c	Valore critico.
G	Fase vapore.
L	Fase liquida.
i	Componente.
j	Segmento.
k	Reazione.
ref	Riferimento.
$*$	Interfaccia.

8 Curricula scientifici

Claudio MADEDDU

Claudio MADEDDU è dottorando del corso di Dottorato in Ingegneria Industriale presso il Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali dell'Università di Cagliari. Ha conseguito la laurea magistrale in Ingegneria Chimica e di Processo presso l'Università degli Studi di Cagliari con tesi dal titolo "Optimal Operative Conditions for the Activated Sludge Process". Attualmente si occupa di modellazione e controllo di processi CCS, con focus sulla sezione di cattura dell'anidride carbonica con ammine e successiva rigenerazione del solvente.

Roberto MEI

Roberto MEI è laureato (laurea triennale) in Ingegneria Chimica presso l'Università degli Studi di Cagliari con tesi su "Simulazione numerica della dispersione in atmosfera di monossido di carbonio" e in attesa di conseguimento della laurea magistrale.

Massimiliano ERRICO

Massimiliano ERRICO è stato Ricercatore presso il Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali dell'Università di Cagliari fino al Luglio 2015 ed ora è Professore Associato presso lo Institute of Chemical Engineering, Biotechnology and Environmental Technology della University of Southern Denmark. 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.