



Ricerca di Sistema elettrico

Validazione del modello del processo di separazione di CO₂ con ammine in fase organica e progettazione di processo di un impianto pilota industriale

M.C. Annesini, R. Augelletti, F. Gironi



VALIDAZIONE DEL MODELLO DEL PROCESSO DI SEPARAZIONE DI CO₂ CON AMMINE IN FASE ORGANICA E PROGETTAZIONE DI PROCESSO DI UN IMPIANTO PILOTA INDUSTRIALE

M.C. Annesini, R. Augelletti, F. Gironi (Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente, Università degli Studi di Roma La Sapienza)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: Bioenergia

Obiettivo: Nuovi processi di co-produzione flessibile e programmabile di elettricità e biometano

Responsabile del Progetto: Vincenzo Gerardi, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno del Contratto di Ricerca "Validazione del modello del processo di separazione di CO₂ con ammine in fase organica e progettazione di processo di un impianto pilota industriale "

Responsabile scientifico ENEA: Paola Gislon

Responsabile scientifico Sapienza Università di Roma: Maria Cristina Annesini

Indice

Sommario	4
1 Introduzione	5
2 Modello del processo di assorbimento e rigenerazione in modalità batch	6
2.1 Reazione tra CO ₂ e AMP	6
2.2 Modello della fase di assorbimento	7
2.3 Modello della fase di rigenerazione	8
2.4 Implementazione del modello	9
3 Analisi dei risultati della sperimentazione	10
3.1 Fase di assorbimento	10
3.2 Fase di rigenerazione	16
4 Progettazione di processo di un impianto pilota	21
4.1 Individuazione delle condizioni operative	23
4.2 Dimensionamento di massima delle principali apparecchiature nelle condizioni prescelte	29
4.3 Simulazione e dimensionamento di massima delle principali apparecchiature in assenza di recupero termico	31
4.4 Incidenza della qualità del biogas in ingresso e delle specifiche di purezza del biometano in uscita sui consumi energetici	34
5 Conclusioni	36
6 Riferimenti bibliografici	38

Sommario

Scopo del presente lavoro è lo sviluppo di un processo di upgrading del biogas mediante assorbimento della CO₂ in soluzioni di ammine (2-ammino-2-metil-1-propanolo) in miscele di glicol etilenico e propanolo. Il processo, già precedentemente studiato, è stato testato sperimentalmente con prove su un impianto pilota di laboratorio realizzato presso il centro di Ricerche ENEA Casaccia. I risultati sperimentali sono utilizzati per validare e mettere a punto il modello di simulazione del processo.

In questo ambito, dalla correlazione dei dati sperimentali della fase di assorbimento, è stata ricavata la dipendenza dalla temperatura della costante cinetica della reazione di assorbimento e i parametri di trasferimento della CO₂ dal gas al liquido. Parallelamente, il fitting dei dati sperimentali di rigenerazione ha permesso di ricavare la dipendenza dalla temperatura della costante cinetica della reazione di decomposizione.

Lo studio ha evidenziato che:

- nella fase di assorbimento è conveniente operare a temperatura intorno ai 40°C e che si ha un notevole miglioramento delle prestazioni del reattore se si migliora la distribuzione del gas;
- nella fase di rigenerazione, condotta a temperature tra 75 e 90°C è emerso, come è prevedibile, che la decomposizione del carbonato è più veloce se si opera a temperature elevate e con maggiori portate di aria di stripping;
- nella rigenerazione ad alta temperatura si ha una significativa evaporazione del n-propanolo ed è necessario ottimizzare le condizioni operative per minimizzarne le perdite; in ogni caso è necessario prevedere un trattamento dell'off gas prima dell'immissione in atmosfera per la rimozione dei VOC.

Sulla base del modello così validato, sono state testate diverse condizioni operative di funzionamento di un impianto di assorbimento e stripping selezionando, tra quelle analizzate, le condizioni più convenienti: in queste condizioni è stato effettuato il dimensionamento di massima di un impianto pilota operante in continuo per il trattamento di una corrente di 10 Nm³/h di biogas, con un tenore di metano del 55%. Specifica del progetto è l'ottenimento di biometano con un contenuto di CO₂ inferiore al 3%.

Nel progetto sono stati inclusi:

- il recupero termico tra la soluzione amminica rigenerata e la soluzione amminica usata nell'assorbimento;
- i trattamenti per la disidratazione spinta del biogas da trattare e dell'aria di stripping, necessari per evitare l'accumulo di acqua nella soluzione amminica che, contenendo glicol, è fortemente idroscopica;
- I trattamenti della corrente di off-gas in modo da avere una corrente scaricabile nell'atmosfera.

I consumi di energia termica e elettrica, pari rispettivamente a circa 15 e 3,5 MJ/Nm³ di biometano, appaiono relativamente elevati; si nota tuttavia che i consumi energetici si riducono notevolmente se si effettua l'upgrading a partire da un biogas di migliore qualità oppure se si accetta una specifica meno severa sulla qualità del biometano prodotto.

1 Introduzione

Nell'ambito delle attività di ricerca dell'Accordo di Programma MSE-ENEA degli anni precedenti, è stato individuato un processo di upgrading del biogas mediante assorbimento della CO₂ con ammine in solventi non acquosi, come interessante alternativa ai processi di upgrading tradizionali [1]. Dopo uno studio in laboratorio sull'assorbimento della CO₂ con 2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP) in miscele di glicol etilenico (EG)/n-propanolo (nP) [2], è stato messo a punto un modello di simulazione dinamica di un prototipo funzionante in modalità semi-batch, costituito da un reattore funzionante alternativamente in fase di assorbimento della CO₂ e di rigenerazione della soluzione amminica [3].

Nell'ambito del Piano Annuale di Realizzazione del 2015 (PAR 2015), il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente è stato incaricato di approfondire lo studio del processo, sulla base dei risultati della sperimentazione sul prototipo realizzato nei laboratori ENEA, con lo scopo di validare e integrare il modello di simulazione già elaborato e di stimare i valori dei parametri cinetici e di trasporto.

Inoltre, sulla base dei risultati ottenuti, il modello è stato applicato al dimensionamento di un impianto pilota per il trattamento di 10 Nm³/h di biogas, da installare presso una azienda agricola dotata di digestore anaerobico di produzione di biogas.

2 Modello del processo di assorbimento e rigenerazione in modalità batch

Il modello del processo di assorbimento e rigenerazione in modalità batch, utilizzato per l'analisi dei risultati della sperimentazione effettuata presso i laboratori ENEA, è derivato da quello presentato nella precedente annualità, adattandolo alle diverse configurazioni di flusso di gas e di liquido. Per completezza si riportano le linee essenziali del modello.

2.1 Reazione tra CO₂ e AMP

Alla luce delle informazioni reperite in letteratura e dei risultati della sperimentazione condotta nell'ambito del PAR 2014 [3], nell'ottica di sviluppare un modello per la simulazione di un processo e prescindendo da una descrizione dettagliata del sistema, si ritiene opportuno descrivere l'assorbimento della CO₂ mediante un'unica reazione reversibile¹



con il consumo di una mole di ammina per mole di CO₂.

Le condizioni di equilibrio possono essere descritte introducendo una costante termodinamica di equilibrio

$$K' = \frac{c_{AC}}{p_{CO_2} c_{AMP}} \quad (1)$$

dove K' dipende dalla composizione del solvente (assunta costante); per soluzioni EG:nP=1:1 v/v, sulla base dei dati di solubilità della CO₂ in soluzioni di AMP-EG riportati da Zheng et al. [4, 5, 6], si è ottenuto:

$$\ln K' = -20,56 + 5,49 \cdot \frac{10^3}{T} \quad T \text{ in K, } K' \text{ in kPa}^{-1} \quad (2)$$

Considerando la reazione reversibile e assumendo come reagenti limitanti la CO₂ e l'AMP, la velocità di consumo della CO₂ può essere espressa nella forma:

$$R_d = k_d c_{AMP} \left(c_{CO_2} - \frac{c_{AC}}{K' H_{CO_2} c_{AMP}} \right) = k_d c_{AMP} (c_{CO_2} - c_{CO_2}^{eq}) \quad (3)$$

dove k_d è la costante cinetica della reazione diretta e H_{CO_2} la costante di Henry della CO₂ nella fase liquida. Nell'ultimo termine della (3), la velocità di consumo della CO₂ è espressa in funzione della differenza tra la concentrazione della CO₂ in fase liquida e la concentrazione della CO₂ in condizioni di equilibrio chimico con l'ammina presente in soluzione (vedi equazione (1)). L'andamento, con la temperatura, della costante di Henry della CO₂ nelle miscele EG-nP (1:1 v/v) risulta ben descritto dalla relazione [3]:

$$\ln H_{CO_2} = 13,289 - \frac{949}{T} \quad (4)$$

con H_{CO_2} in kPa e T in K.

Analogamente per la reazione inversa di decomposizione del carbonato e rigenerazione dell'ammina, si considera:

$$R_i = k_i (c_{AC} - K' H_{CO_2} c_{AMP} c_{CO_2}) = k_i (c_{AC} - c_{AC}^{eq}) \quad (5)$$

dove $c_{AC}^{eq} = K' H_{CO_2} c_{AMP} c_{CO_2}$

¹ Non si considera la dissociazione del carbonato in solvente organico

2.2 Modello della fase di assorbimento

Nell'ottica di sviluppare un modello idoneo alla simulazione dinamica dell'intero processo, ma che non richieda di introdurre numerosi parametri (di difficile valutazione, in assenza una vasta sperimentazione) è stato sviluppato un modello del reattore funzionante in fase di assorbimento sulla base delle seguenti ipotesi semplificative:

- reazione "lenta" della CO₂ con l'AMP, coerentemente con la stima del numero di Hatta (dell'ordine di grandezza di 10⁻²) [7]; con questa ipotesi si ha il trasferimento della CO₂ dal gas al liquido, con un consumo di CO₂ nel film liquido trascurabile, seguito dalla reazione della CO₂ nel bulk della fase liquida; la cinetica della reazione è data dalla (3);
- resistenza al trasporto della CO₂ nel gas trascurabile;
- hold-up della fase gassosa trascurabile;
- assorbimento del metano trascurabile [3];
- evaporazione dell' EG trascurabile;
- completa condensazione e reintroduzione nella fase liquida del nP rimosso per evaporazione; in questo modo si può considerare costante il numero di moli di n-propanolo presente nel liquido.

Nel seguito si riassumono le principali equazioni del modello.

- Trasferimento della CO₂ dal gas al liquido, con una portata trasferita per unità di volume data da:

$$N_{CO_2} = ak_l(c_{CO}^* - c_{CO_2}) \quad (6)$$

dove:

- a è l'area della superficie di contatto gas-liquido per unità di volume del reattore e k_l il coefficiente di trasporto della CO₂ in fase liquida. In letteratura sono riportate numerose correlazioni per la valutazione di parametri come le dimensioni delle bolle, l'area interfacciale, l'hold-up di gas e il coefficiente di trasporto nei reattori a bolle (vedi i lavori di Akita et al. [8, 9] o l'ampia review di Shah et al. [10]) in corrispondenza dei diversi regimi di flusso o tipi di sparger.
- $c_{CO_2}^*$ è la concentrazione della CO₂ libera all'interfacies gas-liquido; indicando con Y_{CO} il rapporto molare della CO₂ nel gas (mole di CO₂/moli di CH₄) e con P la pressione del sistema, la $c_{CO_2}^*$ è espressa dalla condizione di equilibrio:

$$c_{CO_2}^* = \frac{Y_{CO}}{1 + Y_{CO}} \frac{P}{H_{CO}} \quad (7)$$

- c_{CO} è la concentrazione di CO₂ libera nel bulk della fase liquida.

- Bilancio di materia della CO₂ nella fase liquida, considerata sempre perfettamente miscelata:

$$V \frac{dc_{CO_2}}{dt} = \int_0^V N_{CO_2} dV - k_d c_{AMP} (c_{CO_2} - c_{CO_2}^{eq}) = G_{CH_4} (Y_{CO_2}^{in} - Y_{CO_2}^{out}) - k_d c_{AMP} (c_{CO} - c_{CO}^{eq}) V \quad (8)$$

dove G_{CH_4} è la portata di metano, considerata costante nella direzione del moto all'interno del reattore, e gli apici *in* e *out* fanno riferimento alle correnti entranti e uscenti dal reattore.

- Bilancio di materia della CO₂ in fase gassosa, esplicitata in modo diverso a seconda del regime di flusso; in particolare:

- in assenza di agitazione o di ricircolazione del liquido, si può considerare il flusso a pistone del gas; ne deriva che la composizione del gas varia con continuità lungo il reattore. Trascurando la dispersione assiale, si ha:

$$G_{CH_4} \frac{dY_{CO}}{dz} = -N_{CO_2} S = -ak_l S (c_{CO_2}^* - c_{CO_2}) \quad (9)$$

dove S è la sezione del reattore e z la coordinata assiale lungo il reattore stesso.

- in presenza di agitazione o di intensa ricircolazione del liquido, si può considerare anche il gas perfettamente miscelato; in altri termini, in queste condizioni il gas presente nel reattore ha la stessa composizione del gas uscente e il bilancio della fase gassosa viene scritto come:

$$G_{CH_4}(Y_{CO_2}^{in} - Y_{CO_2}^{out}) = -ak_l(c_{CO_2}^* - c_{CO_2})V \quad (10)$$

con $c_{CO_2}^*$ calcolato dalla (7) con $Y_{CO_2} = Y_{CO_2}^{out}$

- Bilancio di AMP, AC e EG nel liquido

$$\frac{dc_{AMP}}{dt} = \frac{dc_{EG}}{dt} = -\frac{dc_{AC}}{dt} = -k_d c_{AMP}(c_{CO_2} - c_{CO_2}^{eq}) \quad (11)$$

da integrare con le condizioni iniziali:

$$t = 0 \quad c_{AMP} = c_{AMP}^0 \quad c_{AC} = c_{AC}^0 \quad c_{EG} = c_{EG}^0 \quad (12)$$

La concentrazione iniziale del carbonato, c_{AC}^0 , è nulla se si lavora con la soluzione di ammina fresca, ma è diversa da zero se si considerano cicli ripetuti di assorbimento e rigenerazione.

- Bilancio termico del reattore scritto nell'ipotesi che il gas uscente dal reattore sia in equilibrio termico con il liquido nel reattore, alla temperatura T :

$$\sum_{j=1}^c n_j c_{pj} \frac{dT}{dt} + G_{CH_4}[c_{pCH_4} + Y_{CO_2}^{in} c_{pCO_2}](T - T_{in}) + \Delta H_r k_d c_{AMP}(c_{CO_2} - c_{CO_2}^{eq})V + US_{est}(T - T_{amb}) + G_{CH_4} Y_{nP} [c_{p,nP}(T - T_{cond}) + \lambda_{nP}] = 0 \quad (13)$$

dove c_{pj} e λ_j sono i calori specifici e i calori latenti di evaporazione dei diversi componenti, ΔH_r è il calore di reazione tra la CO_2 e l'ammina, U il coefficiente globale di scambio termico con l'ambiente esterno (stimato sulla base di correlazioni di letteratura per le diverse condizioni [11]), S_{est} la superficie del reattore, T_{in} , T_{amb} e T_{cond} rispettivamente le temperature del gas entrante, dell'ambiente esterno e del condensatore posto in testa al reattore per recuperare il n-propanolo evaporato. Si nota che nel bilancio termico si è tenuto conto del calore di reazione, dello scambio termico con l'ambiente esterno e dei flussi termici associati all'evaporazione del propanolo e alla reintroduzione del propanolo liquido a bassa temperatura uscente dal condensatore di testa.

2.3 Modello della fase di rigenerazione

La simulazione della fase di rigenerazione della soluzione amminica è stata sviluppata con le seguenti ipotesi:

- reazione di decomposizione dell'ammina con cinetica data dalla (5);
- ΔH_r della reazione di decomposizione costante;
- evaporazione del EG trascurabile;
- completa condensazione e reintroduzione nella fase liquida del nP rimosso per evaporazione; in questo modo si può considerare costante il numero di moli di n-propanolo presente nel liquido;
- volume della fase liquida costante;
- hold-up della fase gassosa trascurabile;
- equilibrio tra fase gassosa uscente e fase liquida per i componenti volatili (CO_2 e n-propanolo).

Di seguito si riportano le equazioni di bilancio di materia e di energia utilizzate nel modello.

➤ Bilancio di materia per la CO₂:

$$V \frac{dc_{CO_2}}{dt} = k_i(c_{AC} - c_{AC}^{eq})V - G_{ARIA}(Y_{CO_2}^{out} - Y_{CO_2}^{in}) \quad (14)$$

dove G_{ARIA} è la portata di aria di stripping immessa nel reattore

➤ Bilancio di materia per AMP, per AC e per EG

$$\frac{dc_{AMP}}{dt} = \frac{dc_{EG}}{dt} = - \frac{dc_{AC}}{dt} = k_i(c_{AC} - c_{AC}^{eq}) \quad (15)$$

- Condizioni di equilibrio di fase tra gas e liquido per la CO₂ e il n-propanolo (componenti volatili)

$$\frac{Y_{CO_2}^{out}}{1 + Y_{CO_2}^{out} + Y_{nP}^{out}} = \frac{H_{CO_2}}{P} c_{CO_2} \quad (16)$$

$$\frac{Y_{nP}^{out}}{1 + Y_{CO_2}^{out} + Y_{nP}^{out}} = \frac{K_{nP}}{P} x_{nP} \quad (17)$$

con la costante di Henry della CO₂ data dalla (4) e il coefficiente di distribuzione del n-propanolo, K_{nP} , esprimibile in funzione della temperatura come [3]:

$$K_{nP} = 4 \times 10^{-7} \exp(0.04 \cdot T) \quad (18)$$

dove T è in Kelvin e la K_{nP} è in atm.

➤ Bilancio entalpico

$$\sum_{j=1}^c n_j c_{pj} \frac{dT}{dt} + r_i \Delta H_r V + G_{ARIA} c_{p,aria} (T - T_{in}) + G_{ARIA} (Y_{nP}^{out}) [\lambda_{nP} + c_{p,nP} (T - T_{cond})] + US_{est} (T - T_{amb}) + W_{el} = 0 \quad (19)$$

Nel bilancio entalpico, come nel modello della fase di assorbimento, si è tenuto conto del calore di reazione, dello scambio termico con l'ambiente esterno e dei flussi termici associati all'evaporazione del propanolo e alla reintroduzione del propanolo liquido a bassa temperatura prodotto nel condensatore di testa. Inoltre in questo caso si è inserito il calore fornito dal riscaldatore elettrico, W_{el} , posto sulla linea di ricircolazione del liquido; si nota che il riscaldatore elettrico è asservito al sistema di controllo della temperatura e quindi la potenza fornita è variabile nel tempo.

2.4 Implementazione del modello

Il modello è stato implementato nel solutore di equazioni algebro-differenziali gPROMS (PSE, Londra, Regno Unito), costruendo uno strumento versatile per la simulazione dinamica del processo in diverse condizioni. Per l'integrazione nel dominio assiale è stato adottato un metodo alle differenze finite centrate del 2° ordine, con un adeguato numero di nodi.

3 Analisi dei risultati della sperimentazione

La sperimentazione è stata condotta presso i laboratori del Centro Ricerche ENEA Casaccia utilizzando un reattore a bolle (diametro interno 140 mm, altezza del liquido 260 mm) con un contenuto di circa 4 L di soluzione n-propanolo/glicol etilenico anidro 1:1 (v/v), con una concentrazione 3 M di ammina. Lo schema del set-up è riportato nella Figura 1, dove sono evidenziate le due modalità di funzionamento in assorbimento e in rigenerazione.

Le prove di assorbimento sono state effettuate con biogas simulato (miscele CO₂-CH₄) con un contenuto di CO₂ del 40%, in diverse condizioni operative, monitorando in continuo la concentrazione di CO₂ nel gas uscente. A valle di ogni prova di assorbimento, della durata di circa 60 min, la soluzione amminica è stata rigenerata, riscaldandola fino a una temperatura assegnata e, contemporaneamente, immettendo aria di stripping dal fondo del reattore. Il riscaldamento della soluzione amminica è realizzato inviando la soluzione da rigenerare su una resistenza elettrica, regolata da un controllore PID asservito alla misura della temperatura posta all'uscita dal riscaldatore; in questo modo la soluzione viene portata alla temperatura di set point in circa 40 minuti. Anche in questa fase, della durata di circa 60 min, l'evoluzione della rigenerazione è monitorata misurando in continuo la composizione del gas uscente dal reattore.

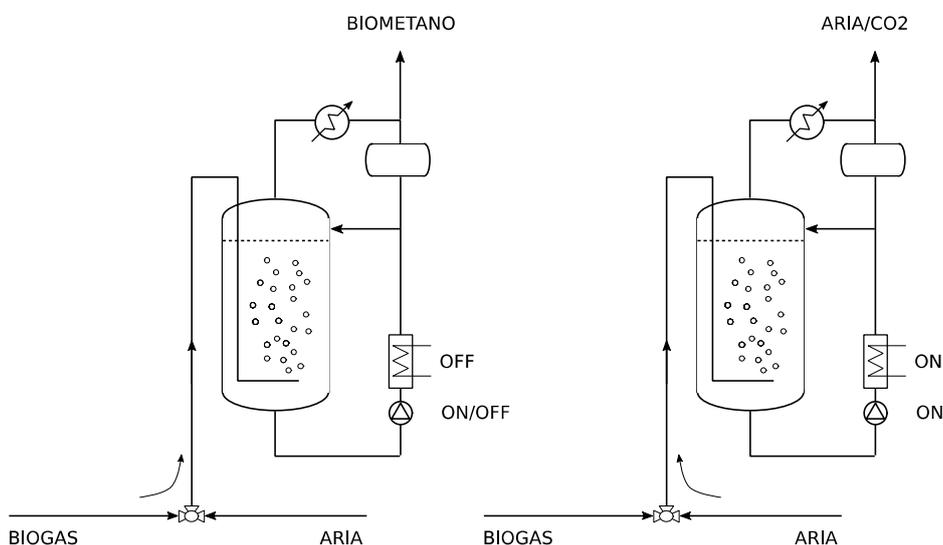


Figura 1 - Set up sperimentale in modalità di assorbimento (a sinistra) e di rigenerazione (a destra)

3.1 Fase di assorbimento

Le prove di assorbimento sono state condotte, di norma, alimentando una portata di biogas di 1,67 L/min, con due differenti modalità operative in serie: nella prima modalità il biogas è stato alimentato in prossimità del fondo reattore mediante un distributore costituito da un tubo forato; nella seconda modalità, pur mantenendo invariato il sistema di distribuzione del gas nel reattore, si è cercato di migliorare il trasferimento della CO₂ dal gas al liquido ricircolando la soluzione liquida con una portata di 5,8 L/min, azionando la pompa esterna a membrana. Sono state condotte prove a diversa temperatura (tra 20 e 70 °C) e, in alcune prove con ricircolazione, la portata di biogas è stata ridotta del 30 e del 50%.

E' da notare che, di norma, le prove di assorbimento sono state effettuate operando per circa 30 minuti in assenza di ricircolazione del liquido (prima modalità) e nei 30 minuti successivi (seconda modalità) attivando la pompa a membrana; le prove di assorbimento sono state inoltre condotte sulla soluzione sottoposta a successivi cicli di assorbimento e rigenerazione.

Per descrivere le due modalità in cui sono state condotte le prove, sono stati modellizzati due diversi regimi di flusso nel reattore; in particolare:

- nelle prove senza ricircolazione del liquido, si è assunto, come detto, il flusso a pistone del gas e la perfetta miscelazione del liquido;
- nelle prove con ricircolazione, si è considerata la perfetta miscelazione sia del gas che del liquido nel reattore.

Un'analisi preliminare dei dati sperimentali ha evidenziato:

- un significativo miglioramento della capacità di assorbimento della CO₂ nel caso di ricircolazione del liquido, indicando quindi che è possibile migliorare le prestazioni del reattore migliorando il trasferimento della CO₂ dal gas al liquido;
- un miglioramento delle prestazioni del reattore operando a temperatura più elevata, fino a 40-50 °C; la capacità di assorbimento della CO₂ si riduce invece a temperatura di 70 °C. E' da notare a questo proposito che la temperatura ha diversi effetti: all'aumentare della temperatura diminuisce la solubilità della CO₂ e si riduce la costante di equilibrio della reazione di sintesi del carbonato; parallelamente, all'aumentare della temperatura, aumenta la costante cinetica della reazione diretta e migliora il trasferimento della CO₂ dal gas al liquido per effetto, prevalentemente, della riduzione della viscosità della soluzione. Questo ultimo effetto sembra essere quello più rilevante almeno fino a 50 °C: infatti passando da una temperatura di 25 °C ad una temperatura di 50 °C, la viscosità della soluzione glicol-n-propanolo si riduce di un fattore 2 (vedi Figura 2); a fronte della riduzione di viscosità di questo ordine di grandezza, si ha un incremento del coefficiente di trasporto di quasi due volte, sufficiente a determinare l'aumento della capacità di assorbimento osservata sperimentalmente.

I risultati sperimentali ottenuti in assenza di ricircolazione sono stati analizzati utilizzando il modello descritto nel paragrafo 2.2, con l'obiettivo di validare il modello stesso e stimarne i parametri, in modo da ottenere uno strumento affidabile per la progettazione di un pilota. Nel modello è prevista la possibilità di prevedere l'andamento nel tempo della temperatura nel reattore mediante un bilancio di energia; tuttavia, in fase di validazione del modello e fitting dei parametri sono stati utilizzati i valori sperimentali della temperatura misurati nel corso della prova, in modo da svincolare i risultati da incertezze sul calore di assorbimento e sull'entità dello scambio termico con l'esterno. Inoltre, per tener conto del fatto che le prove sono state effettuate utilizzando soluzioni amminiche sottoposte ciclicamente a prove di assorbimento e di rigenerazione, si è considerata in tutte le prove una concentrazione iniziale 2.9 M di ammina libera, come stimato dalla simulazione delle prove di rigenerazione.

Per ridurre il numero di parametri di fitting, in assenza di ricircolazione del liquido, il coefficiente di trasporto, $k_L a$ è stato previsto sulla base della correlazione di Akita e Yoshida [8, 9]; in letteratura tale correlazione è suggerita per ottenere un dato conservativo. In dettaglio, Akita e Yoshida hanno proposto le seguenti correlazioni per il calcolo del diametro delle bolle, dell'area interfacciale specifica, dell'hold-up di gas e del coefficiente di trasferimento:

$$\frac{d_{vs}}{D} = 26 \left(\frac{gD^2 \rho_L}{\gamma} \right)^{-0,5} \left(\frac{gD^3}{v_L^2} \right)^{-0,12} \left(\frac{U_G}{\sqrt{gD}} \right)^{-0,12} \quad (20)$$

$$a = 6 \frac{\varepsilon_G}{d_{vs}} \quad (21)$$

$$\frac{\varepsilon_G}{(1 - \varepsilon_G)^4} = 0.20 \left(\frac{gD^2 \rho_L}{\gamma} \right)^{-1/8} \left(\frac{gD}{v_L^2} \right)^{-1/12} \quad (22)$$

$$k_L = 0,50g^{5/8}D_L^{1/2}\rho_L^{3/8}\gamma^{-3/8}a_{vs}^{1/2} \quad (23)$$

dove

d_{vs} è il diametro delle bolle di gas

D è il diametro del reattore

ρ_L è la densità della miscela liquida

γ è la tensione superficiale della miscela liquida

ν_L è la viscosità cinematica della miscela liquida

g è l'accelerazione gravitazionale

U_G è la velocità superficiale del gas, definita rispetto alla sezione totale del reattore

ε_G è l'hold-up di gas

D_L è la diffusività del gas nella miscela liquida

Nella Figura 2 è riportato l'andamento del valore del $k_L a$ in funzione della temperatura, per la portata di gas più frequentemente usata nelle prove; nel range testato, la portata di gas non influisce significativamente sul valore del coefficiente di scambio.

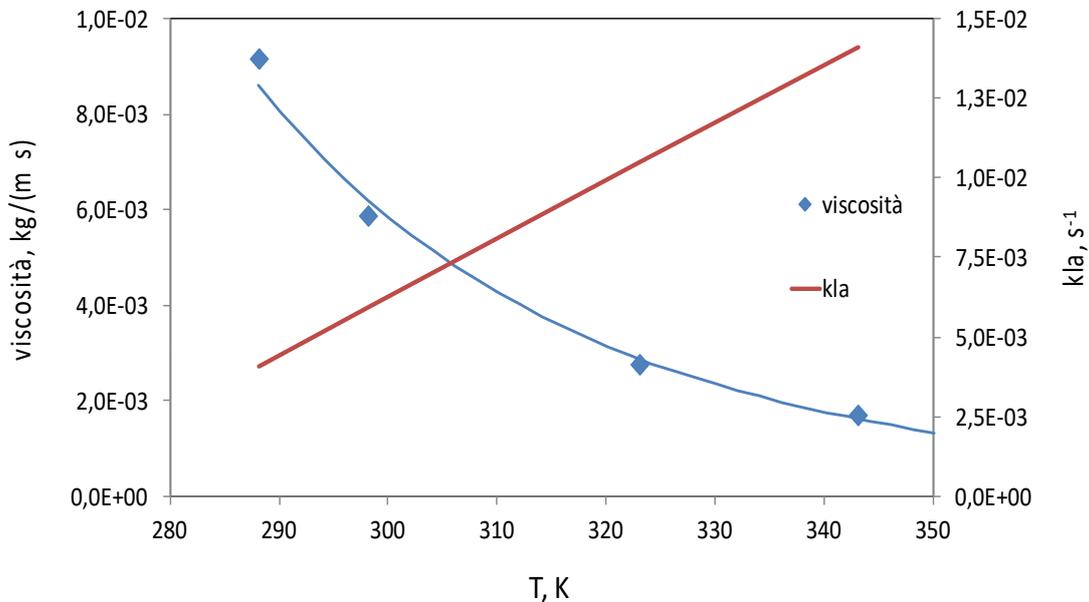


Figura 2 - Andamento della viscosità della soluzione e del coefficiente di trasporto della CO₂

Parallelamente, per le prove in presenza di ricircolazione, non essendo disponibili correlazioni affidabili per la valutazione del $k_L a$, si è assunta la seguente espressione del coefficiente di trasporto:

$$k_L a = \eta(k_L a)_{teor} \quad (24)$$

dove $(k_L a)_{teor}$ è stato determinato ancora dalla correlazione di Akita e Yoshida, mentre η è stato considerato un parametro di fitting.

Complessivamente, quindi, tutti i risultati delle prove sperimentali analizzate (vedi Tabella 1) sono stati utilizzati per valutare la costante cinetica della reazione diretta, considerata dipendente dalla temperatura con un'espressione tipo Arrhenius, e, limitatamente alle prove con ricircolazione, per stimare il valore di η .

Dal fitting dei dati sperimentali si è ottenuto $\eta = 8,8$ e la seguente espressione per la costante cinetica della reazione diretta (in $s^{-1} (kmol/m^3)^{-1}$), in funzione della temperatura:

$$k_d = 0,033 \cdot \exp \left[-\frac{25531}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{303,15} \right) \right] \quad (25)$$

Si osserva che il valore della costante cinetica a 30°C è molto simile a quello stimato sulla base di prove preliminari [2] su una soluzione amminica fresca o sottoposta solo a pochi cicli di assorbimento e rigenerazione.

Tabella 1 – Condizioni operative delle prove di assorbimento utilizzate per il fitting (le prove E e F sono state effettuate solo in ricircolazione)

Prova	F _{BIOGAS} L/min	T _{NOMINALE} °C
A	1,67	25
B	1,67	30
C	1,67	35
D	1,67	45
E	0,835	37
F	1,17	36
G	1,67	28
H	1,67	45
I	1,67	50
L	1,67	23
M	1,67	36
N	1,67	28
O	1,67	35

Nelle Figure 3÷8 è riportato, a titolo di esempio, il confronto tra i valori sperimentali della composizione del gas uscente dal reattore e i valori previsti dal modello, operando (tranne le prove E ed F) con le due diverse modalità citate in precedenza ossia in assenza ed in presenza di ricircolazione: si evidenzia la validità del modello nella simulazione del comportamento del sistema in entrambe le fasi. Si evidenzia altresì la validità del modello anche nella correlazione dei risultati delle prove integralmente con ricircolazione.

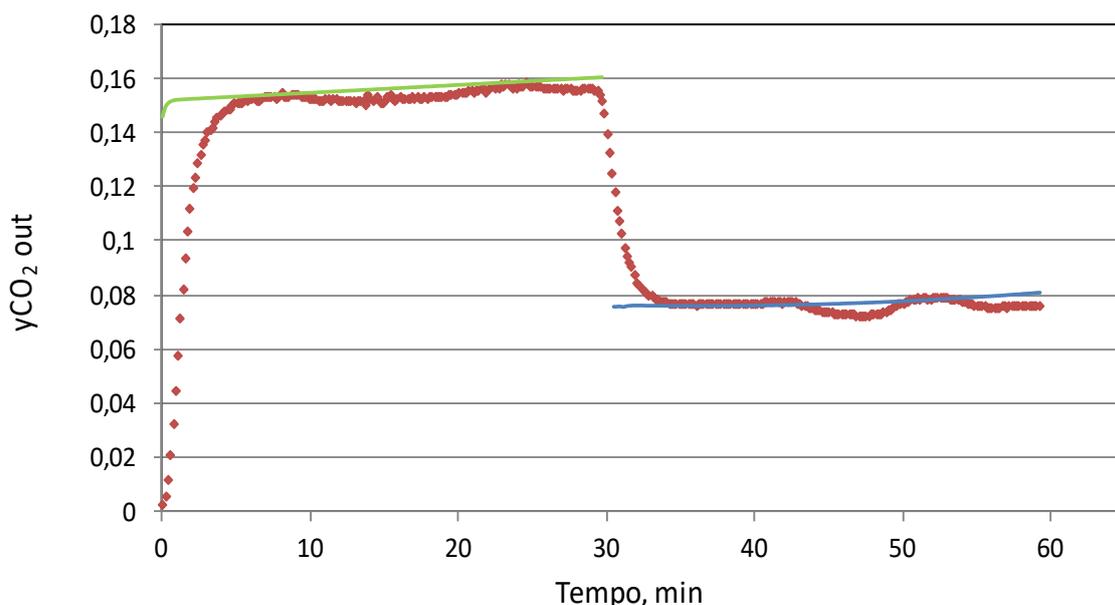


Figura 3 - Confronto tra i valori sperimentali e i valori previsti dal modello senza (linea verde) e con ricircolazione del liquido (linea blu). Prova A: T=25 °C, F_{BIOGAS}=1,67 L/min

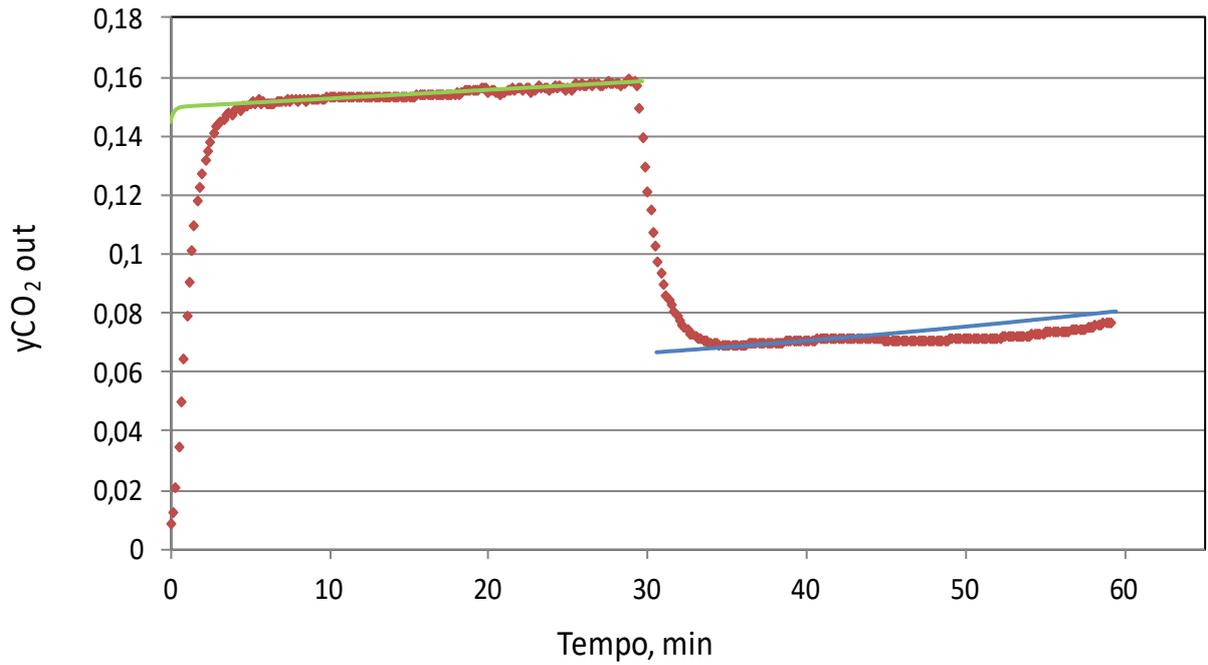


Figura 4 - Confronto tra i valori sperimentali e i valori previsti dal modello senza (linea verde) e con ricircolazione del liquido (linea blu). Prova B: T=30 °C, F_{BIOGAS}=1,67 L/min

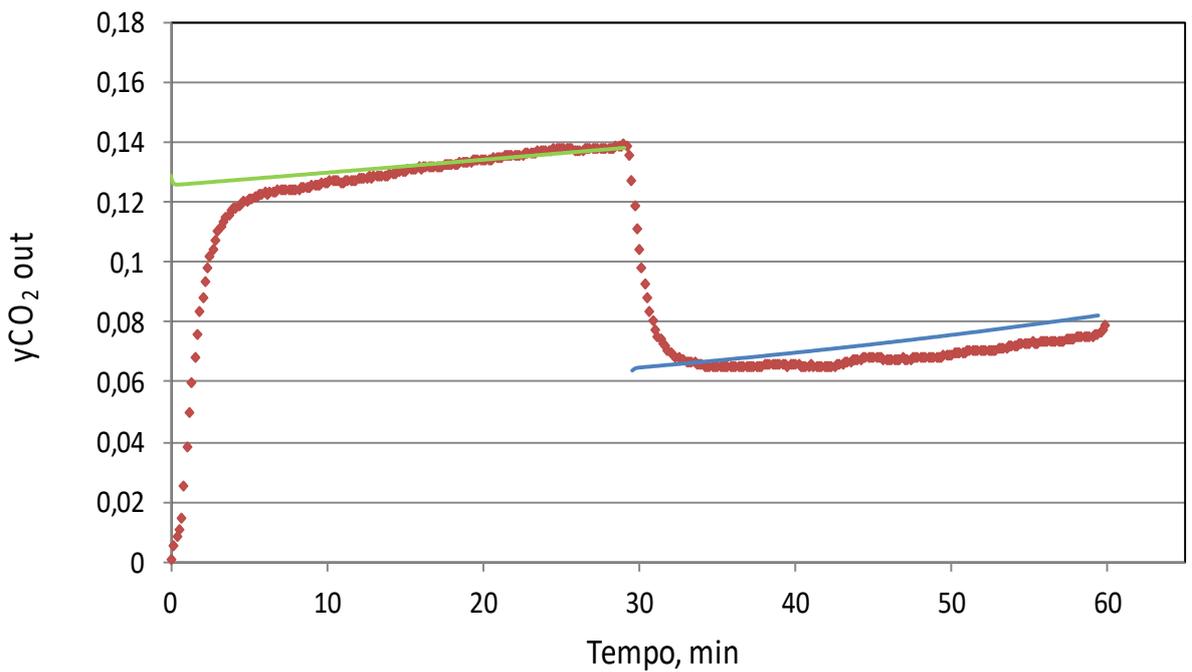


Figura 5 - Confronto tra i valori sperimentali e i valori previsti dal modello senza (linea verde) e con ricircolazione del liquido (linea blu). Prova C: T=35 °C, F_{BIOGAS}=1,67 L/min

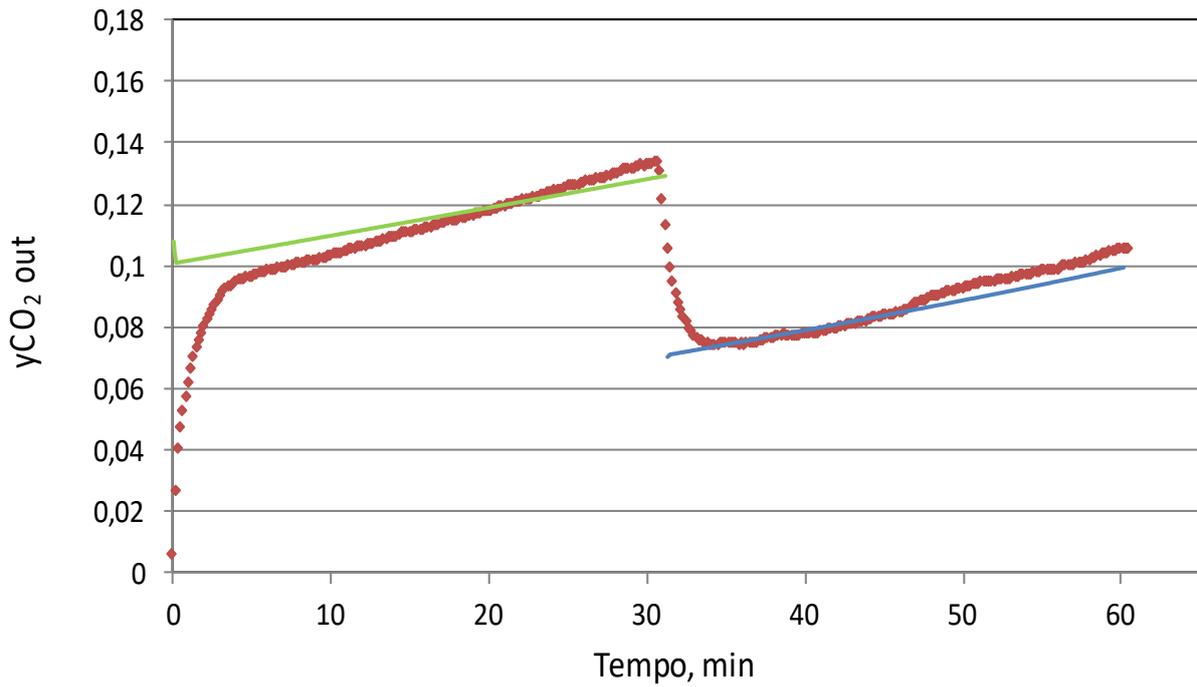


Figura 6 - Confronto tra i valori sperimentali e i valori previsti dal modello senza (linea verde) e con ricircolazione del liquido (linea blu). Prova D: T=45 °C, F_{BIOGAS}=1,67 L/min

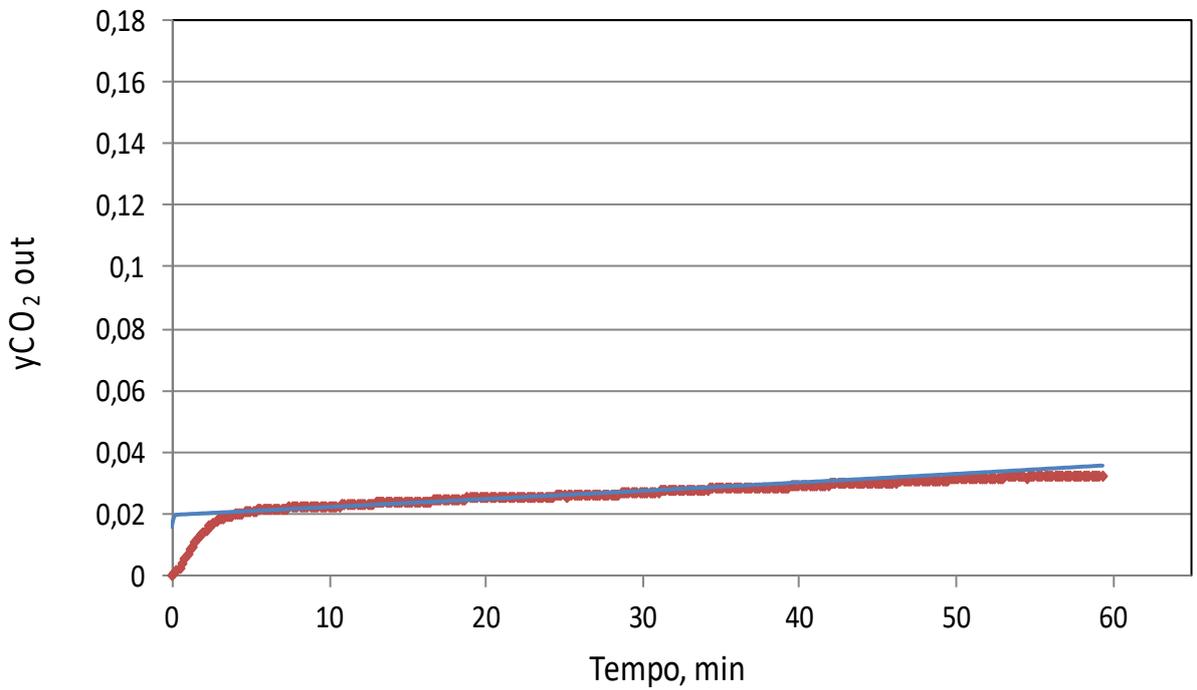


Figura 7 - Confronto tra i valori sperimentali e i valori previsti dal modello con ricircolazione del liquido (linea blu). Prova E: T= 37 °C, F_{BIOGAS}= 0,835 L/min

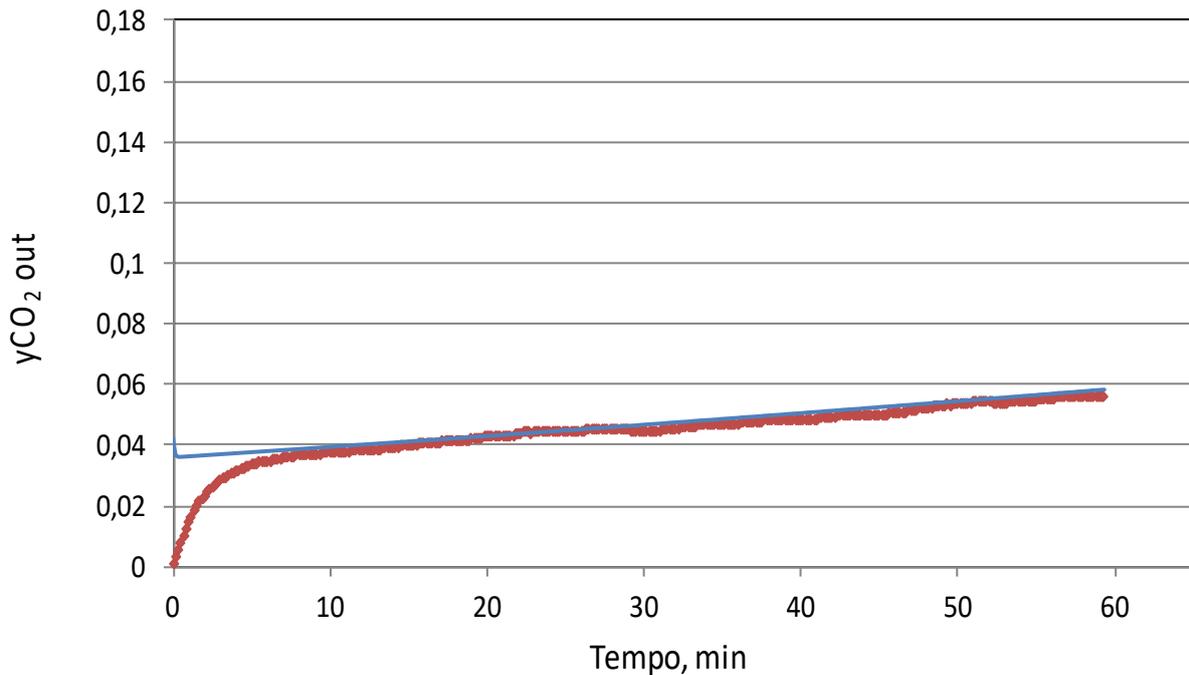


Figura 8 - Confronto tra i valori sperimentali e i valori previsti dal modello con ricircolazione del liquido (linea blu). Prova F: T= 36 °C, F_{BIOGAS}= 1,17 L/min

3.2 Fase di rigenerazione

Le prove di rigenerazione sono state condotte riscaldando una corrente di ricircolazione, di portata pari a 5,8 L/min, in un elemento elettrico riscaldante posto esternamente al reattore e controllato da un sistema PID asservito alla misura della temperatura all'uscita dal riscaldatore. Fin dall'inizio del riscaldamento, nel reattore viene alimentata una corrente di aria per favorire il desorbimento della CO₂ dalla fase liquida. In questo modo la rigenerazione viene condotta per circa 40 minuti a temperatura crescente (variabile tra la temperatura della fase di assorbimento e la temperatura impostata come set point del riscaldatore); nella fase successiva la rigenerazione viene condotta a temperatura praticamente costante. Un condensatore posto sulla linea del gas uscente provvede alla condensazione del propanolo evaporato, che viene reintrodotta in continuo nel reattore.

Le prove sono state condotte impostando la temperatura di rigenerazione (set point del sistema di controllo) tra 75 e 90 °C, mentre la portata di aria è stata variata da 3 a 4,7 L/min. Come prevedibile, la rigenerazione è più rapida operando a temperatura più elevata e con maggiore portata di aria, anche se entrambe queste condizioni comportano potenzialmente una maggiore perdita di propanolo (o un maggior carico sul condensatore). In tutte le prove, in un tempo di circa 60 minuti si ottiene una rigenerazione quasi completa della soluzione con una concentrazione di CO₂ nel gas uscente pari circa al 4%.

La fase di rigenerazione è stata simulata con il modello descritto precedentemente, con l'obiettivo di validare il modello e stimare dal fitting dei dati i valori della costante cinetica della reazione di decomposizione del carbonato in funzione della temperatura. Come per la fase di assorbimento, nell'analisi dei dati sperimentali, si è assunta come temperatura del reattore il valore sperimentale della temperatura misurata da una termocoppia posta sull'aspirazione della pompa di ricircolazione. Si è verificato a posteriori che nella prima fase di riscaldamento, quando la resistenza riscaldante è inserita con continuità, la temperatura stimata dal modello è sostanzialmente coerente con i valori misurati sperimentalmente. Per ogni prova di rigenerazione la composizione iniziale della soluzione liquida è stata posta uguale alla composizione ottenuta dalla simulazione al termine della precedente fase di assorbimento.

La validazione del modello è stata effettuata considerando come parametri di fitting la costante cinetica e l'energia di attivazione della reazione di decomposizione del carbonato. Dal fitting di tutte le prove effettuate a diversa temperatura e a diversa portata di aria (vedi Tabella 2) si è ottenuta la seguente relazione per la costante cinetica della reazione di decomposizione (in s⁻¹) in funzione della temperatura:

$$k_i = 1,5 \cdot 10^{-6} \cdot \exp \left[-\frac{38612}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{303,15} \right) \right] \quad (26)$$

Nelle Figure 9÷14 è riportato a titolo di esempio il confronto tra i dati sperimentali e i valori calcolati dal modello di simulazione: è evidente il buon accordo del modello con i risultati sperimentali. Si osserva che il valore della costante cinetica della reazione di decomposizione del carbonato è molto più bassa di quella stimata sulla base di una sperimentazione di laboratorio condotta con loading di CO₂ molto più elevati e soluzione soggetta a pochi cicli di assorbimento e rigenerazione [2].

Tabella 2 – Condizioni operative delle prove di rigenerazione utilizzate per il fitting (T_{SP}: temperatura di set point)

Prova	F _{ARIA} L/min	T _{INIZIALE} °C	T _{SP} °C
A	4,7	31	75
B	4,7	30	85
C	4,17	44	80
D	3	31	90
E	4,7	36	85
F	4,7	40	85
G	4,7	25	85
H	4,7	28	85
I	4,7	33	80

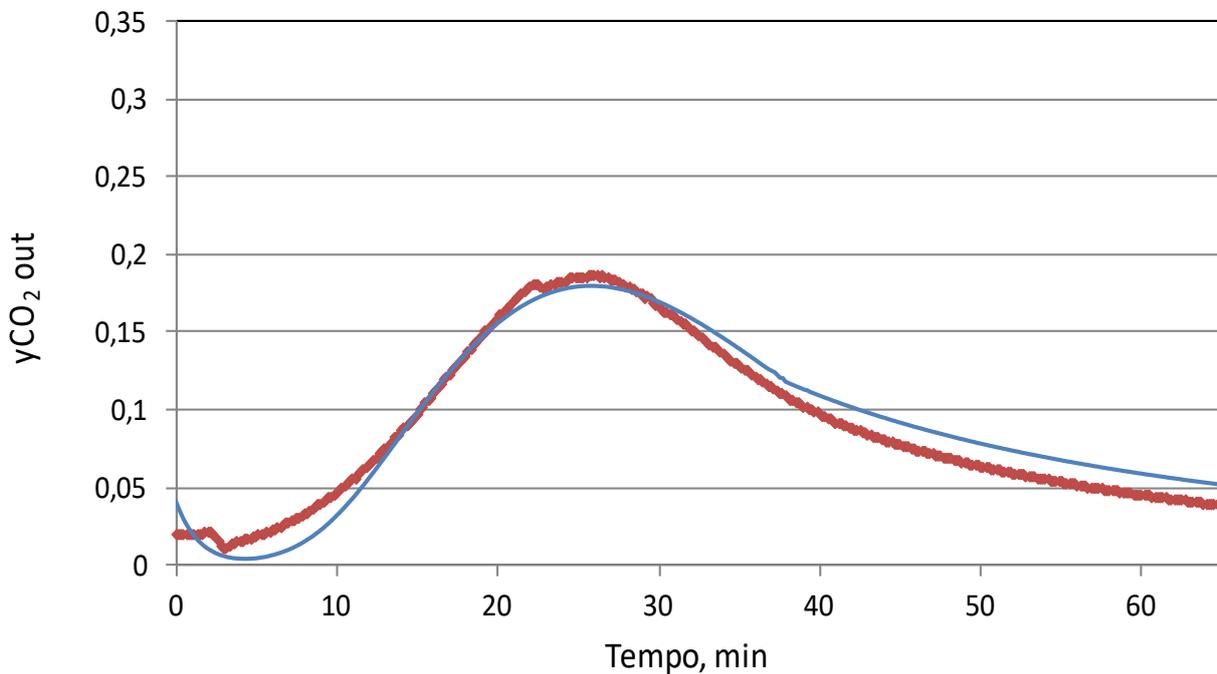


Figura 9 - Confronto tra i valori sperimentali (punti rossi) e i valori calcolati dal modello (linea blu) di alcune prove di rigenerazione condotte a diverse temperature del set point e a diverse portate di aria di stripping. Prova A: F_{ARIA} = 4,7 L/min, T_{SP} = 75 °C

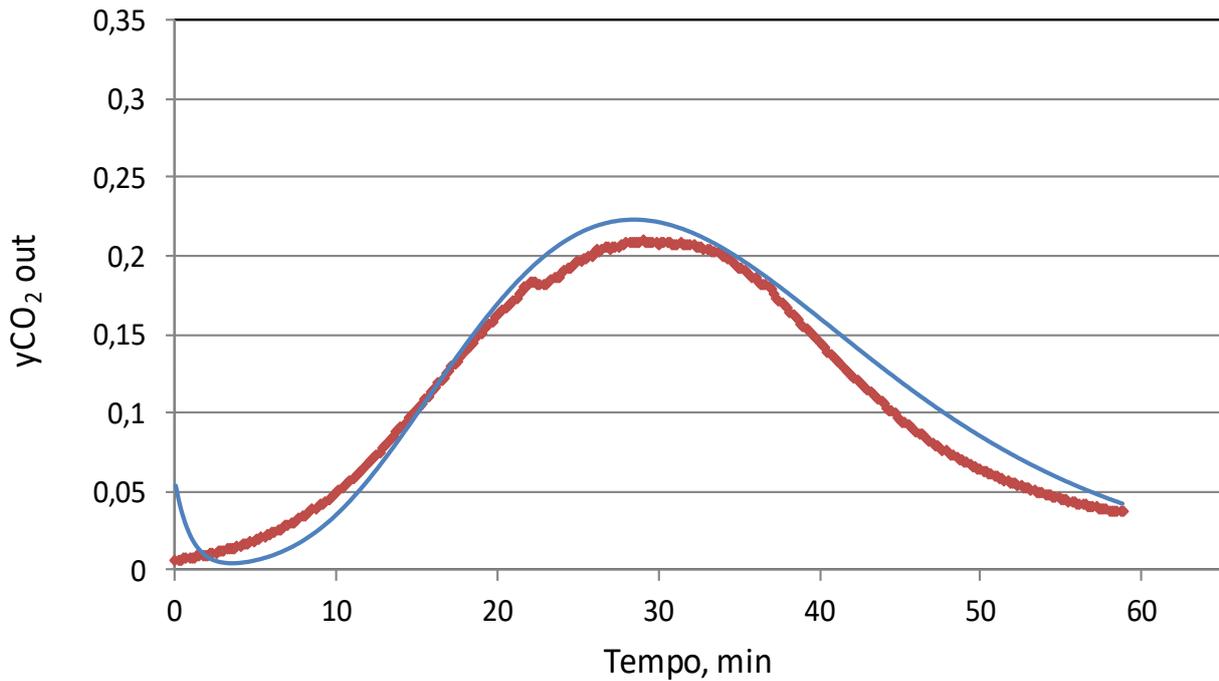


Figura 10 - Confronto tra i valori sperimentali (punti rossi) e i valori calcolati dal modello (linea blu) di alcune prove di rigenerazione condotte a diverse temperature del set point e a diverse portate di aria di stripping. Prova B: $F_{ARIA} = 4,7$ L/min, $T_{SP} = 85$ °C

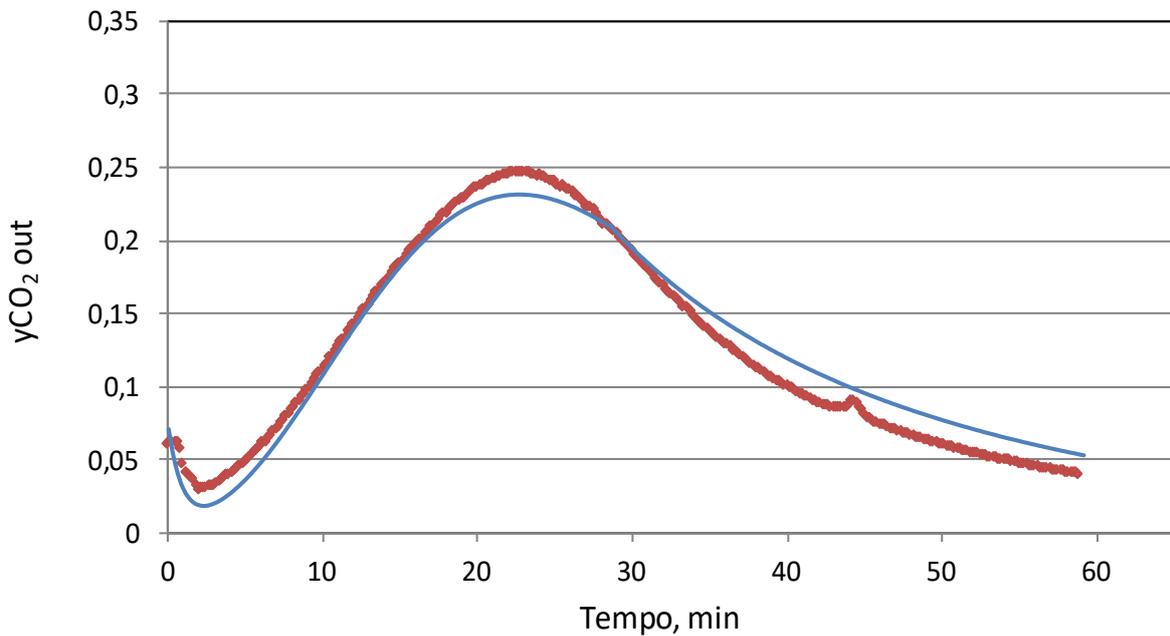


Figura 11 - Confronto tra i valori sperimentali (punti rossi) e i valori calcolati dal modello (linea blu) di alcune prove di rigenerazione condotte a diverse temperature del set point e a diverse portate di aria di stripping. Prova C: $F_{ARIA} = 4,17$ L/min, $T_{SP} = 80$ °C

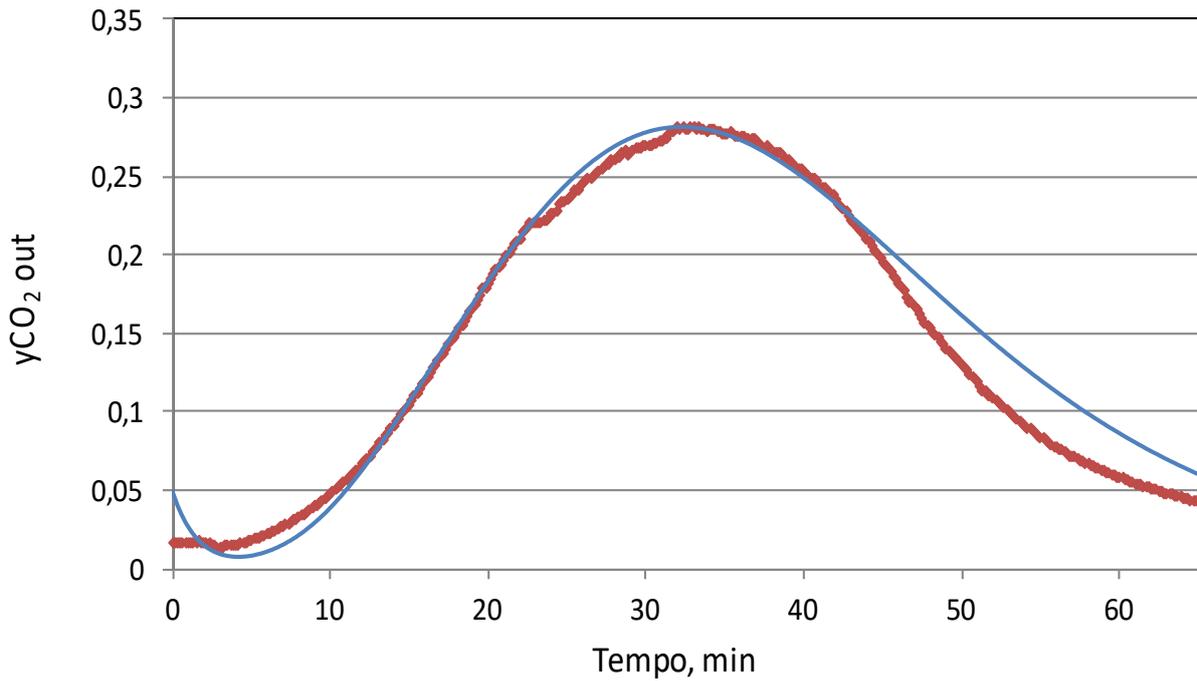


Figura 12 - Confronto tra i valori sperimentali (punti rossi) e i valori calcolati dal modello (linea blu) di alcune prove di rigenerazione condotte a diverse temperature del set point e a diverse portate di aria di stripping. Prova D: $F_{\text{ARIA}} = 3 \text{ L/min}$, $T_{\text{SP}} = 90 \text{ }^\circ\text{C}$

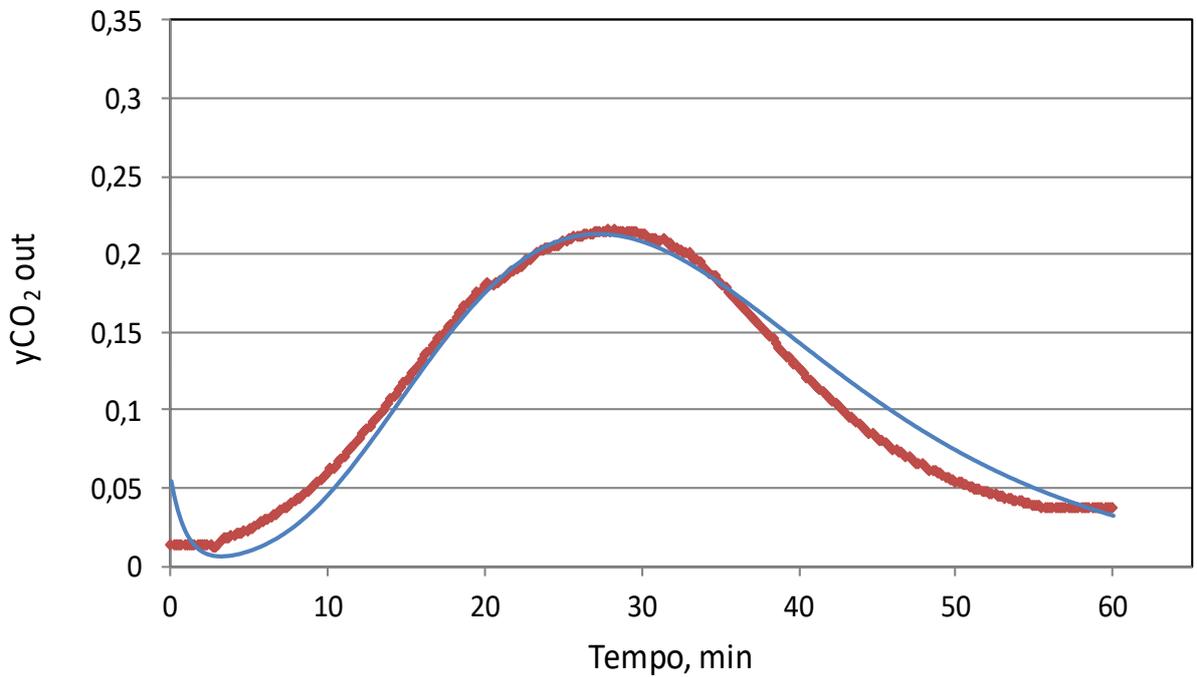


Figura 13 - Confronto tra i valori sperimentali (punti rossi) e i valori calcolati dal modello (linea blu) di alcune prove di rigenerazione condotte a diverse temperature del set point e a diverse portate di aria di stripping. Prova E: $F_{\text{ARIA}} = 4,7 \text{ L/min}$, $T_{\text{SP}} = 85 \text{ }^\circ\text{C}$

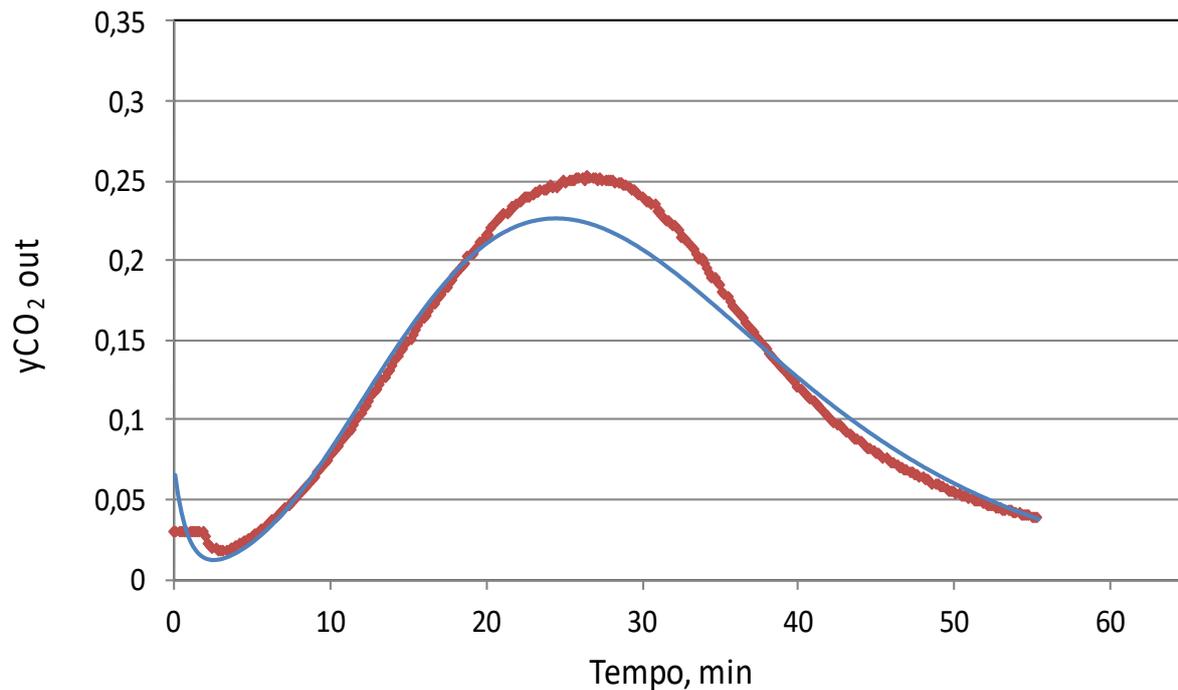


Figura 14 - Confronto tra i valori sperimentali (punti rossi) e i valori calcolati dal modello (linea blu) di alcune prove di rigenerazione condotte a diverse temperature del set point e a diverse portate di aria di stripping. Prova F: $F_{ARIA}= 4,7$ L/min, $T_{SP}= 85$ °C

4 Progettazione di processo di un impianto pilota

Sulla base dei risultati ottenuti nella fase di sperimentazione e nella relativa simulazione, si è effettuata la progettazione di processo assumendo i dati progetto riportati in Tabella 3.

Tabella 3 - Dati di progetto

Portata gas secco	10	Nm ³ /h
T	20	°C
Composizione		
CH ₄	55	% in vol (su base secca)
CO ₂	45	% in vol (su base secca)
H ₂ S	250	ppm

Si fa notare che la composizione di progetto è stata definita sulla base di informazioni fornite da una azienda agricola dotata di digestore anaerobico per la produzione di biogas. In particolare si assume che la corrente sia satura di umidità a 20 °C e pretrattata per abbattere la concentrazione di H₂S fino al valore indicato in tabella. Per quello che riguarda la portata di progetto si è assunto un valore più basso di quello originariamente previsto allo scopo di contenere il costo dell'impianto pilota.

Si fa inoltre presente che si è scelta la soluzione di un impianto operante in continuo allo scopo di contenere sia i costi di esercizio introducendo un recupero termico, sia i costi di impianto. Infatti, nel caso di impianto discontinuo, i reattori sono utilizzati sia in fase di stripping che in fase di rigenerazione, al contrario di quanto avviene nell'impianto continuo, dove uno è dedicato ed è dimensionato per la fase di assorbimento, l'altro è specifico per la fase di rigenerazione.

Le due unità principali di assorbimento e di rigenerazione sono state progettate adeguando il modello precedentemente descritto alla modalità di funzionamento continuo e quindi considerando le varie grandezze costanti nel tempo e tenendo conto delle correnti entranti e uscenti da ognuno dei due reattori. Inoltre, per quanto concerne il reattore di assorbimento, il k_1a è stato valutato in base alle correlazioni di van Dierendonck [12, 13] riportate da Froment et al. [14] in quanto più adatte, rispetto a quelle di Akita e Yoshida [8, 9], al caso dei reattori a bolle agitati.

Sono state analizzate diverse alternative, variando in particolare le modalità di rigenerazione della soluzione amminica (temperatura di esercizio e portata dell'aria di stripping) prevedendo o meno il recupero termico tra le soluzioni amminiche. Nella

Figura 15 è riportato lo schema di processo dell'impianto proposto. L'impianto si compone essenzialmente delle seguenti sezioni:

- pretrattamento del biogas, effettuato mediante raffreddamento (scambiatore E-1) e adsorbimento su carbone attivo (colonna C-1), per la disidratazione e la rimozione dell'H₂S residua;
- upgrading del biogas mediante assorbimento, a bassa temperatura e a pressione atmosferica, della CO₂ nella soluzione amminica. L'operazione viene condotta in un reattore (R-1) agitato meccanicamente, dotato di un serpentino di refrigerazione del liquido (E-2) e, in testa, di un condensatore per il recupero dei vapori di propanolo (E-3);
- rigenerazione della soluzione amminica con l'ausilio di aria di stripping. L'operazione viene condotta in un reattore (R-2) dotato di ricircolazione esterna del liquido, riscaldato con vapore a bassa pressione (scambiatore E-5). In testa al reattore è presente un condensatore (deflemmatore E-6) per il recupero dei vapori di propanolo;
- recupero termico tra la soluzione calda di ammina rigenerata e la soluzione fredda di ammina esausta. Per un recupero termico quanto più elevato possibile, si opera con bassi salti termici e pertanto si prevede l'uso di uno scambiatore di calore a piastre (E-4);

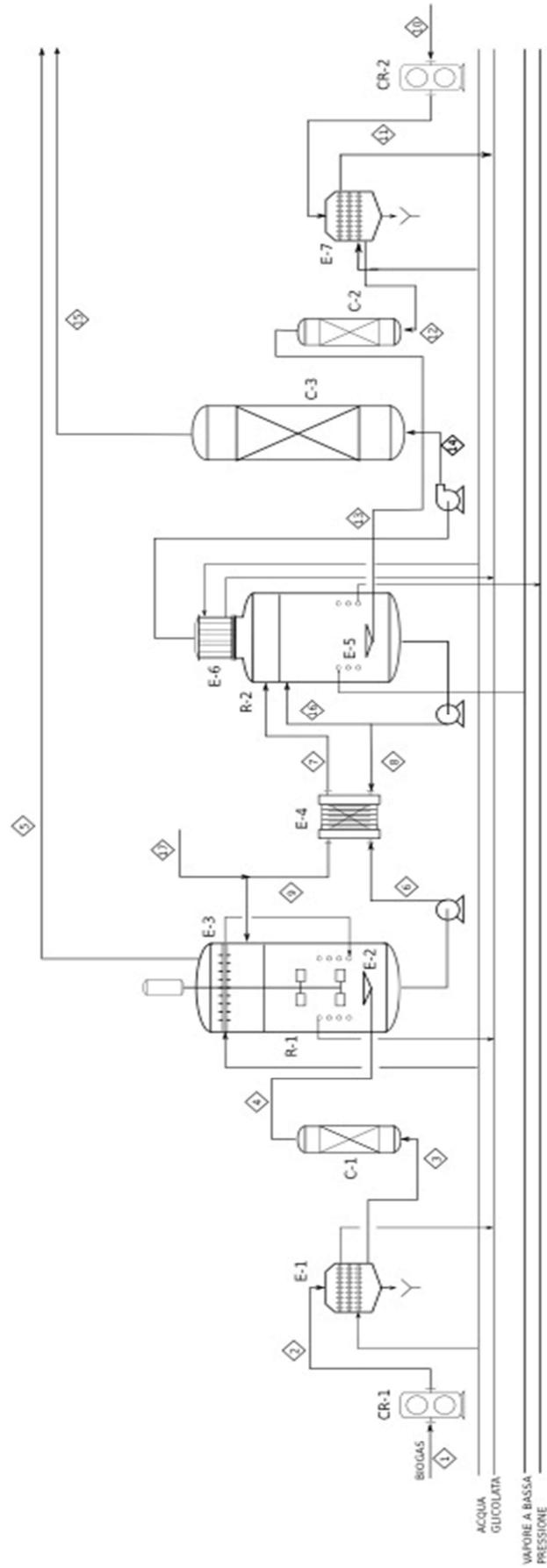


Figura 15 - Schema di processo dell'impianto pilota con recupero termico

- trattamento, mediante adsorbimento su carbone attivo (colonna di adsorbimento C-3), dell'off gas uscente dal reattore di rigenerazione per la rimozione completa dei vapori di propanolo, in modo da ottenere un effluente da immettere nell'atmosfera;
- pretrattamento (disidratazione) dell'aria di stripping, effettuato mediante raffreddamento (scambiatore E-7) e adsorbimento su gel di silice (colonna di adsorbimento C-2).

Si nota che la disidratazione del biogas e dell'aria è necessaria per evitare l'accumulo di acqua nella soluzione amminica.

4.1 Individuazione delle condizioni operative

La sperimentazione effettuata ha indicato che è conveniente operare l'assorbimento a temperatura intorno ai 40°C: in queste condizioni si ha una significativa riduzione della viscosità della soluzione glicol-propanolo con conseguente miglioramento del trasferimento di CO₂ dal gas al liquido; parallelamente si ha un incremento della cinetica della reazione diretta tra la CO₂ e l'ammina; questi due effetti prevalgono sulla concomitante riduzione della solubilità fisica della CO₂ nella soluzione e della costante di equilibrio della reazione tra CO₂ e ammina, determinando complessivamente una maggiore efficienza di assorbimento.

In dettaglio, per l'assorbimento si è assunta una portata di soluzione di ammina circolante di 2 m³/h e una percentuale di rigenerazione dell'ammina del 67% (soluzione amminica alimentata al reattore di assorbimento e al reattore di rigenerazione con un contenuto di ammina libera rispettivamente di 2,9 M e 2,7 M). Dal modello di simulazione sviluppato è stato determinato un volume utile del reattore di assorbimento pari a 1,8 m³. Per ridurre le perdite di propanolo, si è assunto di raffreddare la corrente di biometano uscente fino alla temperatura di -5 °C.

Per quanto concerne le condizioni di rigenerazione, sono state prese in esame diverse modalità di rigenerazione, sviluppando nei diversi casi i bilanci di materia e di energia; in particolare è stata presa in esame la possibilità di lavorare con una unità di rigenerazione di volume assegnato, variando la temperatura di rigenerazione e la portata di aria di stripping in modo da ottenere una concentrazione 2,9 M dell'ammina in uscita dal reattore di rigenerazione. Nel dettaglio si è considerata:

- rigenerazione a bassa temperatura (75 °C) con una portata di aria di 55 Nm³/h, nel seguito indicato come "Caso A"; sulla base del modello di simulazione sviluppato, in queste condizioni è necessario un volume di rigenerazione di 0,95 m³;
- rigenerazione a media temperatura (80 °C), nel seguito indicato come "Caso B"; per ottenere la rigenerazione necessaria con le stesse dimensioni della colonna di rigenerazione, in questo caso è sufficiente una portata di aria inferiore (40 Nm³/h);
- rigenerazione a alta temperatura (90 °C) con una portata di aria di stripping di 20 Nm³/h. Nel seguito questa condizione è indicata come "Caso C".

In tutti e tre i casi, per ridurre i consumi energetici, si prevede un recupero termico tra la soluzione amminica rigenerata ad alta temperatura e la soluzione amminica da rigenerare, da realizzare con uno scambiatore a piastre in modo da operare anche con un salto termico molto basso; in questa fase si è imposto un ΔT di 10 °C. In tutti i casi, si prevede di raffreddare l'off-gas prodotto nella fase di rigenerazione fino alla temperatura di -5 °C, in modo da ridurre i consumi di propanolo; inoltre l'off-gas viene inviato a una colonna a carbone attivo per la rimozione completa dei vapori di solventi organici in modo che l' off gas stesso possa essere immesso nell'atmosfera.

Nelle Tabelle 4 ÷ 9 sono riportate le portate e composizioni delle principali correnti dell'impianto e i consumi di energia delle apparecchiature di scambio termico e per la compressione dei gas, nelle tre condizioni considerate.

Tabella 4 - Correnti di processo dell'impianto per Trig = 75 °C (Caso A)

Corrente		Temper.	Press.	Portata		Composizione								
						CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Aria	nP	GE	AMP	CA	H ₂ S
		°C	bar	Nm ³ /h	m ³ /h	% mol	% mol	% mol	% mol	% mol	% mol	% mol	% mol	ppm
1	Biogas	20	1	10,2	-	53,7	44	2,3	-	-	-	-	-	250
2	Biogas	53	1,4	10,2	-	53,7	44	2,3	-	-	-	-	-	250
3	Biogas	5	1,4	10,1	-	54,7	44,7	0,6	-	-	-	-	-	250
4	Biogas	5	1,4	10,0	-	55	45	-	-	-	-	-	-	-
5	Biometano	-5	1	5,7	-	96,8	2,8	-	-	0,4	-	-	-	-
6	Soluzione amminica	40	1,5	-	2	-	0,008	-	-	33,8	44,5	20	1,7	-
7	Soluzione amminica	65	1,4	-	2	-	0,008	-	-	33,8	44,5	20	1,7	-
8	Soluzione amminica	75	1,5	-	2	-	0,03	-	-	33,8	44,9	20,4	0,9	-
9	Soluzione amminica	50	1,4	-	2	-	0,03	-	-	33,8	44,9	20,4	0,9	-
10	Aria	25	1	56,2	-	-	-	2,2	97,8	-	-	-	-	-
11	Aria	68	1,4	56,2	-	-	-	2,2	97,8	-	-	-	-	-
12	Aria	5	1,4	55,3	-	-	-	0,6	99,4	-	-	-	-	-
13	Aria	5	1,4	55	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
14	Off gas	5	1,1	59,3	-	-	7,3	-	92,3	0,4	-	-	-	-
15	Off gas	8	1	59,1	-	-	7,3	-	92,7	-	-	-	-	-
16	Ricircolo	75	1,5	-	60	-	0,03	-	-	33,8	44,9	20,4	0,9	-
17	Make up propanolo	25	1	-	8,6E-4	-	-	-	-	100	-	-	-	-

Tabella 5 - Carichi termici e consumi di energia nelle principali apparecchiature per Trig = 75 °C (Caso A)

Sigla Appar.	Apparecchiatura	Carichi termici	Consumi elettrici	Consumo vapore BP
		kW	kW	kg/h
E-1	condensatore vapor d'acqua (0,14 kg/h)	0,29	0,06	
E-2		14,80	2,96	
E-3	condensatore nP (0,52 kg/h)	0,23	0,05	
E-4	DTML = 10°C	34,80		
E-5		24,80		41
E-6	condensatore nP (27,4 kg/h)	8,10	1,62	
E-7	condensatore vapor d'acqua (0,71 kg/h)	1,60	0,32	
CR-1			0,15	
CR-2			0,87	
	Soffiante		0,23	

Tabella 6 - Correnti di processo dell'impianto per Trig = 80° C (Caso B)

Corrente		Temper.	Press.	Portata		Composizione								
						CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Aria	nP	GE	AMP	CA	H ₂ S
		°C	bar	Nm ³ /h	m ³ /h	% mol	% mol	% mol	% mol	% mol	% mol	% mol	% mol	ppm
1	Biogas	20	1	10,2	-	53,7	44,0	2,3	-	-	-	-	-	250
2	Biogas	53	1,4	10,2	-	53,7	44,0	2,3	-	-	-	-	-	250
3	Biogas	5	1,4	10,1	-	54,7	44,7	0,6	-	-	-	-	-	250
4	Biogas	5	1,4	10,0	-	55,0	45,0	-	-	-	-	-	-	-
5	Biometano	-5	1	5,7	-	96,8	2,8	-	-	0,4	-	-	-	-
6	Soluzione amminica	40	1,5	-	2	-	0,008	-	-	33,8	44,5	20	1,7	-
7	Soluzione amminica	70	1,4	-	2	-	0,008	-	-	33,8	44,5	20	1,7	-
8	Soluzione amminica	80	1,5	-	2	-	0,03	-	-	33,8	44,9	20,4	0,9	-
9	Soluzione amminica	50	1,4	-	2	-	0,03	-	-	33,8	44,9	20,4	0,9	-
10	Aria	25	1	40,8	-	-	-	2,2	97,8	-	-	-	-	-
11	Aria	68	1,4	40,8	-	-	-	2,2	97,8	-	-	-	-	-
12	Aria	5	1,4	40,2	-	-	-	0,6	99,4	-	-	-	-	-
13	Aria	5	1,4	40,0	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
14	Off gas	5	1,1	44,3	-	-	9,8	-	89,8	0,4	-	-	-	-
15	Off gas	8	1	44,1	-	-	9,8	-	90,2	-	-	-	-	-
16	Ricircolo	80	1,5	-	60	-	0,03	-	-	33,8	44,9	20,4	0,9	-
17	Make up propanolo	25	1	-	6,6E-4	-	-	-	-	100	-	-	-	-

Tabella 7 - Carichi termici e consumi di energia nelle principali apparecchiature per Trig = 80° C (Caso B)

Sigla Appar.	Apparecchiatura	Carichi termici	Consumi elettrici	Consumo vapore BP
		kW	kW	kg/h
E-1	condensatore vapor d'acqua (0,14 kg/h)	0,29	0,06	
E-2		14,80	2,96	
E-3	condensatore nP (0,52 kg/h)	0,23	0,05	
E-4	DTML = 10 °C	41,7		
E-5		24,33		40,2
E-6	condensatore nP (26,1 kg/h)	7,44	1,49	
E-7	condensatore vapor d'acqua (0,52 kg/h)	1,17	0,23	
CR-1			0,15	
CR-2			0,63	
	Soffiante		0,17	

Tabella 8 - Correnti di processo dell'impianto per Trig = 90° C (Caso C)

Corrente		Temper.	Press.	Portata		Composizione								
						CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Aria	nP	GE	AMP	CA	H ₂ S
		°C	bar	Nm ³ /h	m ³ /h	% mol	% mol	% mol	% mol	% mol	% mol	% mol	% mol	ppm
1	Biogas	20	1	10,2	-	53,7	44	2,3	-	-	-	-	-	250
2	Biogas	53	1,4	10,2	-	53,7	44	2,3	-	-	-	-	-	250
3	Biogas	5	1,4	10,1	-	54,7	44,7	0,6	-	-	-	-	-	250
4	Biogas	5	1,4	10,0	-	55	45	-	-	-	-	-	-	-
5	Biometano	-5	1	5,7	-	96,8	2,8	-	-	0,4	-	-	-	-
6	Soluzione amminica	40	1,5	-	2	-	0,008	-	-	33,8	44,5	20	1,7	-
7	Soluzione amminica	80	1,4	-	2	-	0,008	-	-	33,8	44,5	20	1,7	-
8	Soluzione amminica	90	1,5	-	2	-	0,03	-	-	33,8	44,9	20,4	0,9	-
9	Soluzione amminica	50	1,4	-	2	-	0,03	-	-	33,8	44,9	20,4	0,9	-
10	Aria	25	1	20,4	-	-	-	2,2	97,8	-	-	-	-	-
11	Aria	68	1,4	20,4	-	-	-	2,2	97,8	-	-	-	-	-
12	Aria	5	1,4	20,1	-	-	-	0,6	99,4	-	-	-	-	-
13	Aria	5	1,4	20	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
14	Off gas	5	1,1	24,3	-	-	17,8	-	81,8	0,4	-	-	-	-
15	Off gas	8	1	24,2	-	-	17,9	-	82,1	-	-	-	-	-
16	Ricircolo	90	1,5	-	60	-	0,03	-	-	33,8	44,9	20,4	0,9	-
17	Make up propanolo	25	1	-	3,9E-4	-	-	-	-	100	-	-	-	-

Tabella 9 - Carichi termici e consumi di energia nelle principali apparecchiature per Trig = 90° C (Caso C)

Sigla Appar.	Apparecchiatura	Carichi termici	Consumi elettrici	Consumo vapore BP
		kW	kW	kg/h
E-1	condensatore vapor d'acqua (0,14 kg/h)	0,29	0,06	
E-2		14,80	2,96	
E-3	condensatore nP (0,52 kg/h)	0,23	0,05	
E-4	DTML = 10 °C	55,50		
E-5		23,50		37,48
E-6	condensatore nP (24,1 kg/h)	6,55	1,31	
E-7	condensatore vapor d'acqua (0,25 kg/h)	0,57	0,11	
CR-1			0,15	
CR-2			0,31	
	Soffiante		0,09	

Si nota che, nella fase di stripping, è conveniente operare a temperatura elevata con ridotta portata di aria; in queste condizioni, infatti, si riducono i consumi energetici per la compressione e la disidratazione dell'aria; parallelamente si riducono le perdite di propanolo per evaporazione e quindi anche il carico sulla colonna di adsorbimento a carbone attivo posto sulla linea di scarico dell'off-gas.

Sulla base dei risultati ottenuti, effettuando la rigenerazione a 90 °C, si può utilizzare una portata di stripping di 20 Nm³/h. Per cercare di ridurre ulteriormente i consumi energetici, che appaiono comunque significativi, si è analizzata anche la possibilità di operare un recupero termico più spinto tra le soluzioni amminiche, riducendo il ΔT da 10 °C a 5 °C (vedi Tabella 10). Come evidenziato dal confronto tra i risultati riportati nella Tabella 9 e Tabella 10, l'abbassamento del ΔT porta a una notevole riduzione dei consumi energetici.

Tabella 10- Carichi termici e consumi di energia nelle principali apparecchiature per Trig = 90 °C e ΔT = 5 °C

Sigla Appar.	Apparecchiatura	Carichi termici	Consumi elettrici	Consumo vapore BP
		kW	kW	kg/h
E-1	condensatore vapor d'acqua (0,14 kg/h)	0,29	0,06	
E-2		7,80	1,56	
E-3	condensatore nP (0,52 kg/h)	0,23	0,05	
E-4	DTML = 5 °C	62,6		
E-5		16,8		27,7
E-6	condensatore nP (24,1 kg/h)	6,55	1,31	
E-7	condensatore vapor d'acqua (0,25 kg/h)	0,57	0,11	
CR-1			0,15	
CR-2			0,31	
	Soffiante		0,09	

4.2 Dimensionamento di massima delle principali apparecchiature nelle condizioni prescelte

Sulla base dei dati di progetto riportati in Tabella 3 e considerando il processo di rigenerazione alla temperatura massima investigata (90 °C), si è proceduto al dimensionamento di massima delle principali apparecchiature dell'impianto pilota (vedi Figura 15). A questa temperatura è possibile utilizzare una portata ridotta di aria di stripping, limitando in tal modo le perdite di propanolo con l'off gas. In particolare, nelle

Tabelle 11 e 12 sono riportate le dimensioni di massima ottenute. Si osserva che il volume del reattore di rigenerazione risulta all'incirca pari alla metà di quello del reattore di assorbimento, giustificando in tal modo la scelta di operare il processo in continuo, escludendo l'utilizzo dello stesso reattore in entrambe le fasi del processo. Risulta inoltre notevole la dimensione della colonna di adsorbimento adibita alla rimozione del propanolo prima dello scarico della corrente di off gas nell'atmosfera: infatti, nonostante la scelta di un' alta temperatura di rigenerazione e quindi di bassa portata di aria di stripping, le perdite di propanolo risultano comunque molto elevate. Evidentemente, per ottenere un minor carico sulla colonna di adsorbimento, sarebbe necessario un recupero più spinto del propanolo mediante l'ausilio di un fluido criogenico che consenta di abbassare la temperatura di condensazione rispetto a quella assunta in fase di progetto (-5 °C).

Si fa notare l'elevato valore della superficie di scambio dello scambiatore E-4 (a piastre); ciò è dovuto alla necessità di recuperare al massimo la potenza termica della corrente rigenerata preriscaldando la corrente esaurita. Come detto, lo scambiatore a piastre consente di operare con bassi valori di salto termico (la letteratura tecnica riporta scambiatori a piastre progettati per lavorare con differenze di temperature medie logaritmiche anche di solo 1 °C, [15]) e permette di effettuare una modulazione del recupero termico stesso variando il numero delle piastre dello scambiatore.

Al contrario, gli scambiatori E-1 ed E-7 (deumidificatori rispettivamente del biogas e dell'aria di stripping) sono caratterizzati da superfici di scambio molto ridotte e quindi potrebbero essere sostituiti da gruppi di deumidificazione commerciali. Gli scambiatori E-2 ed E-5 sono dei serpentini all'interno dei reattori per mantenere la temperatura di esercizio costante e pari al valore di progetto; infine gli scambiatori E-3 ed E-6 sono banchi di tubi montati sulla sommità dei reattori e, come già precedentemente riportato, hanno lo scopo di condensare il propanolo presente rispettivamente nella corrente di biometano trattato e nell'off-gas.

Tabella 11 - Dimensioni dei reattori e delle colonne di adsorbimento

R-1 (assorbimento)	V utile, m ³		1,8
		H, m	1,6
		D, m	1,2
	V apparecchiatura, m ³		2,4
		H, m	2,1
		D, m	1,2
R-2 (rigenerazione)	V utile, m ³		0,94
		H, m	1,2
		D, m	1
	V apparecchiatura, m ³		1,3
		H, m	1,7
		D, m	1
C-1	Massa carbone attivo, kg		182
	Durata carbone attivo, d		300
	V adsorbente, m ³		0,4
	D letto, m		0,7
	H letto, m		1
	V apparecchiatura, m ³		0,6
C-2	Massa gel di silice, kg		390
	Durata gel di silice, d		60
	V adsorbente, m ³		0,86
	D letto, m		0,87
	H letto, m		1,4
	V apparecchiatura, m ³		1,2
C-3	Massa carbone attivo, kg		790
	Durata carbone attivo, d		30
	V adsorbente, m ³		1,8
	D letto, m		1,2
	H letto, m		1,6
	V apparecchiatura, m ³		2,4

Tabella 12 – Caratteristiche principali delle apparecchiature di scambio

Sigla Apparecchiatura		E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7
Coefficiente di scambio	kW/(m ² K)	0,1	0,19	0,1	0,8	1	0,6	0,1
Superficie di scambio	m ²	0,09	1,75	0,14	7	0,6	0,55	0,15

4.3 Simulazione e dimensionamento di massima delle principali apparecchiature in assenza di recupero termico

In fase di realizzazione di un impianto pilota di bassa potenzialità, al fine di ridurre i costi di impianto, si è considerata la possibilità di realizzare un impianto senza recuperi termici secondo lo schema riportato nella Figura 16. In questo modo si è eliminato lo scambiatore a piastre, generalmente più costoso di uno scambiatore a fascio tubiero, ma necessario in questo caso per operare con bassi scambi termici. I bilanci di materia restano inalterati rispetto al caso di presenza di recupero termico (vedi Tabelle 4, 6, 8). Nelle Tabelle 13÷15 sono riportati, per questa tipologia di impianto, i consumi di energia delle apparecchiature di scambio termico e per la compressione dei gas nelle tre condizioni considerate (Trig di 75, 80 e 90 °C).

Come evidenziato dai risultati riportati nelle tabelle, i consumi energetici diventano proibitivi; in particolare, il consumo di energia elettrica per la refrigerazione del liquido nel reattore di assorbimento aumenta all'aumentare della temperatura di rigenerazione, così come il consumo di vapore impiegato per riscaldare la soluzione nel reattore di rigenerazione.

Al contrario, i consumi per la condensazione del propanolo nello scambiatore E-6, per la disidratazione dell'aria di stripping nello scambiatore E-7 e per il funzionamento del compressore CR-2 e della soffiante diminuiscono all'aumentare della temperatura di rigenerazione prescelta. Come precedentemente indicato, ciò è dovuto al fatto che, a parità di volume del reattore R-2, se si lavora con temperature di rigenerazione più basse, è necessario inviare portate di aria maggiori per ottenere lo stesso grado di rigenerazione e quindi spendere maggiore energia per il trattamento dell'aria (disidratazione) e della corrente di off-gas (condensazione del propanolo); ciò comporta, a parità di durata del letto adsorbente, una maggiore quantità di materiale adibito alla completa rimozione del propanolo prima dello scarico dell'off gas in atmosfera.

Nelle Tabelle 16-18 è riportato il dimensionamento di massima delle principali apparecchiature per questa tipologia di impianto (assenza di recupero termico) per le due temperature estreme di 75 e 90 °C; in particolare nelle Tabelle 16 e 17 sono riportate rispettivamente le dimensioni delle colonne di adsorbimento C-2 e C-3 e delle apparecchiature di scambio termico per Trig di 75 °C (le dimensioni dei due reattori, della colonna C-1 e degli scambiatori E-1 ed E-3 restano invariate e pari a quelle riportate nelle Tabelle 11 e 12).

Si osservano le elevate dimensioni di entrambe le colonne di adsorbimento, in particolar modo della colonna C-3, dato che, come indicato sopra, è richiesta una notevole portata d'aria per la rigenerazione della soluzione amminica. Nel caso di Trig di 90 °C, l'eliminazione del recupero termico comporta esclusivamente un aumento delle superfici di scambio dei due scambiatori E-2 ed E-5 collocati all'interno dei reattori, i cui valori sono riportati in Tabella 18.

Tabella 13 - Carichi termici e consumi di energia nelle principali apparecchiature per Trig = 75 °C

Sigla Appar.	Apparecchiatura	Carichi termici	Consumi elettrici	Consumo vapore BP
		kW	kW	kg/h
E-1	condensatore vapor d'acqua (0,14 kg/h)	0,29	0,06	
E-2		49,60	9,92	
E-3	condensatore nP (0,52 kg/h)	0,23	0,05	
E-5		59,6		98,6
E-6	condensatore nP (27,4 kg/h)	8,10	1,62	
E-7	condensatore vapor d'acqua (0,71 kg/h)	1,60	0,32	
CR-1			0,15	
CR-2			0,87	
	Soffiante		0,23	

Tabella 14 - Carichi termici e consumi di energia nelle principali apparecchiature per Trig = 80 °C

Sigla Appar.	Apparecchiatura	Carichi termici	Consumi elettrici	Consumo vapore BP
		kW	kW	kg/h
E-1	condensatore vapor d'acqua (0,14 kg/h)	0,29	0,06	
E-2		56,50	11,30	
E-3	condensatore nP (0,52 kg/h)	0,23	0,05	
E-5		66,03		109,2
E-6	condensatore nP (26,1 kg/h)	7,44	1,49	
E-7	condensatore vapor d'acqua (0,52 kg/h)	1,17	0,23	
CR-1			0,15	
CR-2			0,63	
	Soffiante		0,17	

Tabella 15 - Carichi termici e consumi di energia nelle principali apparecchiature per Trig = 90 °C

Sigla Appar.	Apparecchiatura	Carichi termici	Consumi elettrici	Consumo vapore BP
		kW	kW	kg/h
E-1	condensatore vapor d'acqua (0,14 kg/h)	0,29	0,06	
E-2		70,3	14,06	
E-3	condensatore nP (0,52 kg/h)	0,23	0,05	
E-5		79		130,7
E-6	condensatore nP (24,1 kg/h)	6,55	1,31	
E-7	condensatore vapor d'acqua (0,25 kg/h)	0,57	0,11	
CR-1			0,15	
CR-2			0,31	
	Soffiante		0,09	

Tabella 16 - Dimensioni delle colonne di adsorbimento per Trig = 75 °C

C-2	Massa gel di silice, kg	1070
	Durata gel di silice, d	60
	V adsorbente, m ³	2,4
	D letto, m	1,3
	H letto, m	1,8
	V apparecchiatura, m ³	3,2
C-3	Massa carbone attivo, kg	2060
	Durata carbone attivo, d	30
	V adsorbente, m ³	4,6
	D letto, m	1,6
	H letto, m	2,3
	V apparecchiatura, m ³	5,8

Tabella 17 – Caratteristiche principali delle apparecchiature di scambio per Trig = 75 °C

		E-2	E-5	E-6	E-7
Superficie di scambio	m ²	5,7	1,1	0,8	0,42

Tabella 18 – Caratteristiche principali delle apparecchiature di scambio per Trig = 90 °C

		E-2	E-5
Superficie di scambio	m ²	8,1	2

4.4 Incidenza della qualità del biogas in ingresso e delle specifiche di purezza del biometano in uscita sui consumi energetici

Un'analisi dei risultati riportati nei precedenti paragrafi evidenzia che il processo di upgrading basato sull'assorbimento della CO₂ mediante soluzioni amminiche non acquose risulta relativamente oneroso in termini di consumi energetici: in particolare, volendo ottenere biometano con un contenuto di CO₂ inferiore al 3% a partire da un biogas con il 55% di metano, pur effettuando il recupero termico tra le soluzioni amminiche, si ha un consumo di energia termica e di energia elettrica pari rispettivamente a circa 15 e 3,5 MJ/Nm³ di biometano. In queste condizioni il processo non appare competitivo rispetto a processi di upgrading basati sull'uso di soluzioni acquose di ammine o basati sulla pressure swing adsorption (PSA).

Si fa tuttavia notare che il progetto è stato sviluppato assumendo di disporre in uscita dal digestore di un biogas di bassa qualità (55% di metano) e si è assunta una specifica molto severa (97% di metano) sulla qualità del biometano prodotto, immaginando che questo debba essere immesso nella rete gas [16].

Nel presente paragrafo vengono riportati i risultati di alcune simulazioni effettuate per valutare in che misura questi dati di progetto incidano sui consumi energetici, verificando quindi se in condizioni diverse il processo possa essere più interessante e competitivo.

Come prima cosa, si è valutata l'incidenza della qualità del biogas di alimentazione sui consumi energetici del processo, considerando l'upgrading di un biogas al 65% di CH₄. Come riportato nella Tabella 19, in queste condizioni è possibile operare con portate di aria di stripping inferiori (pari circa al 60% della portata necessaria per un biogas al 55% di metano) con conseguente significativa riduzione della portata di propanolo persa per evaporazione. In questo modo si riduce la potenza termica per la condensazione del propanolo e si limita il carico sulla colonna di adsorbimento. In alternativa, mantenendo il valore della portata di aria al

valore base, è possibile lavorare con più basse portate di soluzione amminica circolante, con gli ovvi risparmi energetici connessi. Ad esempio, se si opera con una portata di aria pari a 20 Nm³/h (valore base), inviando un biogas di migliore qualità, i consumi di energia termica e di energia elettrica si riducono rispettivamente a 9,5 e 2 MJ/Nm³ di biometano se nel recupero termico si mantiene il ΔT a 10 °C o rispettivamente a 7,2 e 1,6 MJ/Nm³ di biometano se si progetta in condizioni di recupero termico più spinto ($\Delta T = 5^\circ\text{C}$). Valori quasi simili dei consumi energetici si ottengono riducendo la portata di aria di stripping a 12 Nm³/h e mantenendo un recupero termico spinto: in questo caso, come detto, si ha l'ulteriore vantaggio di lavorare con una ridotta portata di n-propanolo alla colonna di adsorbimento e lo svantaggio di utilizzare una portata di soluzione amminica circolante maggiore.

Per quanto concerne la specifica di purezza del biometano uscente dall'upgrading, è stata considerata come alternativa la progettazione di un sistema per la produzione di una corrente di metano con una concentrazione massima di CO₂ del 5%. E' da notare che questa specifica può essere accettabile se il biometano viene usato per autotrazione o per l'immissione in rete gas in altri contesti europei (ad esempio, Germania, Svizzera e Olanda accettano biometano con un contenuto di CO₂ minore del 6%). Nella Tabella 20 sono riassunti i risultati ottenuti con questa specifica, sia per un biogas al 55% di metano che per un biogas al 65%.

Tabella 19 – Condizioni operative e consumi energetici con un biogas al 65% di CH₄

Trig	Aria	ΔT_{ML}	Soluzione circolante	Energia termica	Energia elettrica	Portata di nP alla colonna C-3
°C	Nm ³ /h	°C	Nm ³ /h	MJ/Nm ³ _{biom}	MJ/Nm ³ _{biom}	kg/h
90	12	10	2	11,3	2,3	0,15
90	12	5	2	7,5	1,6	0,15
90	20	10	1,2	9,5	2,0	0,24
90	20	5	1,2	7,2	1,6	0,24

Tabella 20 – Condizioni operative e consumi energetici per un biometano con non più del 5% di CO₂

CH ₄ nel biogas	Trig	Aria	ΔT_{ML}	Soluzione circolante	Energia termica	Energia elettrica	Portata di nP alla colonna C-3
%	°C	Nm ³ /h	°C	Nm ³ /h	MJ/Nm ³ _{biom}	MJ/Nm ³ _{biom}	kg/h
0,55	90	10	10	1,1	9,3	1,9	0,14
0,55	90	10	5	1,1	6,9	1,4	0,14
0,55	90	20	10	0,7	9,2	2	0,24
0,55	90	20	5	0,7	7,6	1,5	0,24
0,65	90	5	10	1,1	6,8	1,3	0,08
0,65	90	5	5	1,1	4,7	0,9	0,08

5 Conclusioni

L'attività svolta dal Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente ha riguardato da una parte la correlazione dei dati sperimentali ottenuti da un impianto di laboratorio e dall'altra il dimensionamento di un impianto dimostrativo.

In dettaglio nella prima parte del report viene validato il modello di simulazione dinamica di un impianto di upgrading del biogas basato sull'assorbimento della CO₂ in soluzione di ammine in solvente organico. La validazione del modello e la stima dei parametri cinetici e di trasporto caratterizzanti il sistema sono stati effettuati sulla base della sperimentazione sul prototipo realizzato presso il Centro Ricerche Enea Casaccia, funzionante in modalità semi-batch mediante reattori a bolle operanti alternativamente in fase di assorbimento e di rigenerazione.

Lo studio della fase di assorbimento ha evidenziato che:

- è conveniente operare a temperatura intorno ai 40°C, dal momento che, in queste condizioni, si ha una significativa riduzione della viscosità della soluzione glicol-propanolo (migliora il trasferimento della CO₂ dal gas al liquido) e un aumento della cinetica della reazione diretta tra la CO₂ e l'ammina; questi due effetti prevalgono sulla concomitante riduzione della solubilità fisica della CO₂ nella soluzione e della costante di equilibrio della reazione tra CO₂ e ammina, determinando complessivamente una maggiore efficienza di assorbimento;
- si ha un notevole miglioramento delle prestazioni del reattore se si migliora la distribuzione del gas (aumenta la turbolenza del sistema gas-liquido) dal momento che viene significativamente favorito il trasferimento della CO₂ dal gas al liquido; la simulazione indica infatti che la velocità di trasferimento della CO₂ dal gas al liquido è controllante per la cinetica globale di assorbimento;
- Il modello proposto è idoneo a rappresentare i dati sperimentali utilizzando espressioni di letteratura per il coefficiente di trasporto e valutando dal fitting dei dati l'andamento della costante cinetica in funzione della temperatura.

Lo studio della fase di rigenerazione, condotto a temperature tra 75 e 90°C, ha messo in luce che:

- come è prevedibile, la decomposizione del carbonato è più veloce se si opera a temperature elevate e con maggiori portate di aria di stripping;
- il modello proposto è idoneo a rappresentare l'evoluzione della fase di rigenerazione; i valori della costante cinetica e la sua dipendenza dalla temperatura sono anche in questo caso determinati dal fitting dei dati sperimentali;
- nella fase di rigenerazione ad alta temperatura si ha una significativa evaporazione del solvente più volatile (n-propanolo) ed è necessario ottimizzare le condizioni operative per minimizzare le perdite di propanolo; in ogni caso è necessario prevedere un trattamento dell'off gas prima dell'immissione in atmosfera per la rimozione dei VOC.

Nella seconda parte del lavoro, sulla base dei risultati ottenuti, il modello è stato utilizzato per il dimensionamento di massima di un impianto pilota, funzionante in continuo, per il trattamento di 10 Nm³/h di biogas, da installare presso una azienda agricola dotata di digestore anaerobico di produzione di biogas con un tenore di metano del 55%. Specifica del progetto è l'ottenimento di biometano con un contenuto di CO₂ inferiore al 3% idoneo per l'immissione nella rete gas.

La scelta di un impianto continuo consente di effettuare i recuperi termici e di ottimizzare il dimensionamento delle apparecchiature per l'assorbimento e la rigenerazione. Anche nella progettazione dell'impianto pilota si è scelto di operare l'assorbimento con un reattore a bolle a causa del basso valore della costante cinetica della reazione della CO₂ con l'ammina.

Nel progetto sono stati inclusi:

- il recupero termico tra la soluzione amminica rigenerata e la soluzione amminica usata nell'assorbimento; a questo scopo è stato utilizzato uno scambiatore a piastre che consente il recupero energetico anche nel caso di salti termici bassi;

- i trattamenti per la disidratazione spinta del biogas da trattare e dell'aria di stripping, necessari per evitare l'accumulo di acqua nella soluzione amminica che, contenendo glicol, è fortemente idroscopica. Si nota, però, che allo stato attuale non sono disponibili informazioni sull'effetto dell'umidità in prove ripetute di assorbimento/desorbimento; in particolare si dovrebbe valutare in che misura la presenza di umidità nella soluzione amminica influisce sull'assorbimento della CO₂ e sulle condizioni di rigenerazione della soluzione amminica. Ovviamente se si evidenziasse che la disidratazione spinta del biogas e, soprattutto, la disidratazione dell'aria di stripping non fosse necessaria, si avrebbe una riduzione significativa dei consumi energetici e dei costi del processo;
- I trattamenti della corrente di off-gas in modo da avere una corrente scaricabile nell'atmosfera. In particolare è previsto un raffreddamento della corrente di off-gas per la condensazione e il recupero del propanolo, ma anche, per esigenze di carattere ambientali, l'adsorbimento del propanolo non condensato su un letto a carbone attivo. L'adsorbimento potrebbe non essere necessario se si inviassero la corrente di off-gas direttamente in torcia.

I consumi di energia termica e elettrica, pari rispettivamente a circa 15 e 3,5 MJ/Nm³ di biometano, appaiono relativamente elevati; si nota tuttavia che i consumi energetici si riducono notevolmente se si effettua l'upgrading a partire da un biogas di migliore qualità oppure se si accetta una specifica meno severa sulla qualità del biometano prodotto.

6 Riferimenti bibliografici

- [1] S. Lai, F. Mani, M. Passaponti e P. Stoppioni, «Studio dei processi chimico-fisici di upgrading del biogas a biometano con separazione della CO₂ mediante assorbimento con soluzioni amminiche in solvente organico,» *Ricerca del sistema elettrico, Report Rds/2013/169*.
- [2] M.C. Annesini, R. Augelletti, P. D. Filippis, M. Scarsella e N. Verdone, «Sviluppo di un processo di separazione della CO₂ dal biogas mediante assorbimento con soluzioni amminiche in solvente organico,» *Ricerca di sistema elettrico, Report Rds/PAR2013/253*.
- [3] M.C. Annesini, R. Augelletti, F. Gironi e M. Murmura, «Processo semi-batch per l'upgrading del biogas per assorbimento della CO₂ con soluzioni di AMP in solvente organico: Simulazione dinamica di un prototipo e analisi tecnico-economica di un impianto full-scala,» *Ricerca di sistema elettrico, Report Rds/PAR2014/155*.
- [4] D. Zheng, W. Ma, R. We e T. D. Guo, «Solubility study of methane, carbon dioxide and nitrogen in ethylene glycol at elevated temperatures and pressures,» *Fluid Phase Equilibria*, vol. 155, p. 277–286, 1999.
- [5] J. Zheng, J. Tan, Y. J. Wang e G. S. Luo, «CO₂ Solubility in a Mixture Absorption system of 2-amino-2-methyl-1-propanol with Glycol,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, pp. 11236-11244, 2012.
- [6] C. Zheng, J. Tan, Y. J. Wang e G. S. Luo, «CO₂ solubility in a mixture absorption system of 2-amino-2-methyl-1-propanol with ethylene glycol,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, p. 12247–12252, 2013.
- [7] P. V. Dankwerts, *Gas-liquid reactions*, McGraw-Hill Book Company, 1970.
- [8] K. Akita e F. Yoshida, «Bubble size, interfacial area and liquid-phase mass transfer coefficient in bubble columns,» *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, vol. 13, pp. 84-91, 1974.
- [9] K. Akita e F. Yoshida, «Gas holdup and volumetric mass transfer coefficient in bubble columns: effects of liquid properties,» *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, vol. 12, pp. 76-80, 1973.
- [10] Y. Shah, B. Kelkar, S. Godbole, W. Deckwer e W.D., «Design Parameters Estimations For Bubble Column Reactors,» *AIChE Journal*, vol. 28, pp. 353-379, 1982.
- [11] W. H. McAdams, *Heat Transmission 3rd Edition*, New York: McGraw-Hill, 1954.
- [12] L. L. van Dierendonck, «Vergrotingsregels voor gasbelwassers,» Ph.D. Thesis, Twente University, The Netherlands, 1970.
- [13] L. L. van Dierendonck, J. M. H. Fortuin e D. Vandenbos, *Proceedings fourth European symposium chemical reactors in England*, Brussels, 1968: Pergamon Press, 1971.
- [14] G. F. Froment, K. B. Bischoff e J. De Wilde, *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, 2010.
- [15] Techno system, «Descrizione e Teoria 20110801_ITA_1.pdf,» [Online].
- [16] SNAM RETE GAS, «Proposta di aggiornamento del codice di rete SNAM RETE GAS, allegato 11 A, approvato con delibera del' AEEGSI del 28/4/2016».