



Ricerca di Sistema elettrico

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

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

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

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

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

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Sviluppo del processo di separazione della CO₂ dal biogas mediante assorbimento con soluzioni di AMP in solvente organico"*

Responsabile scientifico ENEA: Paola Gislon

Responsabile scientifico Università: Maria Cristina Annesini

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 IMPOSTAZIONE DEL MODELLO.....	7
2.1 INTERAZIONI TRA CO ₂ E AMMINE IN SOLVENTI ORGANICI.....	7
2.2 CONDIZIONI DI EQUILIBRIO.....	7
2.3 CINETICA DI REAZIONE.....	8
2.4 CINETICA DI ASSORBIMENTO.....	9
3 SIMULAZIONE DINAMICA DEL PROTOTIPO.....	10
3.1 FASE DI ASSORBIMENTO.....	10
3.1.1 <i>Modello del reattore</i>	10
3.1.2 <i>Risultati della simulazione</i>	14
3.1.3 <i>Analisi di sensitività</i>	18
3.1.4 <i>Risposta del sistema alle variazioni di portata e composizione della corrente di biogas</i>	20
3.1.5 <i>Valutazione delle perdite di metano</i>	21
3.2 FASE DI RIGENERAZIONE.....	22
3.2.1 <i>Modellizzazione della fase di rigenerazione</i>	22
3.2.2 <i>Risultati della simulazione</i>	24
3.2.3 <i>Analisi di sensitività</i>	31
3.3 MODELLIZZAZIONE DEL CICLO COMPLETO DI ASSORBIMENTO E RIGENERAZIONE.....	32
4 ANALISI DEI RISULTATI SPERIMENTALI PRELIMINARI E PROGRAMMAZIONE DELLA SPERIMENTAZIONE.....	35
4.1 PROVE PRELIMINARI.....	35
4.2 INDICAZIONI PER LA SPERIMENTAZIONE.....	35
5 FATTIBILITÀ TECNICO-ECONOMICA.....	37
5.1 PROGETTAZIONE DI MASSIMA DI IMPIANTI FULL SCALE.....	37
5.2 VALUTAZIONE DEI CONSUMI ENERGETICI.....	37
5.3 ANALISI ECONOMICA.....	39
5.3.1 <i>Valutazione dei costi di capitale</i>	39
5.3.2 <i>Valutazione dei costi di esercizio</i>	39
5.3.3 <i>Valutazione del costo di upgrading</i>	40
6 CONCLUSIONI.....	41
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	43
APPENDICE A – STIMA DELLA COSTANTE DI EQUILIBRIO DELLA REAZIONE CO ₂ -AMP.....	45
APPENDICE B – SOLUBILITÀ DELLA CO ₂ E DEL METANO NELLE SOLUZIONI GLICOL ETILENICO – N-PROPANOLO.....	46
SOLUBILITÀ DELLA CO ₂ NEI SOLVENTI ORGANICI.....	46
SOLUBILITÀ DEL CH ₄ NEI SOLVENTI ORGANICI.....	48
APPENDICE C – VALUTAZIONE DELLE CONDIZIONE DI EQUILIBRIO DI FASE DEL SISTEMA EG-NP-CO ₂	51
APPENDICE D – VALUTAZIONE DEL COEFFICIENTE DI TRASFERIMENTO DI MATERIA.....	52

Sommario

In questo report viene riportato un modello di simulazione dinamica di un prototipo di un impianto di upgrading del biogas, in cui la CO₂ viene rimossa per assorbimento in una soluzione di ammina (2-ammino-2-metil-1-propanolo) in miscele di glicol etilenico e propanolo. Il modello simula il funzionamento del prototipo in modalità semi-batch, con due unità funzionanti alternativamente in fase di assorbimento e in fase di rigenerazione; in particolare, viene simulato il funzionamento del reattore a bolle, inizialmente caricato con la soluzione di ammina, sia nella fase di assorbimento in cui viene fatto immesso nel reattore il biogas da trattare, che nella fase di rigenerazione, comprendente il riscaldamento della soluzione, lo stripping con aria e il raffreddamento della soluzione da utilizzare in una nuova fase di assorbimento. Il modello è stato quindi utilizzato per simulare l'intero ciclo di assorbimento e rigenerazione, individuando le condizioni operative e la temporizzazione delle diverse fasi che consentono il funzionamento periodico del prototipo con l'ottenimento di biometano a specifica per l'immissione nella rete gas (contenuto di CO₂ inferiore al 3%). Una prima validazione del modello è stata ottenuta dal confronto con i risultati di un test di assorbimento condotto sull'unità pilota. Il modello ha messo in luce l'importanza di ottimizzare il sistema di distribuzione del gas, migliorando il trasferimento della CO₂ dal gas al liquido; parallelamente è stata determinata la risposta del sistema alle variazioni di portata e composizione del biogas alimentato.

Il modello è stato utilizzato anche per una progettazione di massima e una valutazione tecnico-economica di un impianto full-scala: dall'analisi effettuata emerge che il processo semi-batch è molto oneroso dal punto di vista energetico e, di conseguenza, porta a costi di produzione del biometano elevati (0,3-0,4 €/Nm³). Anche se esistono margini per una ottimizzazione del processo ottenuta sulla base della modellizzazione e di una più ampia sperimentazione, il sistema semi-batch risulta quindi interessante soprattutto per impianti di piccola potenzialità, per i quali è importante garantire la massima semplicità di conduzione.

1 Introduzione

Un'alternativa interessante al processo tradizionale di upgrading del biogas mediante assorbimento della CO₂ con soluzioni acquose di ammine è costituita da un processo di assorbimento con ammine in solvente organico: in questo modo si può condurre la rigenerazione della soluzione amminica a temperatura più bassa, riducendo i consumi energetici e i problemi di corrosione [1-3]. Le attività svolte nell'ambito dell'Accordo di Programma MSE-ENEA hanno portato a individuare come sistema ammina/solvente più interessante il sistema 2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP) in miscele di glicol etilenico (EG) e n-propanolo (nP); prove preliminari di laboratorio, effettuate nell'ambito del precedente accordo, hanno evidenziato che con questo sistema si possono ottenere loading (moli di CO₂ assorbite/mole di AMP caricata) variabili tra il 50 e l'80%, mentre la rigenerazione della soluzione può essere condotta operando nel range di temperatura 70-90°C [4].

Nell'ambito dell'accordo di programma 2015, si è deciso di realizzare presso i laboratori del Centro Ricerche ENEA della Casaccia un prototipo, costituito da due reattori a bolle, funzionanti alternativamente in fase di assorbimento e di rigenerazione e di avviare una sperimentazione per verificare la fattibilità del processo di upgrading proposto. In questo contesto, è stato affidato al Dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Università di Roma "La Sapienza" il compito di sviluppare un modello per la simulazione dinamica del prototipo, che consenta, fissate le condizioni operative, di prevedere l'andamento nel tempo della concentrazione di CO₂ nel gas uscente, della concentrazione di AMP nella fase liquida, della temperatura nel reattore sia in fase di assorbimento che in fase di rigenerazione. Sulla base dei risultati ottenuti saranno definite le modalità di conduzione del processo per ottenere un gas con un contenuto di CO₂ inferiore al 3%, idoneo per l'immissione nella rete gas [5]. Lo schema del processo simulato è riportato nella Figura 1.

Nel sistema sono presenti due unità inizialmente caricate con la soluzione di AMP in EG/nP:

- nell'unità funzionante in fase di assorbimento viene fatto gorgogliare il gas da trattare (biogas simulato o biogas reale) ottenendo in uscita un gas con basso contenuto di CO₂; la fase di assorbimento viene interrotta quando la frazione molare media della CO₂ nel gas uscente raggiunge il valore massimo ammissibile per l'utilizzazione del gas come biometano. A questo punto, il biogas da trattare viene inviato alla seconda unità e la prima unità passa in fase di rigenerazione
- nella fase di rigenerazione si provvede prima al riscaldamento della soluzione amminica mediante ricircolazione in un'unità di riscaldamento esterna; raggiunta la temperatura di progetto per la rigenerazione (nel range 70-90°C) si interrompe la ricircolazione esterna e si invia nell'unità una corrente di gas inerte (aria) in modo da rimuovere la CO₂ prodotta dalla rigenerazione. Quando si è raggiunto il grado di rigenerazione fissato, si interrompe l'immissione di gas di stripping e si provvede al raffreddamento della soluzione amminica che dovrà nuovamente essere utilizzata in fase di assorbimento. Come per il riscaldamento, il raffreddamento viene realizzato mediante ricircolazione della soluzione in un'unità di scambio termico esterno.

Poiché il gas uscente dall'unità in assorbimento e, soprattutto, dall'unità in rigenerazione ad alta temperatura ha un contenuto significativo di nP, sulle linee del gas uscente devono essere posti due condensatori per recuperare il nP, che viene rinviato all'interno delle stessa unità di assorbimento o rigenerazione. Per il corretto funzionamento del sistema, è necessario individuare condizioni di esercizio che consentano di completare la rigenerazione della soluzione nello stesso tempo in cui nella fase assorbimento si produce biometano a specifica.

Il modello sviluppato deve essere validato, calibrato e, se necessario, affinato sulla base dei risultati della sperimentazione; per altro il modello stesso può fornire indicazioni su come condurre ulteriori sperimentazioni.

Il modello sviluppato per la simulazione del prototipo è stato utilizzato anche per una prima valutazione tecnico-economica di un impianto in scala industriale, di diversi livelli di produttività, operanti in modalità semi-batch. Si sottolinea che, in linea di principio, un impianto funzionante in continuo dovrebbe consentire di ottenere biometano a costi più bassi; tuttavia, per unità di bassa potenzialità la modalità di

funzionamento semi-batch presenterebbe l'importante vantaggio di una maggiore semplicità di gestione, che può essere facilmente automatizzata.

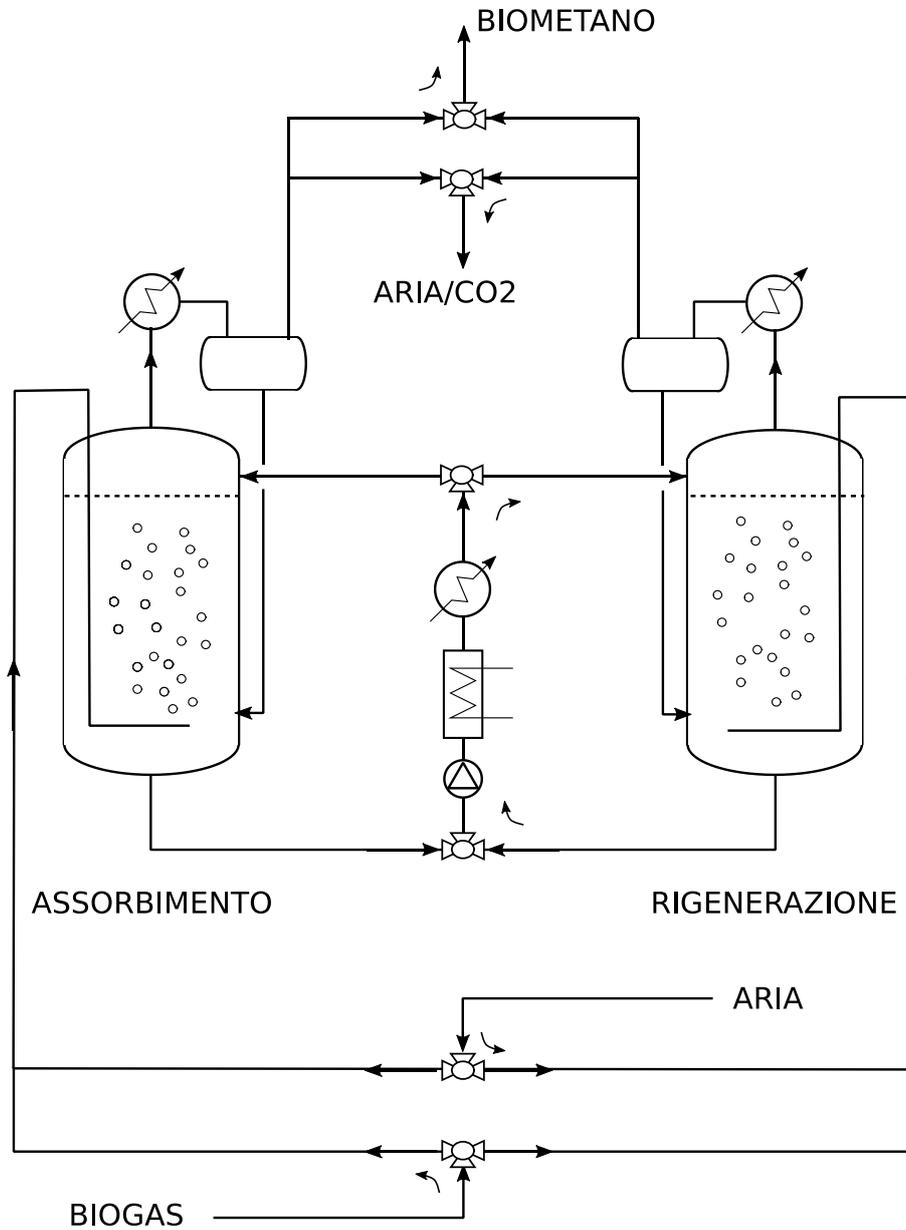
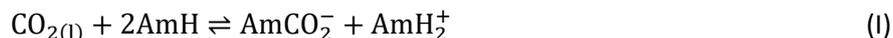


Figura 1. Schema del processo di upgrading operante in modalità semi-batch. Nello schema non è indicata la strumentazione

2 Impostazione del modello

2.1 Interazioni tra CO₂ e ammine in solventi organici

L'assorbimento di anidride carbonica in una miscela costituita da 2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP) in solvente organico protico è stato generalmente descritto in analogia con quanto ampiamente riportato in soluzione acquosa, considerando sia la formazione di carbammati



che la formazione di carbonati alchilici



dove con AmH si è indicata la generica ammina e con ROH il solvente protico. Nel primo caso (reazione I) si consumano due moli di ammina per mole di CO₂ assorbita mentre nel secondo caso (reazione II) si consuma una sola mole di ammina per mole di CO₂. E' consuetudine valutare la capacità di assorbimento in termini di loading, definito come

$$L = \frac{\text{moli di CO}_2 \text{ in soluzione}}{\text{moli totali di ammina}}$$

E' evidente che la reazione di formazione del carbammato dà luogo al massimo ad un loading pari a 0.5, mentre se ha luogo anche la reazione (II) si possono ottenere loading superiori a 0.5 (fino al massimo di un loading unitario).

In letteratura sono riportate diverse evidenze sperimentali che suggeriscono come la formazione di carbonato sia favorita in presenza glicol. In particolare, Zheng et al. [6,7] hanno studiato l'assorbimento di CO₂ in soluzioni di AMP in diversi glicol ottenendo loading variabili tra 0.2 e 0.85 e suggeriscono quindi la prevalenza di una reazione reversibile di formazione del carbonato. Numerosi studi sull'assorbimento della CO₂ con ammine in solventi organici sono stati condotti presso l'Università di Firenze [8-11]; in particolare, nell'ambito dell'Accordo di programma per l'anno 2013, Lai et al [12] hanno studiando gli spettri NMR di soluzioni ottenute assorbendo la CO₂ in soluzione di AMP in una miscela di glicol etilenico (EG) e propanolo (nP); gli spettri ottenuti hanno evidenziato che il segnale più intenso è quello del monocarbonato del glicol, mentre i segnali del carbonato del propanolo, e del carbammato di AMP sono molto meno intensi.

Alla luce delle informazioni reperite in letteratura e dei risultati della sperimentazione condotta nell'ambito dell'Accordo di Programma 2014 [4], 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.

2.2 Condizioni di equilibrio

Considerando come stato di riferimento: a) per la CO₂ componente gassoso puro a pressione di 1 atm, b) per AMP una soluzione 1 M ideale secondo Henry c) per glicol etilenico liquido puro, e considerando la soluzione liquida ideale, le condizioni di equilibrio sono descritte da una costante di equilibrio data da:

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

dove p_{CO_2} è la pressione parziale della CO₂ in fase gassosa, c_{AMP} la concentrazione di ammina libera, c_{AC} la

¹ Non si considera la dissociazione del carbonato in solvente organico

concentrazione del prodotto di reazione (carbonato del glicol etilenico) e x_{EG} la frazione molare di glicol etilenico. Si nota che nell'espressione riportata non sono esplicitati tutti gli eventuali contributi derivanti dalla non idealità della soluzione; ne deriva che la non idealità viene scaricata sul valore di K , che può quindi dipendere anche dalla composizione della soluzione.

L'espressione della costante di equilibrio può essere semplificata considerando la frazione molare del glicol costante e pari alla frazione molare di glicol nel solvente organico – moli di glicol/(moli di glicol + moli di n-propanolo) – inglobando la frazione molare del glicol nel valore della costante di equilibrio (che risulta quindi dipendente dalla composizione del solvente); si ottiene

$$K' = \frac{c_{AC}}{p_{CO_2} c_{AMP}} \quad (2)$$

Il valore di K' è correlato con il loading ottenibile in condizioni di equilibrio; se si trascura la concentrazione di CO_2 libera in soluzione, si ottiene

$$L = \frac{\text{moli di } CO_2 \text{ in soluzione}}{\text{moli totali di ammina}} = \frac{K' p_{CO_2}}{1 + K' p_{CO_2}} \quad (3)$$

Si nota che secondo questa impostazione il loading è indipendente dalla concentrazione di ammina e aumenta all'aumentare della pressione parziale della CO_2 con un andamento a saturazione; il loading, inoltre, varia in funzione della temperatura e della composizione della miscela di solventi.

Per avere una stima del valore della costante di equilibrio della reazione (III), sono stati analizzati i dati di solubilità della CO_2 in soluzioni di AMP-EG riportati da Zheng et al. [7] e sono stati valutati i valori delle costanti di equilibrio, alle diverse temperature, dal fitting dei dati di loading in funzione della pressione parziale di CO_2 (vedi Appendice A). In questo modo si è ottenuto (T in K e K in kPa^{-1})

$$\ln K = -20 + 5,49 \cdot \frac{10^3}{T} \quad T \text{ in K, } K \text{ in } kPa^{-1} \quad (4)$$

e, per soluzioni EG:nP=1:1 v/v

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

Dall'andamento della costante di equilibrio con la temperatura si ricava un valore del ΔH_r di reazione di -45 kJ/mole. Si nota che, in base allo stato di riferimento adottato nella definizione della costante di equilibrio, il ΔH_r ottenuto è dato dalla differenza tra il calore di formazione di AC in fase liquida e i calori di formazione dell'AMP e del EG, sempre in fase liquida, e il calore di formazione della CO_2 in fase gassosa.

2.3 Cinetica di reazione

Relativamente alla cinetica di reazione, considerando la reazione (III) reversibile e considerando come reagenti limitanti la CO_2 e l'AMP, si assume la velocità di consumo della CO_2 per effetto della reazione con l'ammina data da:

$$R_d = k_d c_{CO_2} c_{AMP} - k_i c_{AC} \quad (6)$$

dove k_d e k_i sono le costanti cinetiche della reazione diretta e inversa. Considerando la condizione di equilibrio espressa dalla (2) e esprimendo la solubilità fisica della CO_2 nella fase liquida con la legge di Henry ($p_{CO_2} = H_{CO_2} c_{CO_2}$), si può esprimere la velocità della reazione anche nella forma:

$$R_d = k_d c_{AMP} \left(c_{CO_2} - \frac{c_{AC}}{K' H_{CO_2} c_{AMP}} \right) = k_d c_{AMP} (c_{CO_2} - c_{CO_2}^{eq}) \quad (7)$$

dove si è esplicitato un salto motore per la reazione dato dalla differenza tra la concentrazione di CO₂ effettivamente presente nel liquido (c_{CO_2}) e la concentrazione di CO₂ corrispondente alle condizioni di equilibrio chimico con la concentrazione di AC e AMP effettivamente presenti in soluzione ($c_{CO_2}^{eq}$).

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

$$R_i = k_i(c_{AC} - K'H_{CO_2}c_{AMP}c_{CO_2}) = k_i(c_{AC} - c_{AC}^{eq}) \quad (8)$$

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

In un primo approccio alla modellizzazione del processo di assorbimento della CO₂ in soluzioni di AMP in EG-nP, si considerano per le costanti cinetiche della reazione diretta e inversa i valori ricavati dai risultati della sperimentazione condotta nell'ambito della precedente annualità [4], riassunte nella Tabella 1. Si nota che non si dispone di informazioni sulla dipendenza di k_d dalla temperatura, mentre per k_i si può porre:

$$\ln k_i = -7,08 + \frac{2762,96}{T} \quad k_i \text{ in } s^{-1}, T \text{ in K} \quad (9)$$

Tabella 1. Costanti cinetiche k_d e k_i per soluzioni di AMP in miscele EG-nP (1/1 v/v) [4]

T, °C	k_d , (s mol/L) ⁻¹	k_i , s ⁻¹
25-35	0,036	
70		0,0047
80		0,0073
90		0,0129

2.4 Cinetica di assorbimento

La cinetica globale del processo di assorbimento è il risultato dell'interazione tra la cinetica del trasferimento della CO₂ dalla fase gassosa alla fase liquida e della cinetica intrinseca della reazione tra CO₂ e ammina. Classicamente [13,14] vengono considerati due casi limite:

- La reazione è sufficientemente *veloce* da esaurirsi nel film di liquido. Al limite la reazione è così veloce da poter essere considerata "istantanea": in questo caso la reazione avviene su un piano di reazione all'interno del film liquido;
- La reazione è *lenta* e la quantità di CO₂ consumata dalla reazione nel film liquido è trascurabile; in questo caso, si hanno due processi in serie, il trasferimento della CO₂ dal gas al liquido seguito dalla reazione della CO₂ con l'ammina nel bulk della fase liquida.

Per stabilire se la reazione può essere considerata veloce o lenta è necessario valutare il numero di Hatta, pari al rapporto tra il tempo caratteristico di diffusione nel film e il tempo caratteristico della reazione; nel caso in esame il numero di Hatta è dato da

$$Ha^2 = \frac{k_d c_{AMP} D_{CO_2}}{k_l^2} \quad (10)$$

dove D_{CO_2} e k_l sono la diffusività e il coefficiente di trasporto della CO₂ nella soluzione liquida.

Sulla base del valore di k_d precedentemente riportato e di una diffusività della D_{CO_2} di $7 \cdot 10^{-5}$ cm²/s, stimando un k_l dell'ordine di grandezza di 10^{-2} - 10^{-3} cm/s, secondo quanto descritto più dettagliatamente nell' Appendice D, si stima un valore del numero di Hatta dell'ordine di 10^{-2} , il che porta a concludere che l'assorbimento della CO₂ nella soluzione amminica in solvente organico avviene in regime di *reazione lenta*, senza una significativa conversione della CO₂ nel film, ma solo nel bulk della fase liquida.

3 Simulazione dinamica del prototipo

3.1 Fase di assorbimento

3.1.1 Modello del reattore

Il prototipo realizzato in Enea comprende due reattori a bolle che lavorano alternativamente uno in fase di assorbimento e uno in fase di rigenerazione; il gas è immesso dal fondo del reattore attraverso un setto poroso e lungo l'asse del reattore sono collocati alcuni diaframmi che lasciano libera una sezione di passaggio del gas di circa 1/3 della sezione del reattore. I diaframmi sono posizionati in modo da garantire che il flusso di gas interessi tutto il volume di liquido e non si creino cammini preferenziali di gas e zone morte di liquido. In ogni caso, i diaframmi determinano la formazione di compartimenti separati di liquido nel reattore, con il gas che attraversa i vari compartimenti in serie, dal fondo del reattore verso la sommità dello stesso.

Nell'ottica di sviluppare un modello idoneo alla simulazione dinamica dell'intero processo e evitando di introdurre numerosi parametri di difficile previsione, che richiederebbero una vasta sperimentazione, è stato sviluppato un modello del reattore funzionante in fase di assorbimento sulla base delle seguenti ipotesi:

- reazione "lenta" della CO₂ con l'AMP, coerentemente con la stima del numero di Hatta riportata nel paragrafo 2.4; con questa ipotesi si ha il trasferimento della CO₂ dal gas al liquido seguito dalla reazione della CO₂ nel bulk della fase liquida; la cinetica della reazione diretta è data dalla (7);
- reattore suddiviso in compartimenti; per ogni compartimento si considera:
 - flusso a pistone del gas e miscelazione perfetta del liquido; ne deriva che la composizione del gas varia con continuità lungo il reattore mentre in ogni compartimento la composizione della fase liquida è uniforme e varia nel tempo
 - gas uscente in equilibrio termico con la fase liquida presente nel compartimento stesso;
 - hold-up della fase gassosa trascurabile
- flussi di liquido e scambio di calore tra i compartimenti liquidi trascurabili;
- resistenza al trasporto della CO₂ nel gas trascurabile;
- assorbimento del metano trascurabile, in base ai valori della solubilità di questo gas nella miscela EG-nP valutati come descritto nell'APPENDICE B;
- perdita di solventi trascurabile; questa ipotesi è senz'altro accettabile quando il reattore lavora a temperatura bassa, nella prima fase dell'assorbimento, ma può essere considerata valida per tutta la durata dell'assorbimento se si assume che il condensatore di testa provveda alla completa condensazione dei solventi (in particolare del n-propanolo), che vengono quindi riciclati al reattore;
- scambio termico tra il sistema e l'ambiente trascurabile (condizione adiabatiche);

Nella Figura 2 è riportato uno schema di un singolo compartimento e lo schema dell'intero reattore, suddiviso in 4 compartimenti.

Nel seguito si riassumono le principali equazioni del modello. Per semplicità, si fa riferimento a un singolo compartimento; l'estensione a n compartimenti è immediata, considerando che il gas entrante nel compartimento k è il gas uscente dal compartimento $k-1$ e, ovviamente, il gas entrante nel primo compartimento è il gas entrante nel reattore, mentre il gas uscente, a cui si riferiscono le specifiche, è il gas uscente dal compartimento n . I simboli utilizzati sono riassunti nella Tabella 2.

- bilancio della CO₂ nella fase gassosa, considerata a flusso a pistone senza dispersione assiale

$$G_{CH_4} \frac{dY_{CO_2}}{dz} = -ak_1S(c_{CO_2}^* - c_{CO_2}) \quad (11)$$

da integrare con la condizione al contorno

$$z = 0 \quad Y_{CO_2} = Y_{CO_2}^{in} \quad (12)$$

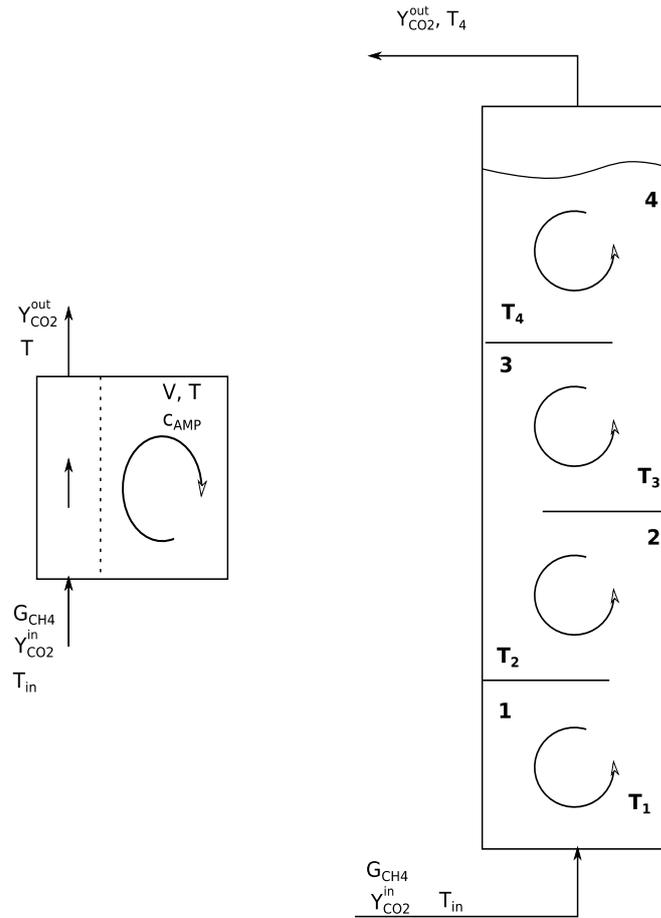


Figura 2. Schema di un singolo compartimento e dell'intero reattore

Nella (11) a è l'area della superficie di contatto gas-liquido per unità di volume del reattore e k_l il coefficiente di trasporto della CO_2 in fase liquida, considerato costante lungo il reattore. In letteratura sono riportate numerose correlazioni per la valutazione di parametri come le dimensioni delle bolle, l'area interfacciale, l'hold-up di gas o il coefficiente di trasporto nei reattori a bolle (vedi i lavori di Akita et al [15,16] o l'ampia review di Shah et al.[17]) in corrispondenza dei diversi regimi di flusso o tipi di sparger. Si nota che i risultati riportati in letteratura non sono sempre concordanti, anche quando fanno riferimento a condizioni operative simili. Tra le diverse correlazioni proposte, quelle riportate da Akita et al. [15] vengono suggerite come correlazioni da utilizzare per una stima conservativa del coefficiente di trasporto nel liquido.

- condizione di equilibrio di fase della CO_2 libera tra fase liquida e fase gassosa

$$c_{CO_2}^* = \frac{Y_{CO_2}}{1 + Y_{CO_2}} \frac{P}{H_{CO_2}} \quad (13)$$

dove per la costante di Henry della CO_2 nella miscela liquida EG:nP (1:1 v/v) è stato utilizzata la correlazione

$$\ln(H_{CO_2} c_{TOT}) = 8,6739 - \frac{949}{T} H_{CO_2} \text{ in } \frac{\text{atm}}{\frac{\text{mol}}{\text{L}}}, c_{TOT} \text{ in mol/L}, T \text{ in K} \quad (14)$$

dedotta dalla correlazione di dati di letteratura con l'equazione di Peng e Robinson [18], come descritto in maggior dettaglio nell'Appendice B.

Tabella 2. Simboli utilizzati nel modello

a	Area interfacciale per unità di volume
c_{AC}	Concentrazione del carbonato
c_{AMP}	Concentrazione di AMP
c_{CO_2}	Concentrazione della CO_2 nel liquido
$c_{CO_2}^*$	Concentrazione di CO_2 nel liquido all'interfacies (in condizioni di equilibrio con il gas)
c_{EG}	Concentrazione di EG
c_{pj}	Calore specifico di j in fase liquida
c_{TOT}	Densità molare della fase liquida
G_{aria}	Portata di aria di stripping
G_{CH_4}	Portata di metano
H_{CO_2}	Costante di Henry della CO_2 nella miscela EG - nP
k_d	Costante cinetica della reazione CO_2 -AMP (eq. 7)
k_i	Costante cinetica della reazione di rigenerazione (eq. 8)
k_l	Coefficiente di trasporto della CO_2 nel liquido
L_{ric}	Portata della corrente di ricircolazione
L_w	Portata di acqua di raffreddamento
n_j	Numero di moli di j in fase liquida
P	pressione
S	Sezione del reattore
T	temperatura
V	Volume del liquido
Y_{CO_2}	Rapporto molare
W	Potenza fornita nell'unità di riscaldamento elettrico
z	Coordinata assiale lungo il reattore a bolle
ΔH_r	Calore di reazione

- bilancio di materia della CO_2 (il volume considerato è il volume di liquido nel singolo compartimento)

$$V \frac{dc_{CO_2}}{dt} = G_{CH_4}(Y_{CO_2}^{in} - Y_{CO_2}^{out}) - k_d c_{AMP}(c_{CO_2} - c_{CO_2}^{eq})V \quad (15)$$

ovvero come

$$V \frac{dc_{CO_2}}{dt} = \int_0^V a k_l (c_{CO_2}^* - c_{CO_2}) dV - k_d c_{AMP}(c_{CO_2} - c_{CO_2}^{eq})V \quad (16)$$

Tenuto conto della bassa solubilità della CO_2 molecolare nella fase liquida, in presenza di ammina è possibile trascurare l'hold-up di CO_2 molecolare nel liquido (termine a sinistra dell'eq 15); nel modello si considera quindi l'equazione di bilancio della CO_2 nella forma:

$$G_{CH_4}(Y_{CO_2}^{in} - Y_{CO_2}^{out}) - k_d c_{AMP}(c_{CO_2} - c_{CO_2}^{eq})V = 0 \quad (17)$$

- bilancio di AMP, AC e EG nel liquido

$$\frac{dc_{AMP}}{dt} = \frac{dc_{EG}}{dt} = -\frac{dc_{AC}}{dt} = -k_d c_{AMP}(c_{CO_2} - c_{CO_2}^{eq}) \quad (18)$$

da integrare con le condizioni iniziali:

$$t = 0 \quad c_{AMP} = c_{AMP}^0 \quad c_{AC} = c_{AC}^0 \quad c_{EG} = c_{EG}^0 \quad (19)$$

dove c_{AC}^0 è nulla all'inizio del processo, ma è diversa da zero se si considerano cicli ripetuti di assorbimento e rigenerazione

- bilancio termico

$$\sum_{j=1}^c n_j c_{pj} \frac{dT}{dt} + G_{CH_4} [c_{pCH_4} + Y_{CO_2}^{in} c_{pCO_2}] (T - T_{in}) + \Delta H_r k_d c_{AMP} (c_{CO_2} - c_{CO_2}^{eq}) V = 0 \quad (20)$$

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.

3.1.2 Risultati della simulazione

Il modello sviluppato è stato utilizzato per simulare il funzionamento del prototipo in fase di assorbimento, individuare l'influenza delle scelte progettuali e delle condizioni operative, valutare la sensitività del modello ai valori dei parametri.

Nella Tabella 3 sono riportate le dimensioni del reattore e le condizioni operative considerate come "caso base". Si sottolinea che in una prima implementazione del modello sono stati utilizzati i valori della costante di equilibrio termodinamico e della costante cinetica della reazione della CO₂ con l'AMP e il valore della costante di Henry della CO₂ nella miscela EG-nP riportati nei precedenti paragrafi; per ak_l è stato utilizzato il valore di $1,11 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ dedotto dalle correlazioni di Akita et al [15] considerando una velocità superficiale del gas $5 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ (vedi Appendice D). Tale valore può essere considerato solo una stima molto preliminare del coefficiente di trasporto che si realizza nel prototipo, visto il complesso pattern di flusso del gas determinato dalla presenza dei diaframmi e evidenziato nelle prove preliminari effettuate.

Tabella 3. Dimensioni del reattore e condizioni operative del "caso base"

<i>Reattore</i>		
Volume	L	3
Diametro	m	0,14
N compartimenti		4
c_{AMP}^0	M	3
<i>Alimentazione (biogas simulato)</i>		
portata	NL/min	1,37
% CO ₂		0,35
Temperatura	°C	25

I risultati della simulazione sono riportati nella Figura 3. Si nota che il comportamento del sistema è stato simulato fino a esaurimento della capacità assorbente della soluzione; in queste condizioni la fase liquida risulta avere una concentrazione di carbonato circa a 1.5 M. Operativamente è probabile che queste condizioni non possano essere raggiunte per l'eccessiva viscosità della soluzione di carbonato; inoltre, in assenza del sistema di recupero dei vapori dei solventi – in questa fase non ancora installato nel prototipo – se la prova viene condotta per un tempo prolungato la perdita di propanolo può determinare una significativa riduzione del volume di liquido e, al limite, la separazione del prodotto di reazione dalla fase

liquida. Per altro, da un punto di vista applicativo in vista dello sviluppo di un processo di upgrading del biogas, interessa la simulazione del comportamento del sistema nella fase iniziale dell'assorbimento, fino a quando si ottiene un gas uscente a specifica (contenuto di CO₂ inferiore al 3%).

Nella Figura 3 sono riportati, per i singoli compartimenti, gli andamenti della composizione del gas uscente, della temperatura e della concentrazione di AMP disponibile per l'assorbimento, fino a completo esaurimento della soluzione amminica; sono inoltre evidenziati gli andamenti della frazione di CO₂ nel gas uscente dal reattore (compartimento 4), della composizione media e della temperatura media della fase liquida. La figura mostra che il gas si impoverisce progressivamente di CO₂ attraversando il reattore; il gas uscente dal reattore (4° compartimento) inizialmente è a specifica per l'uso come biometano, ma, ovviamente, il suo contenuto di CO₂ va progressivamente aumentando nel tempo, fino a riportarsi alla stessa composizione del biogas alimentato in circa 400 minuti. La compartimentalizzazione determina una variazione di concentrazione di AMP lungo il reattore, con i compartimenti vicini alla sezione di ingresso che si esauriscono più rapidamente, mentre nella parte alta del reattore rimane una concentrazione di AMP disponibile per l'assorbimento. L'esotermicità della reazione tra la CO₂ e l'AMP determina, in condizioni adiabatiche, un progressivo incremento della temperatura nel reattore, a partire dal compartimento più vicino alla sezione di alimentazione del gas, dove, inizialmente, è localizzata la maggior parte dell'assorbimento e progressivamente interessando i compartimenti successivi. Si osserva che se si prolunga la fase di assorbimento, quando tende a esaurirsi la capacità di assorbimento del 1° compartimento e quindi si riduce la velocità di reazione, il primo compartimento inizia a raffreddarsi per effetto dell'immissione della corrente di biogas relativamente freddo, mentre continua a salire la temperatura dei compartimenti più lontani dalla sezione di alimentazione.

E' interessante confrontare l'andamento della composizione del gas uscente con quella ottenuta in un reattore con lo stesso volume di liquido, costituito però da un unico compartimento perfettamente miscelato (vedi Figura 4). La compartimentalizzazione della fase liquida ha un effetto positivo sulle performance dell'apparecchiatura, determinando un più basso contenuto di CO₂ nel gas uscente nel primo periodo di funzionamento del reattore. In effetti, la compartimentalizzazione non influisce sulla quantità totale di CO₂ che può essere assorbita, ma determina la possibilità di operare per un tempo più lungo ottenendo una concentrazione di CO₂ inferiore alla specifica.

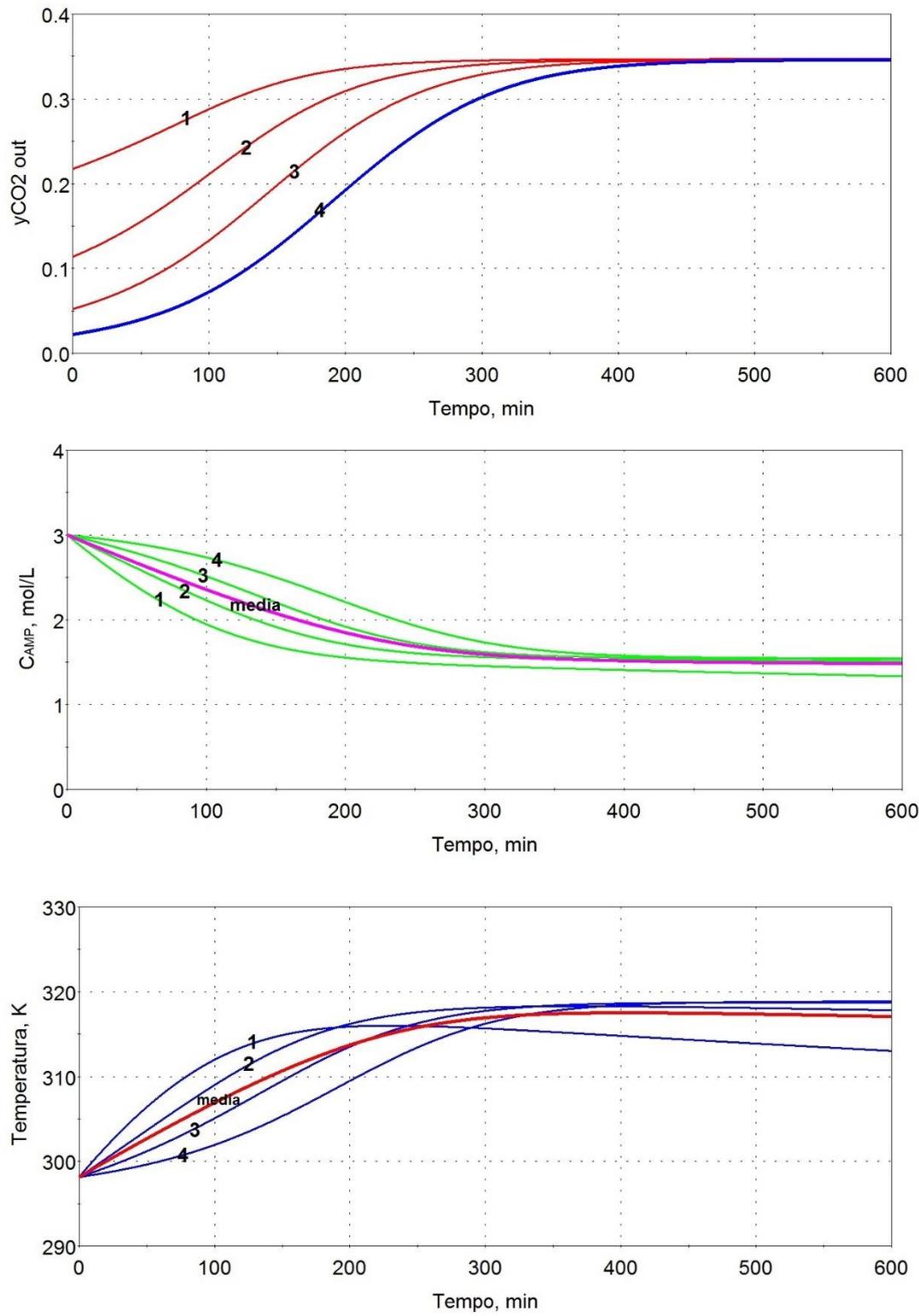


Figura 3. Simulazione della fase di assorbimento fino ad esaurimento della soluzione amminica. Le condizioni operative sono riportate nella Tabella 3

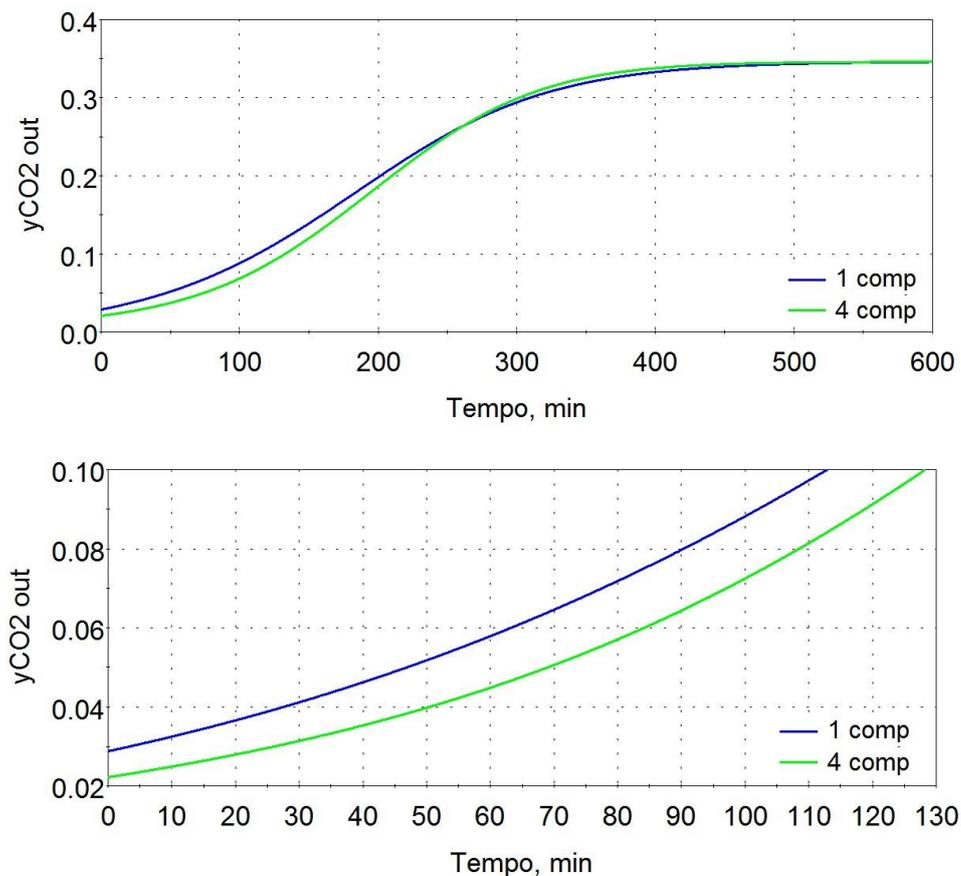


Figura 4. Effetto della compartimentalizzazione della fase liquida. In alto, simulazione fino a esaurimento della soluzione amminica; in basso simulazione del primo periodo di assorbimento

Dal punto di vista applicativo, il processo di upgrading è finalizzato alla produzione di biometano, con un contenuto massimo di CO₂ del 3%. Alla luce di questo obiettivo è importante determinare la massima durata della fase di assorbimento che consente di ottenere il gas a specifica e come tale durata vari in funzione delle scelte progettuali del volume di soluzione e della concentrazione di ammina. Nella Figura 5 è riportato l'andamento della concentrazione di CO₂ nel gas uscente nel primo periodo di funzionamento del reattore. I risultati evidenziano che la composizione istantanea del gas raggiunge il valore limite del 3% in circa 25 minuti; tuttavia se si fa riferimento alla composizione media del gas prodotto data da

$$(y_{CO_2})_{medio} = \frac{\int_0^{t_{ass}} Y_{CH_4}^{out} dt}{\int_0^{t_{ass}} (1 + Y_{CH_4}^{out}) dt} \quad (21)$$

si vede che il reattore può funzionare per circa 50 min.

La durata della fase di assorbimento può essere modificata variando il volume di liquido nel reattore o la concentrazione di ammina, come mostrato nella Figura 6. Fissato un valore della concentrazione di ammina, esiste un valore minimo del rapporto tra il volume di liquido e la portata di biogas alimentato che consente di ottenere nell'istante iniziale un gas con il 3% di CO₂; al di sopra di tale rapporto, il tempo di funzionamento aumenta all'aumentare di tale rapporto. In particolare, se si vuole far funzionare l'unità di assorbimento per 60 min, si vede che è necessario un rapporto V/G pari a 2.1 min con una soluzione 3 M e pari a 2,9 min con una soluzione 1M. In queste condizioni l'ammina lavora con un loading rispettivamente di 0,14 e 0,29 moli di CO₂ per mole di ammina.

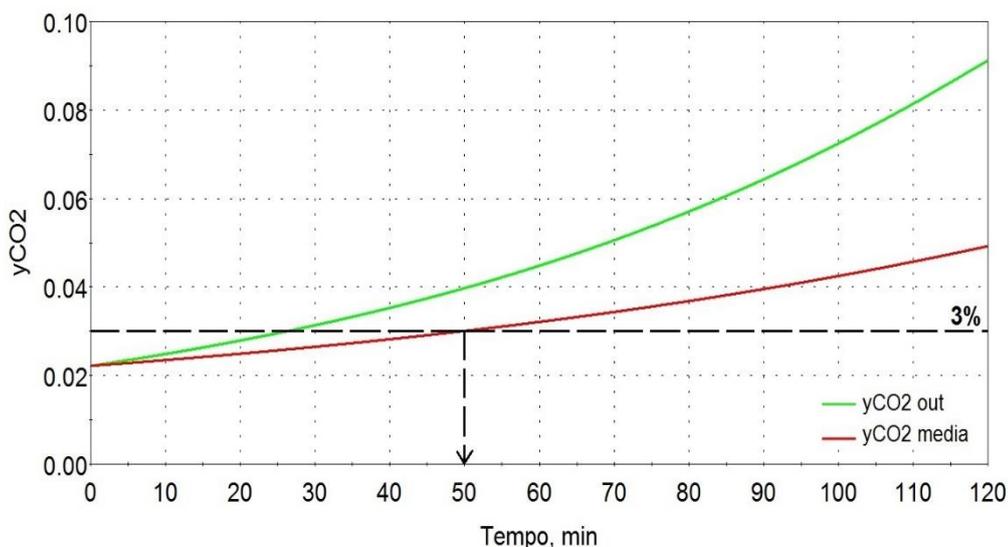
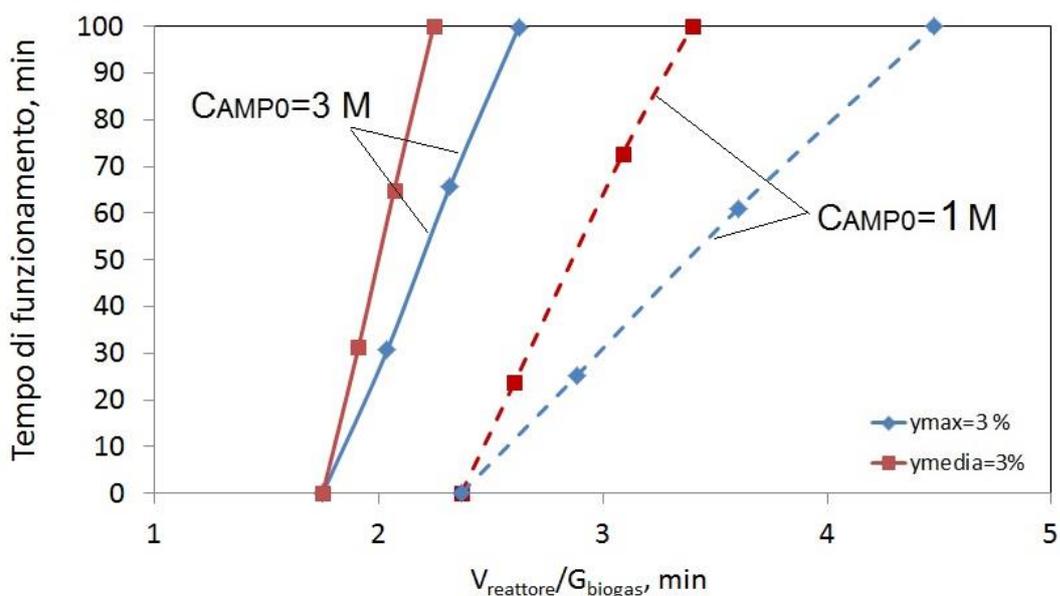


Figura 5. Andamento della composizione del gas prodotto nel primo periodo di assorbimento



3.1.3 Analisi di sensitività

I risultati della simulazione dipendono ovviamente dai valori dei parametri del modello e in particolare del coefficiente di trasporto ak_l e della costante cinetica della reazione di formazione del carbonato, k_d . Come detto, il coefficiente di trasporto è stato valutato con le relazioni proposte da Akita et al. [15], considerando una velocità superficiale del gas di 5×10^{-3} m/s; si sottolinea, tuttavia, che le relazioni riportate in letteratura non danno sempre risultati concordanti, anche quando fanno riferimento a condizioni operative simili. La valutazione del coefficiente di trasporto da correlazioni di letteratura risulta, in particolare, poco affidabile nel caso di pattern di flusso del gas complessi, come evidenziato nel prototipo. Parallelamente, le simulazioni sono state effettuate utilizzando per la costante cinetica k_d il valore determinato nella sperimentazione condotta su scala di laboratorio nella precedente annualità; in questa sperimentazione le prove sono state condotte immettendo il gas al 30 e al 50% di CO_2 mediante un setto

Figura 6. Durata della fase di assorbimento in funzione del volume di liquido per due valori della concentrazione di AMP

poroso in un dispositivo del volume di 125 mL e si è assunto che il valore della costante cinetica apparente coincidesse con la costante cinetica della reazione diretta di formazione del carbonato.

Alla luce delle precedenti considerazioni, si ritiene opportuno valutare la sensibilità del modello ai valori di ak_l e di k_d , soprattutto nella fase iniziale dell'assorbimento che interessa nel processo di upgrading. Come riportato nella Figura 7, i risultati della simulazione nel primo periodo di assorbimento sono molto sensibili al valore di ak_l , mentre il valore della costante cinetica ha un'influenza molto più bassa (vedi Figura 8). Questo risultato indica chiaramente che il processo di assorbimento è controllato dalla cinetica del trasferimento dalla CO_2 dal gas al liquido e una simulazione quantitativamente corretta del funzionamento del reattore può essere ottenuta solo con una valutazione accurata del coefficiente di trasporto, che non può prescindere dall'acquisizione di dati sperimentali. D'altro lato, un appropriato studio della fluidodinamica all'interno del reattore e in generale un'accurata progettazione del reattore a bolle che porti a incrementare il coefficiente di trasporto della CO_2 può portare a un significativo aumento delle

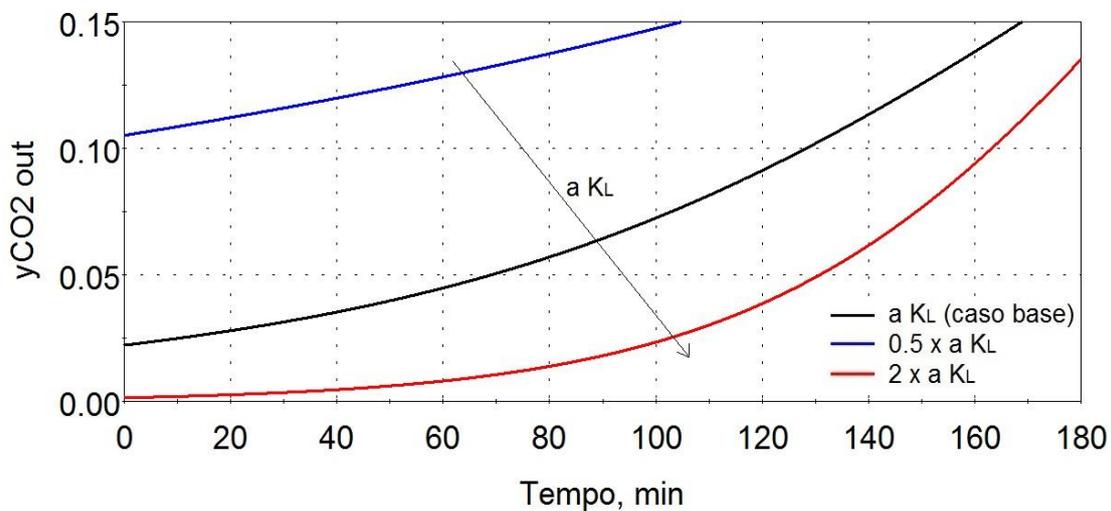


Figura 7. Sensibilità della composizione del gas uscente al valore del coefficiente di trasporto prestazioni del reattore.

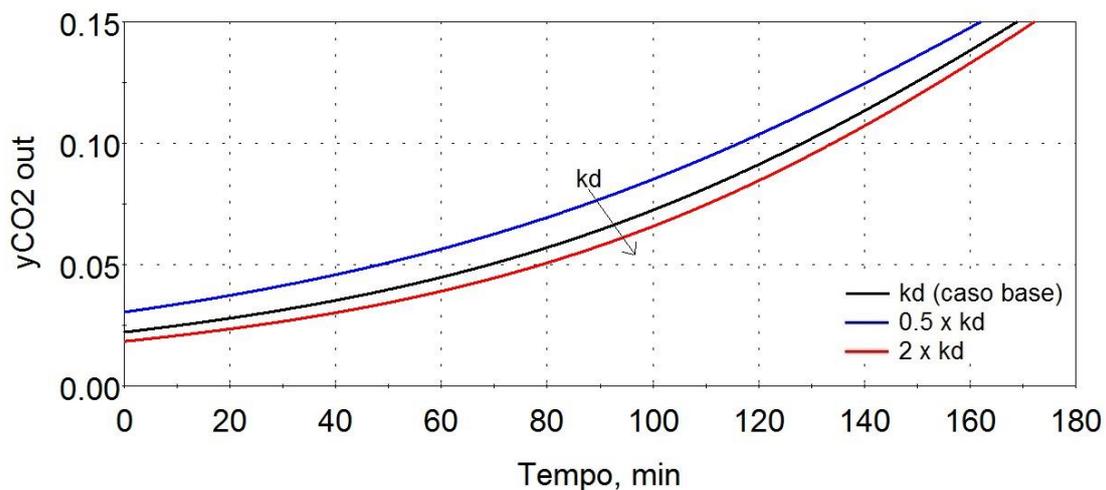


Figura 8. Sensibilità della composizione del gas uscente al valore della costante cinetica della reazione

3.1.4 Risposta del sistema alle variazioni di portata e composizione della corrente di biogas

Lo studio dell' assorbimento della CO₂ con ammina in solvente organico è finalizzato alla messa a punto di un processo di upgrading del biogas, un processo quindi che nella pratica sarà alimentato con il gas prodotto dal digestore, con portata e composizione variabile nel tempo.

E' interessante quindi valutare la risposta del reattore alla variazione di portata e composizione del gas alimentato. Come evidenziato nella Figura 9, una variazione della portata di biogas ha un effetto immediato sulla composizione del gas prodotto; aumentando la portata di biogas alimentato si determina un peggioramento significativo della qualità del gas prodotto (ad esempio, un aumento del 20% della portata alimentata determina, fin dall'inizio del processo di assorbimento, un aumento dal 2 al 4% della frazione molare di CO₂ nel gas uscente; in questo caso il gas prodotto è, fin dall'inizio, fuori specifica).

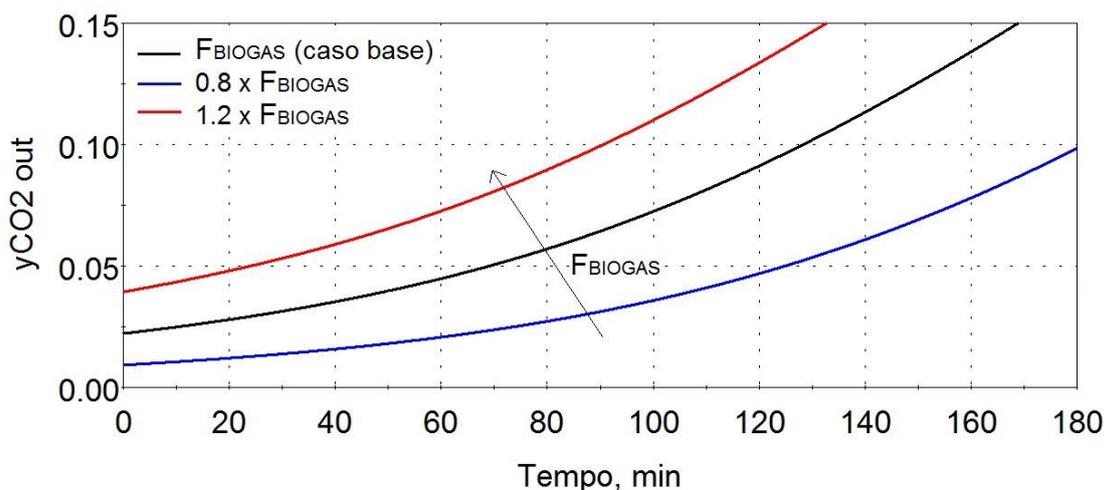


Figura 9. Risposta della composizione del gas uscente a variazioni di portata di biogas alimentata

Per quanto concerne la composizione del biogas, il modello prevede che se il biogas ha un contenuto di CO₂ più elevata, operando a portata costante in alimentazione, inizialmente non si osserva un significativo aumento della frazione di CO₂ nel gas prodotto; tuttavia in queste condizioni la soluzione amminica tende a esaurirsi più rapidamente e, parallelamente, la frazione di CO₂ nel gas prodotto aumenta più rapidamente (vedi Figura 10); in altri termini, se si mantiene invariata la portata di biogas alimentato, un aumento della frazione molare di CO₂ nel biogas determina una riduzione del tempo in cui il reattore può lavorare in fase di assorbimento producendo un gas a specifica. E' interessante notare che, se il reattore lavora con una portata di CO₂ costante, un aumento del contenuto di CO₂ nel biogas non determina un peggioramento delle performance del reattore (vedi Figura 11).

Queste considerazioni forniscono indicazione per il controllo di un'unità full scala alimentata con biogas a composizione variabile in relazione alle modalità di funzionamento del digestore: i risultati della simulazione suggeriscono, infatti, che sia sufficiente una modesta riduzione di portata alimentata per garantire l'ottenimento di biogas a specifica mantenendo invariata la durata della fase di assorbimento (e quindi senza alterare la temporizzazione delle fasi di assorbimento e rigenerazione)

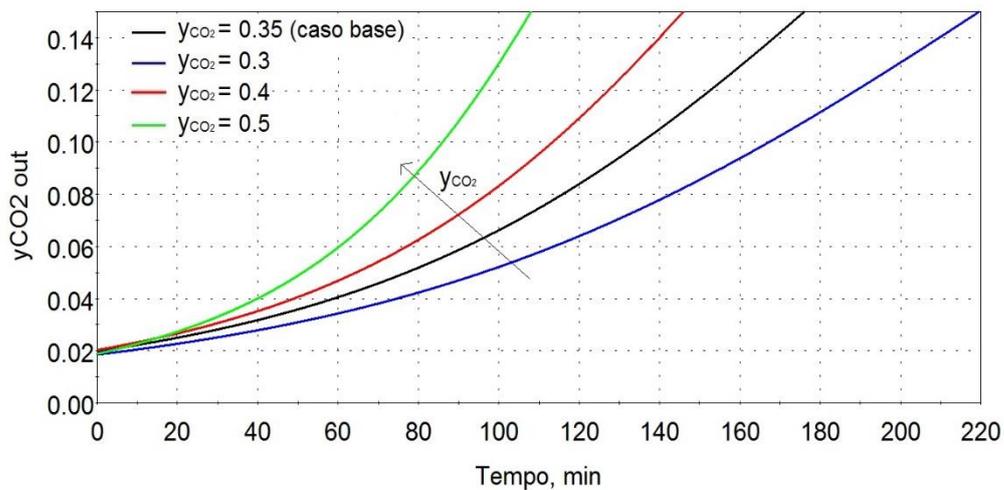


Figura 11. Risposta della composizione del gas prodotto a variazioni della composizione del biogas alimentato (portata di biogas alimentato costante)

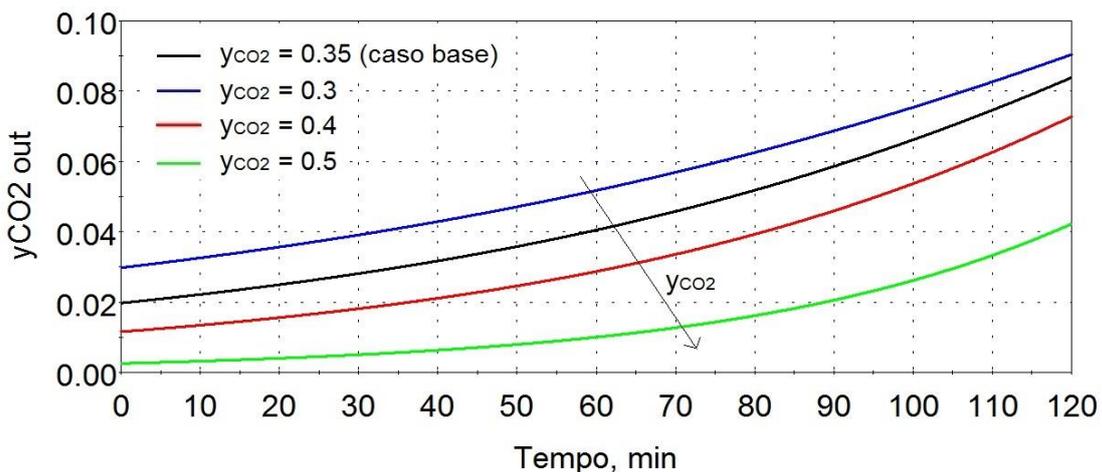


Figura 10. Risposta della composizione del gas prodotto a variazioni della composizione del biogas alimentato (portata di CO₂ alimentata costante)

3.1.5 Valutazione delle perdite di metano

Uno dei parametri di performance più importanti per un processo di upgrading del biogas è il recupero del metano, definito come rapporto tra la portata di metano nel biometano prodotte e la portata di metano nel biogas alimentato. In un processo tradizionale di rimozione della CO₂ per assorbimento in soluzioni acquose di ammine si ottiene un recupero di metano praticamente completo (superiore al 99,9%), data la bassissima solubilità del metano in acqua ($H_{CH_4-H_2O} = 4,5 \cdot 10^4$ atm a 30°C [19]).

La sostituzione dell'acqua con solventi organici, se consente di ridurre i consumi energetici in fase di rigenerazione, determina un aumento delle perdite di metano, che, nei solventi organici, ha una maggiore solubilità (vedi Appendice B).

Anche se nel modello di simulazione dinamica si è trascurata la solubilità del metano nella miscela EG-nP, si può stimare la perdita di metano assumendo che, al termine della fase di assorbimento, la concentrazione di metano nel liquido sia pari a quella corrispondente all'equilibrio termodinamico con il gas uscente (praticamente metano puro a pressione atmosferica). Con questa ipotesi, il recupero di metano risulta dato da:

$$R = 1 - \frac{V c_{TOT}}{G_{CH_4} t_{ass}} \frac{P y_{CH_4,i}}{H_{CH_4}} \quad (22)$$

Con i valori delle costanti di equilibrio ricavati nell'Appendice B, nel caso base con $V = 3 \text{ L}$ e una durata della fase di assorbimento di 50 min, si ottiene un recupero di metano del 98,3%.

Si nota che si può ottenere un recupero di metano più elevato se si sceglie di operare con un volume di reattore più elevato e, di conseguenza, con una maggiore durata della fase di assorbimento (vedi Tabella 4).

Anche se i valori riportati si riferiscono a una stima di massima del recupero ottenibile, si osserva che con il processo proposto non si possono ottenere i recuperi praticamente totali che si ottengono con i processi con ammine in acqua; si nota, tuttavia, che i recuperi ottenuti sono in linea o forse migliori di quelli ottenibili con processi di upgrading basati sulla PSA o sulla separazione con membrane [20-21]

Tabella 4. Recupero del metano per diverse condizioni operative

V/G_{CH_4} , $\text{m}^3/(\text{mol}/\text{min})$	Durata della fase di assorbimento, min	Recupero del metano
0,071	32	97,6
0,077	50	98,3
0,079	65	98,7
0,084	100	99,1

3.2 Fase di rigenerazione

Uno dei vantaggi derivanti dall'uso di ammine in solventi organici è legato alla facilità di rigenerazione termica che può essere ottenuta anche a temperature relativamente modeste, con significativi risparmi energetici. Nella sperimentazione condotta nella precedente annualità [4] si è visto che la soluzione di AMP in EG e nP può essere rigenerata efficacemente mediante stripping con aria a temperature tra 70 e 90°C.

Si possono distinguere 2 fasi o modalità di condurre la rigenerazione:

1. riscaldamento della soluzione, senza immissione di gas di stripping; in questo caso inizialmente si ha il semplice riscaldamento della fase liquida con la decomposizione del carbonato, la rigenerazione dell'ammina e la produzione di CO_2 ; se nel riscaldamento si raggiunge la temperatura di inizio ebollizione della soluzione che si è progressivamente arricchita di CO_2 , segue una fase in cui il riscaldamento è associato allo sviluppo di una fase vapore costituita prevalentemente da CO_2 , con un basso contenuto di n-propanolo;
2. immissione nella soluzione di gas di stripping, tipicamente aria, per rimuovere la CO_2 libera favorendo la decomposizione del carbonato e la rigenerazione dell'ammina. Per effetto della reazione endotermica di decomposizione del carbonato (e dell'evaporazione dei solventi, principalmente del n-propanolo), se non si provvede a fornire calore alla soluzione si registra in questa fase una progressiva riduzione della temperatura che tende a rallentare la decomposizione; può quindi essere utile prevedere un sistema di scambio termico che mantenga costante la temperatura della soluzione in fase di stripping.

Al termine della fase di rigenerazione è necessario raffreddare la soluzione prima di poterla utilizzare di nuovo in fase di assorbimento.

Nel prototipo realizzato presso i laboratori dell'Enea è stato previsto di riscaldare la soluzione facendo circolare parte della soluzione in una unità di riscaldamento elettrico esterna, in cui viene fornita alla soluzione una potenza di 0,4 kW. Alla fine della fase di riscaldamento, è previsto di interrompere la ricircolazione esterna della soluzione e iniziare una fase di stripping con aria senza riscaldare ulteriormente la soluzione da rigenerare. Al termine della fase di rigenerazione, il raffreddamento della soluzione viene condotto di nuovo ricircolando la soluzione in un scambiatore di calore a acqua.

3.2.1 Modellizzazione 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 (8); per il valore di k_i e la sua dipendenza dalla temperatura, si utilizza l'espressione (9), dedotta sulla base dei risultati sperimentali ottenuti nella precedente sperimentazione [4]
- durante tutta la fase di rigenerazione:
 - il ΔH_r della reazione di decomposizione si considera costante; nel caso in cui la CO_2 prodotta rimanga in fase liquida, si trascura il calore di dissoluzione della CO_2 molecolare nella fase liquida
 - si trascura l'evaporazione del EG e si assume che il nP rimosso per evaporazione venga condensato e reintrodotta nella fase liquida, mantenendo quindi costante il numero di moli di n-propanolo presente nel liquido.
 - il volume della fase liquida si considera costante;

Nel seguito si riportano separatamente i modelli per la simulazione della fase di riscaldamento con ricircolazione esterna del liquido e di stripping con aria.

Fase di riscaldamento

Il modello assume, oltre alle ipotesi precedentemente riportate, che per effetto della ricircolazione la fase liquida sia perfettamente miscelata. Si considera inoltre che il tempo di permanenza del liquido nel riscaldatore esterno sia molto più piccolo del tempo caratteristico della reazione di decomposizione e quindi si trascura la decomposizione del carbonato nell'unità di riscaldamento.

- bilancio di materia del carbonato, dell'AMP, della CO_2 e del EG

$$\frac{dc_{AMP}}{dt} = \frac{dc_{EG}}{dt} = \frac{dc_{CO_2}}{dt} = -\frac{dc_{AC}}{dt} = k_i(c_{AC} - c_{AC}^{eq}) \quad (23)$$

- bilancio entalpico dell'unità di rigenerazione (se non si ha la formazione di vapore)

$$\sum_{j=1}^c n_j c_{pj} \frac{dT}{dt} + L_{ric} \sum_{j=1}^c c_j c_{pj} (T - T_u) + r_i \Delta H_r V = 0 \quad (24)$$

dove r_i è la velocità della reazione di decomposizione per unità di volume di soluzione e T_u è la temperatura della soluzione in uscita dallo scambiatore; la differenza $T_u - T$ è determinata dalla potenza fornita nell'unità di riscaldamento elettrico, in cui viene fornita la potenza W :

$$T_u - T = \frac{W}{L_{ric} \sum_{j=1}^c c_j c_{pj}} \quad (25)$$

Il modello descritto è valido se nella fase di riscaldamento non si ha formazione di una fase vapore; è necessario perciò verificare che durante il riscaldamento la temperatura della soluzione non superi la temperatura di inizio ebollizione della fase liquida; per la valutazione delle condizioni di equilibrio di fase del sistema nP-EG- CO_2 si rimanda all'APPENDICE C.

Fase di stripping

Nella modellizzazione della fase di stripping si assume, oltre a quanto precedentemente riportato:

- flusso a pistone del gas inerte, immesso dal fondo dell'apparecchiatura;
- compartimentalizzazione della fase in liquida in zone perfettamente miscelate con volume di liquido costante, con reimmissione, in ogni compartimento, della portata di propanolo evaporato. In questo modo il numero di moli di nP presenti in ogni compartimento rimane costante nel tempo;

- equilibrio tra fase gassosa uscente e fase liquida presente in ogni compartimento. Le condizioni di equilibrio sono descritte come riportato nell'Appendice C;
- funzionamento adiabatico.

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

- Bilancio di materia per la CO₂:

$$V \frac{dc_{CO_2}}{dt} = k_i(c_{AC} - c_{AC}^{eq})V - G_{ARIA}(Y_{CO_2}^{out} - Y_{CO_2}^{in}) \quad (26)$$

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

$$\frac{dc_{AMP}}{dt} = \frac{dc_{EG}}{dt} = - \frac{dc_{AC}}{dt} = k_i(c_{AC} - c_{AC}^{eq}) \quad (27)$$

- Condizioni di equilibrio di fase tra gas e liquido (solo per i componenti volatili)

$$\frac{Y_{CO_2}^{out}}{1 + Y_{CO_2}^{out} + Y_{nP}^{out}} = \frac{H_{CO_2}}{P} c_{CO_2} \quad (28)$$

$$\frac{Y_{nP}^{out}}{1 + Y_{CO_2}^{out} + Y_{nP}^{out}} = \frac{K_{nP}}{P} x_{nP} \quad (29)$$

- Bilancio entalpico

$$\sum_{j=1}^c n_j c_{pj} \frac{dT}{dt} + r_i \Delta H_r V - G_{ARIA}(c_{Paria} + Y_{CO_2}^{in} c_{pCO_2} + Y_{nP}^{in} c_{pnP})(T_{in} - T) + G_{ARIA}(Y_{nP}^{out} - Y_{nP}^{in}) \lambda_{nP} + G_{ARIA}(Y_{nP}^{out} - Y_{nP}^{in}) c_{pnP}(T - T_{cond}) = 0 \quad (30)$$

Fase di raffreddamento

Il modello della fase di raffreddamento è molto simile a quello della fase di riscaldamento; l'unica differenza significativa è costituita dal fatto che nel circuito di ricircolazione non viene sottratta una potenza termica costante, ma è installato uno scambiatore di calore alimentato con acqua di raffreddamento alla temperatura, T_w^{in} , di 18°C. Pertanto il modello è ancora costituito dalle equazioni (23) e (24), a cui va aggiunte l'equazione del modello dello scambiatore di calore:

$$T_u = \frac{(1 - Z)T + (1 - X)ZT_w^{in}}{1 - XZ} \quad (31)$$

dove $Z = F_w c_{pw} / L_{ric} \sum_{j=1}^c c_j c_{pj}$ e $X = \exp[(Z - 1)UA / F_w c_{pw}]$.

Si nota che il modello della fase di raffreddamento include la reazione di decomposizione del carbonato, ma tale reazione praticamente non ha luogo nelle condizioni operative caratteristiche di questa fase.

3.2.2 Risultati della simulazione

Nella Figura 12 sono riportati i risultati della simulazione della fase di rigenerazione della soluzione ottenuta dopo 50 minuti di assorbimento (quando il gas prodotto ha un contenuto medio di CO₂ del 3%), operando, in fase di riscaldamento, con una portata di ricircolazione di 5,8 L/min e una potenza riscaldante di 0,4 kW e

in fase di stripping con una portata di aria di 8,4 NL/min.

Poiché il riscaldamento viene condotto facendo circolare il liquido in un circuito esterno, in questa fase il liquido è considerato perfettamente miscelato; nelle condizioni iniziali la temperatura e la composizione della soluzione sono quindi pari ai valori medi della temperatura e delle concentrazioni al termine della fase di stripping. Nella figura sono riportati i risultati della simulazione ipotizzando di riscaldare la soluzione fino alla temperatura di 90°C; in queste condizioni, nella fase di riscaldamento non si ha formazione di gas e, di conseguenza, non si ha una significativa rigenerazione dell'ammina. Di fatto la rigenerazione ha inizio con l'immissione di aria e la rimozione della CO₂; in questa fase di stripping – in cui il reattore non viene più riscaldato – si osserva un significativo raffreddamento della soluzione. Poiché nella fase di stripping non si ricircola il liquido nel circuito esterno, si individuano nuovamente quattro compartimenti all'interno del

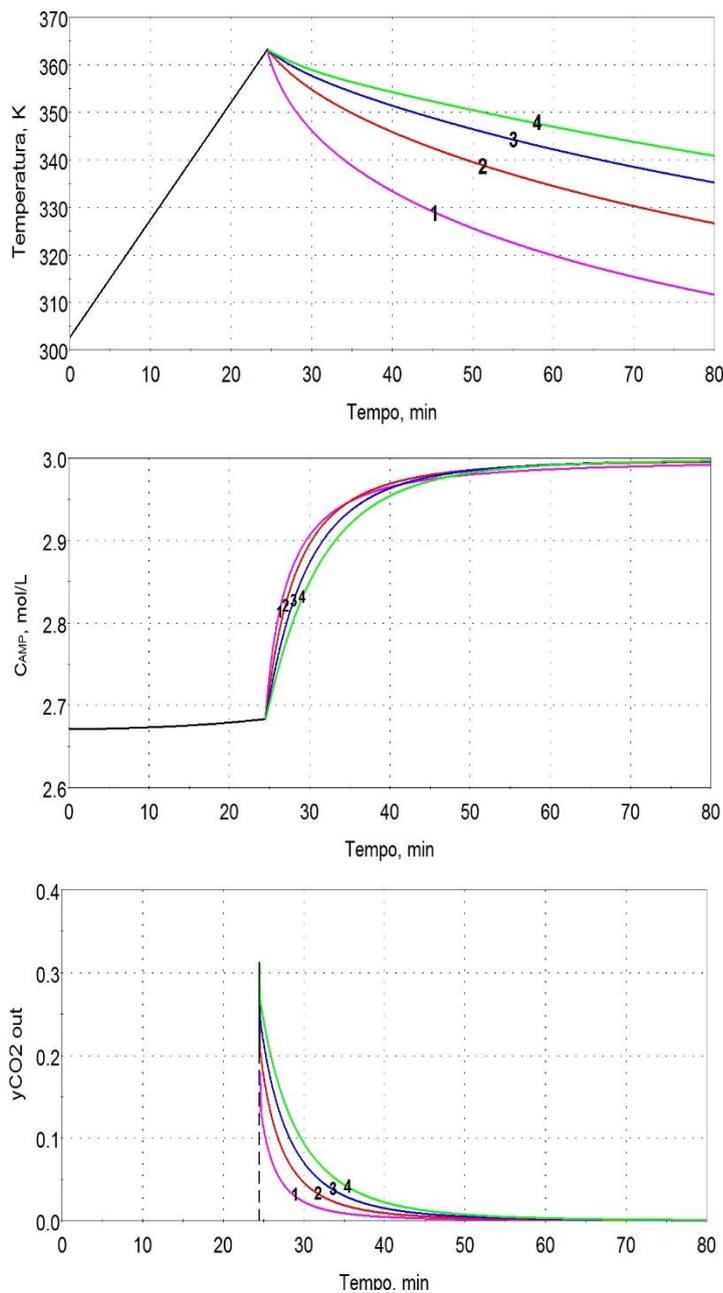


Figura 12. Simulazione dell'andamento della rigenerazione condotta riscaldando la soluzione fino alla temperatura di 90°C e successivamente immettendo aria (portata di 8.4 NL/min) per lo stripping. Nella figura le diverse curve si riferiscono ai diversi compartimenti presenti in fase di stripping.

reattore.

Come evidenziato dalla figura, la rigenerazione interessa inizialmente il compartimento più vicino al fondo del reattore, dove viene immessa aria priva di CO₂, per poi interessare progressivamente i compartimenti successivi. Parallelamente, nel primo compartimento si ha anche un più rapido raffreddamento della soluzione, dovuto sia all'immissione dell'aria a bassa temperatura, alla reazione endotermica e all'evaporazione del n-propanolo. Nell'attraversare i diversi compartimenti il gas si riscalda e il raffreddamento della soluzione procede meno rapidamente.

Si nota che nella figura è riportato anche l'andamento della frazione molare di CO₂ nel gas all'uscita dei diversi compartimenti e, in particolare, all'uscita dal reattore (gas uscente dal compartimento 4). Anche se il contenuto di CO₂ nel off-gas prodotto in fase di stripping non ha particolare interesse per lo sviluppo del processo di upgrading, si sottolinea che nella sperimentazione sul pilota l'evoluzione del processo di assorbimento e di rigenerazione viene seguita proprio misurando la frazione molare di CO₂ nel gas uscente. In altri termini, il confronto tra il modello e i risultati sperimentali deve essere condotto proprio sul valore di $y_{CO_2}^{out}$.

Nella Figura 13 sono confrontati i risultati della simulazione della fase di rigenerazione considerando, a potenza riscaldante fissata, di spingere il riscaldamento fino a 70, 80 e 90°C: ovviamente, riducendo la temperatura massima da ottenere al termine della fase di riscaldamento a parità di potenza fornita, è possibile iniziare prima la fase di stripping e quindi l'effettiva rigenerazione. Tuttavia, operando a temperatura più bassa, la rigenerazione procede più lentamente. Comunque, se si riscalda la soluzione fino a una temperatura più elevata (nel caso esaminato fino a 90°C) la soluzione viene rigenerata in un tempo complessivo più breve, anche considerando la durata della fase di riscaldamento; si deve considerare, tuttavia, che operare a temperatura più alta corrisponde a un consumo energetico più elevato.

La rigenerazione può essere resa più veloce aumentando la portata di aria, come mostrato nella Figura 14. In pratica, aumentando la portata di aria si facilita la rimozione della CO₂ e quindi si accelera la rigenerazione; parallelamente, però, l'endotermicità della reazione determina un più rapido raffreddamento della soluzione il che tende a ridurre l'effetto positivo dell'aumento della portata di aria.

E' interessante quindi considerare come varia il tempo necessario per la rigenerazione della soluzione al variare della temperatura di riscaldamento della soluzione e della portata di aria utilizzata.

La durata della fase di stripping può quindi essere controllata variando la temperatura massima raggiunta nella fase di riscaldamento e la portata di aria immessa. I risultati ottenuti dalla simulazione sono riassunti nella Figura 15, dove si è fissata come specifica della rigenerazione il raggiungimento di una concentrazione di ammina di libera di 2,97 M.

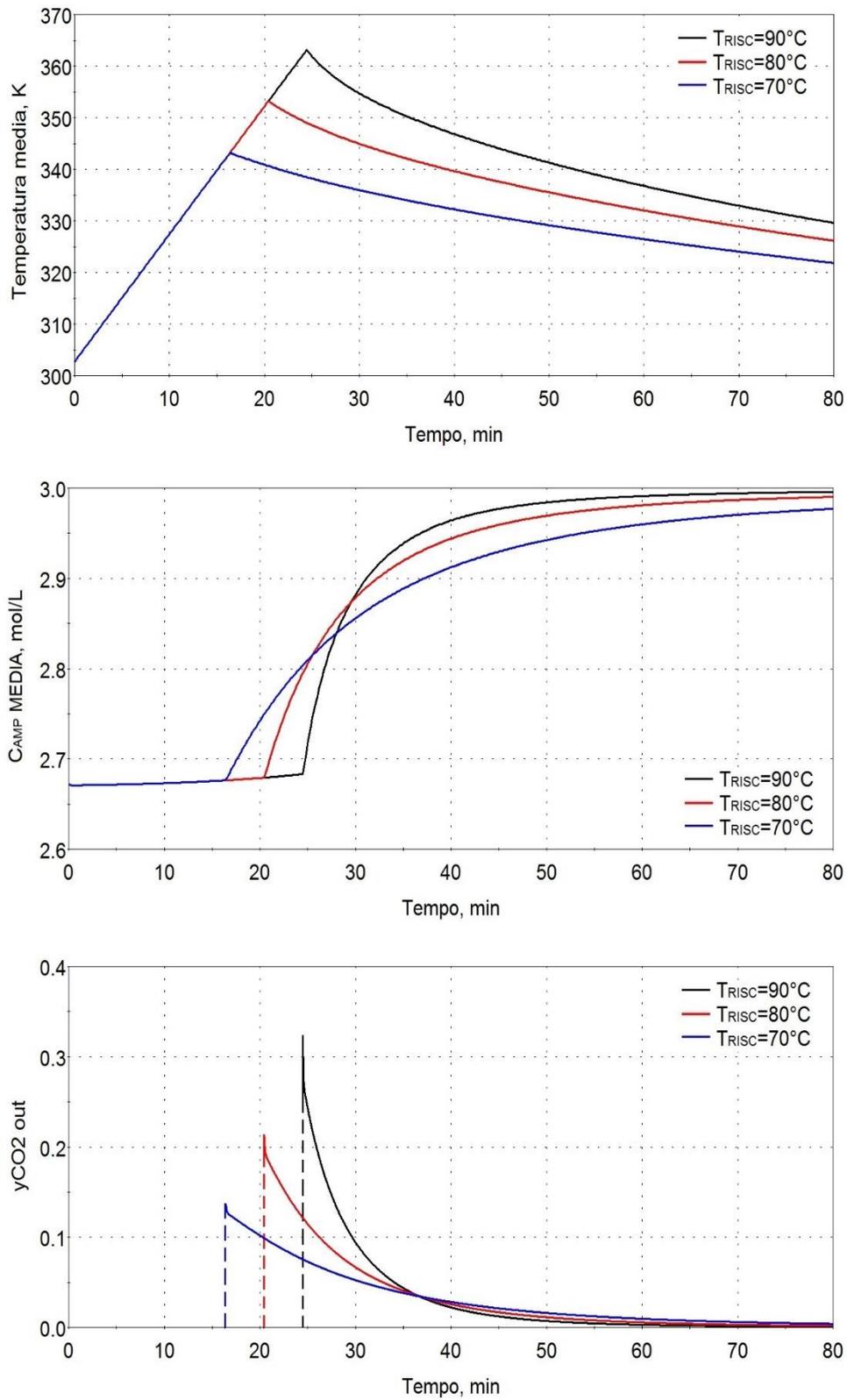


Figura 13. Simulazione della fase di riscaldamento e stripping per diversi valori della temperatura massima a cui viene riscaldata la soluzione

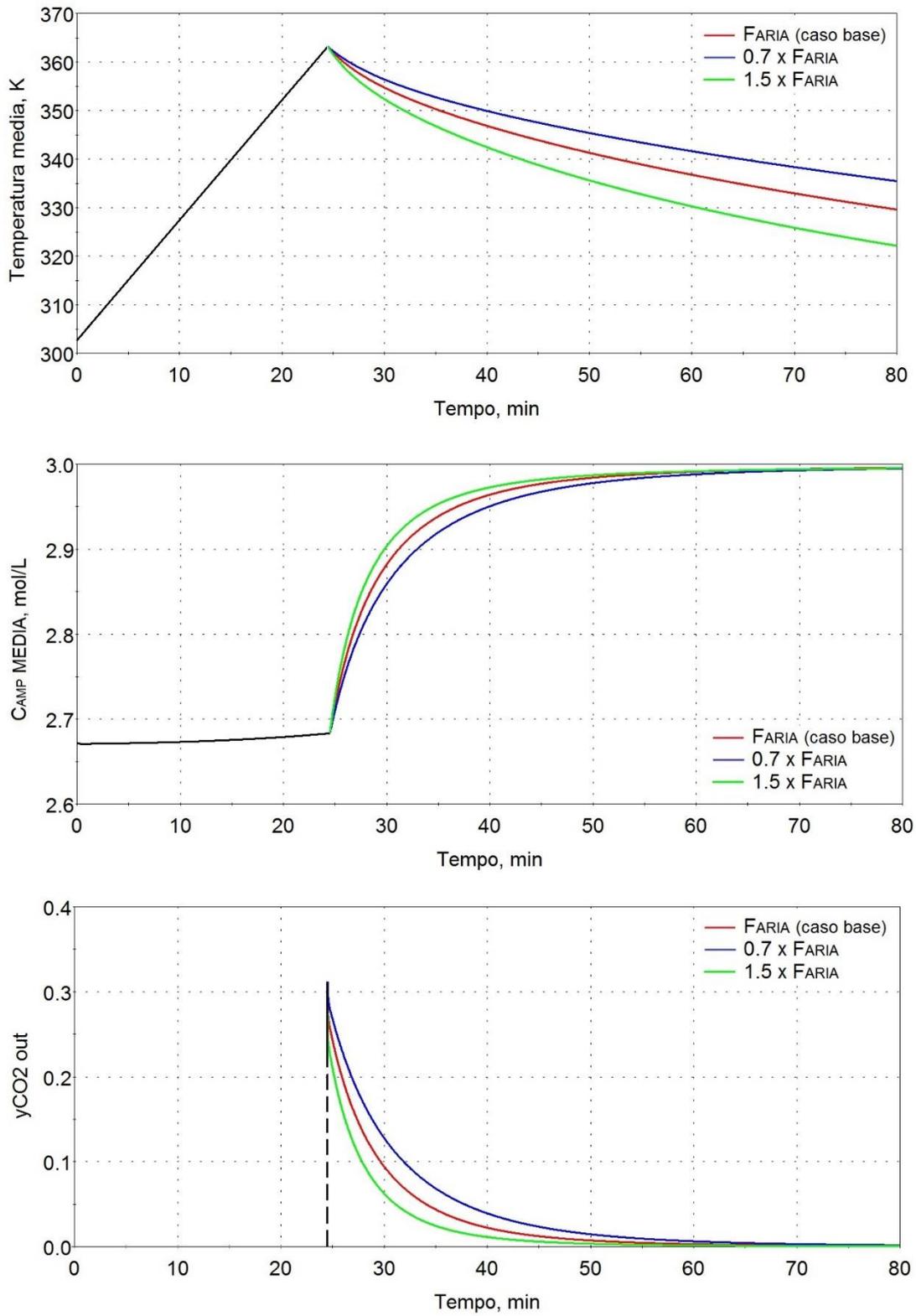


Figura 14. Effetto della portata di aria sull'andamento della rigenerazione

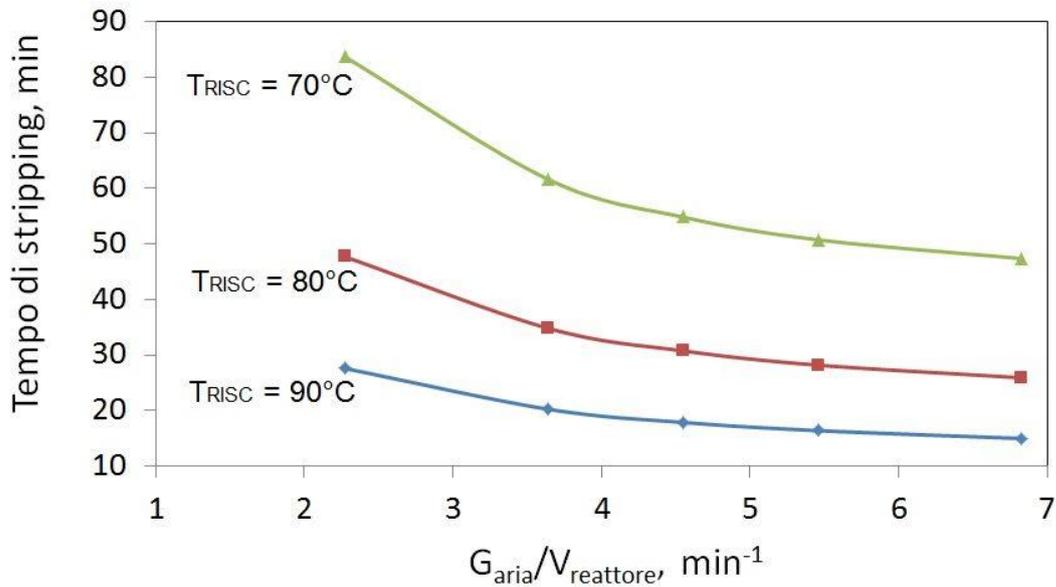


Figura 15. Durata della fase di stripping in funzione della portata di aria, per diversi valori della temperatura massima raggiunta durante il riscaldamento

3.2.3 Analisi di sensitività

I risultati della simulazione della fase di rigenerazione dipendono ovviamente dal valore della costante cinetica della reazione di rigenerazione della soluzione, k_i . Come specificato nel paragrafo 3.2.1, in questa fase della simulazione k_i è stato stimato dall'equazione (9), ottenuta sulla base di una precedente sperimentazione condotta su scala di laboratorio, partendo da soluzione AMP-EG-nP praticamente esaurite. E' interessante quindi valutare la sensitività del modello al valore di k_i .

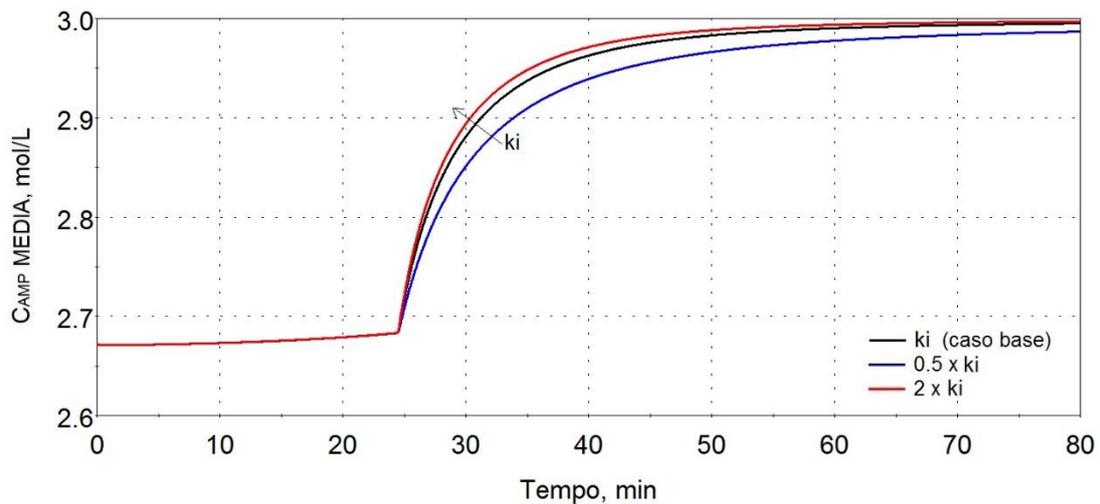


Figura 16. Sensitività della rigenerazione al valore di k_i

I risultati della simulazione (vedi Figura 16) indicano che, se si riduce il valore di k_i , si determina un significativo aumento del tempo richiesto per ottenere un fissato valore della concentrazione di ammina libera. Si nota, tuttavia, che l'andamento della composizione del gas uscente è poco sensibile al valore di k_i (vedi Figura 17) e sarebbero necessari dati sperimentali molto accurati per determinare k_i da misure della frazione molare di CO_2 nel gas prodotto.

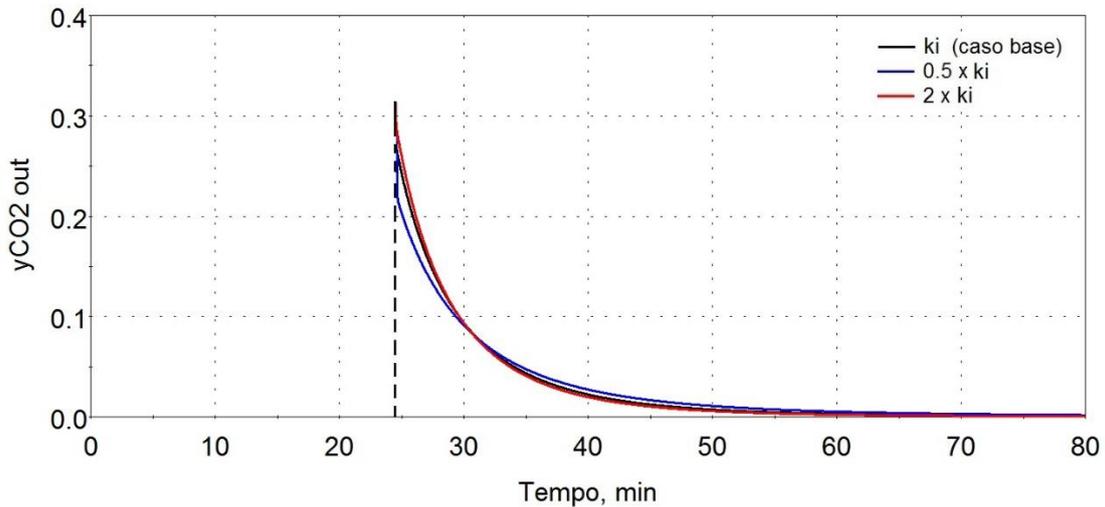


Figura 17. Effetto del valore di k_i sulla composizione del gas uscente nella fase di stripping

3.3 Modellizzazione del Ciclo completo di assorbimento e rigenerazione

Per rendere continua la produzione di biometano, sono installate due unità operanti una in assorbimento e una in rigenerazione; è necessario pertanto individuare delle condizioni di funzionamento il cui la fase di assorbimento abbia la stessa durata dell'intera fase di rigenerazione (riscaldamento del liquido, stripping con aria, raffreddamento). Uno schema della temporizzazione delle due unità è riportato nella Figura 18.

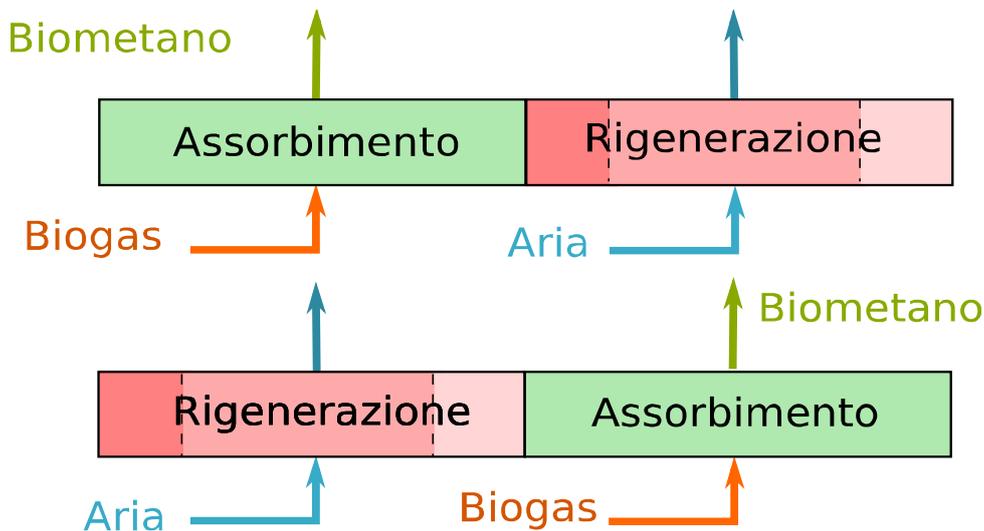


Figura 18. Schema della temporizzazione del processo semi-batch

Nella Figura 19 sono riportati i risultati della simulazione per un ciclo funzionante nelle condizioni riassunte nella tabella 5. In queste condizioni la fase di assorbimento lavora con una concentrazione di AMP libera variabile tra 2,98 e 2,65 M e una temperatura compresa tra 297 e 301,3 K; nella fase di rigenerazione, che dura 10 min, il liquido viene riscaldato fino alla temperatura di 90°C; la rigenerazione ha luogo

prevalentemente nella fase di stripping della durata di 30 min e in questa fase si osserva un significativo raffreddamento della soluzione (fino a circa 60°C); il raffreddamento viene completato nei successivi 10 min, utilizzando acqua di raffreddamento a 18°C.

Il ciclo consente di ottenere in un ciclo 44 NL di gas a specifica per l'utilizzo come biometano, con carichi termici in fase di rigenerazione di 420 kJ per il riscaldamento della soluzione, di 289 kJ per il raffreddamento della soluzione e di 145 kJ per la condensazione del propanolo.

Tabella 5. Condizioni operative del ciclo di assorbimento e rigenerazione simulato

Biogas simulato		
Portata	NL/min	1,37
% CO ₂		35
temperatura	°C	25
Soluzione amminica		
Volume (per ogni reattore)	L	3
EG:nP (v/v)		1:1
Conc AMP (iniziale)	M	3
Fase di assorbimento		
durata	min	50
Fase di rigenerazione		
<i>Riscaldamento</i>		
Portata di ricircolazione	L/min	5,8
Potenza termica	kW	0,7
durata	min	10
<i>Stripping</i>		
Portata di aria	NL/min	8,4
durata	min	30
<i>Raffreddamento</i>		
Portata di ricircolazione	L/min	5,8
Acqua di raffreddamento		
portata	L/min	6
Temperatura di ingresso	°C	18
Superficie di scambio termico	m ²	0,05
durata	min	10

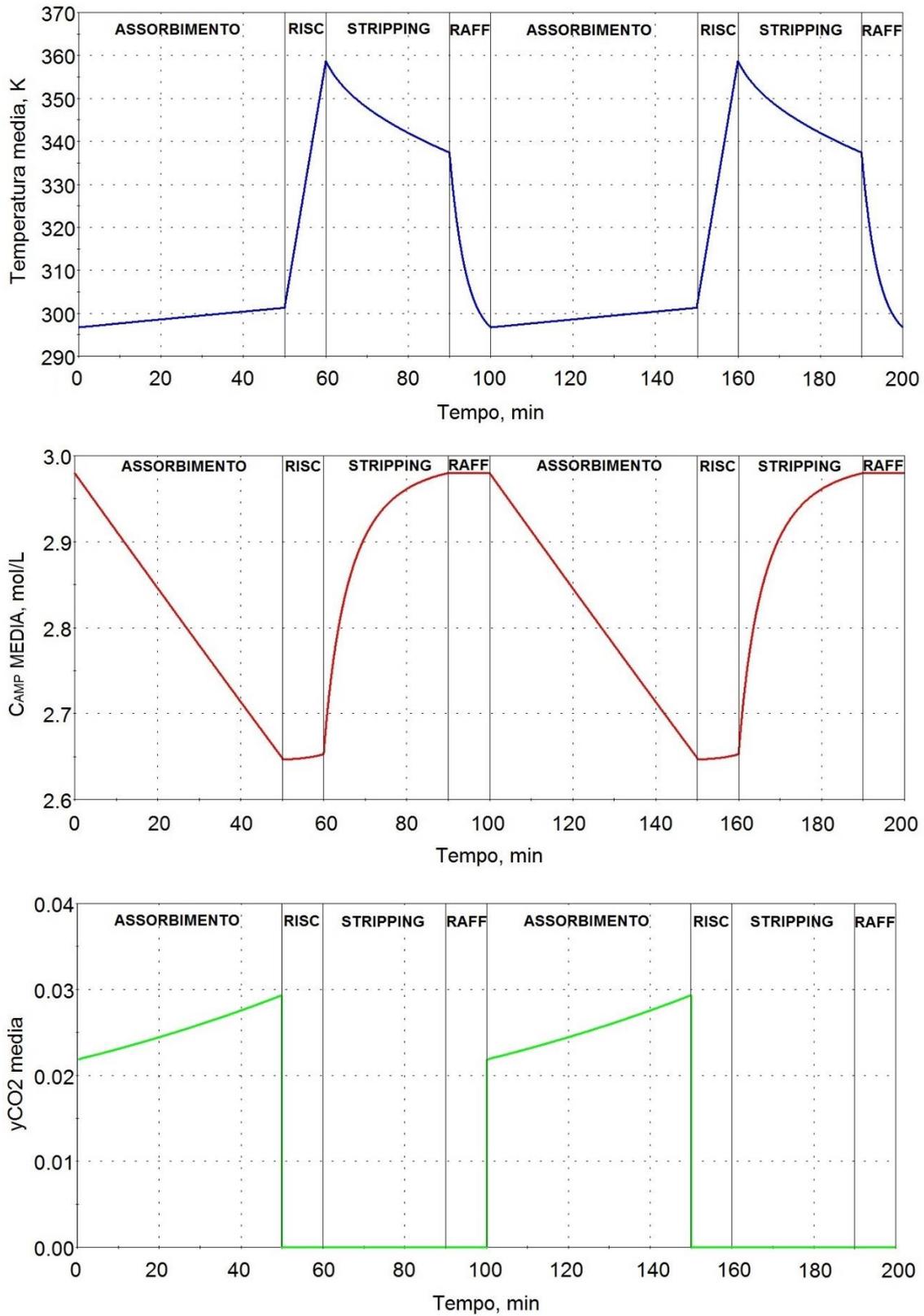


Figura 19. Simulazione di un ciclo completo di assorbimento e rigenerazione nelle condizioni riportate nella Tabella 5

4 Analisi dei risultati sperimentali preliminari e programmazione della sperimentazione

4.1 Prove preliminari

Una prima validazione del modello è stata effettuata sulla base dei risultati della prova effettuata presso il Centro Ricerche Enea Casaccia, i cui risultati sono descritti in dettaglio nel relativo report.

La prova è stata effettuata con biogas simulato con un contenuto del 35% in CO₂ e una portata di 1,28 NL/min, a temperatura ambiente (circa 26°C), caricando nell reattore 3 L di soluzione 3 M di AMP. La prova è stata condotta per circa 2 ore, ottenendo una frazione molare di CO₂ nel gas uscente variabile da circa l'1% al 6%.

I risultati ottenuti sono stati utilizzati per una prima validazione del modello, considerando ak_l come parametro di fitting. Come discusso nel paragrafo 3.1.3, tale parametro è difficilmente prevedibile sulla base delle correlazioni riportate in letteratura, ma è il più significativo per la previsione della composizione del gas uscente.

Nella Figura 20 è riportato un confronto tra i risultati sperimentali e i valori calcolati dal modello con il valore di ak_l di 0.14 s⁻¹, ottenuto dal fitting dei dati stessi. Si nota che il modello riproduce molto bene i risultati sperimentali; la simulazione, inoltre, prevede un incremento di temperatura nel corso dell'assorbimento di circa 9°C, perfettamente in linea con la misura sperimentale.

Si sottolinea, infine, che il valore di ak_l ottenuto dal fitting è in linea con quanto valutato dalle correlazioni di letteratura (0.114 s⁻¹), il che costituisce un' ulteriore conferma della validità del modello.

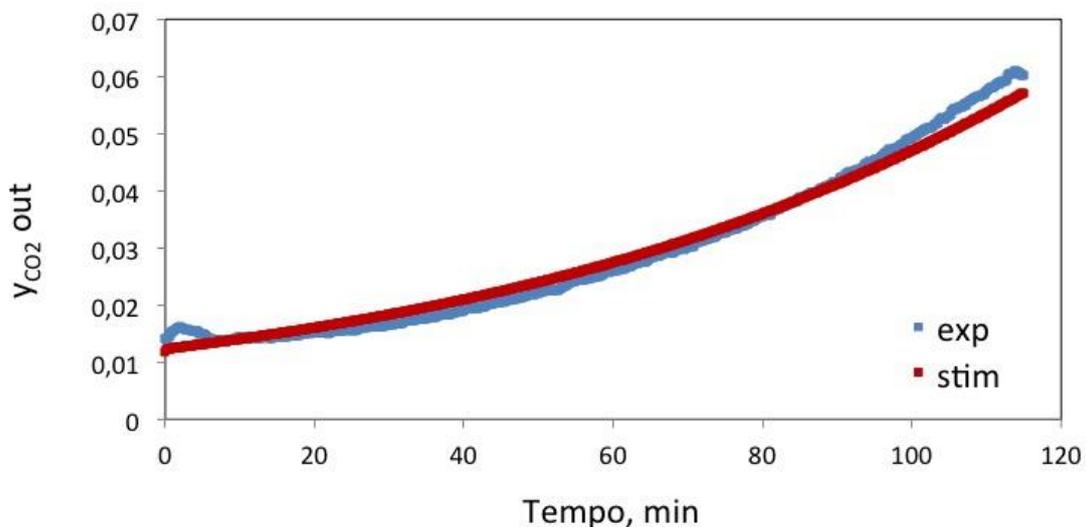


Figura 20. Andamento della frazione molare di CO₂ nel gas uscente nella prova di assorbimento. La curva dei valori stimati dal modello è ottenuta con $ak_l=0,14\text{ s}^{-1}$

4.2 Indicazioni per la sperimentazione

Una volta verificato il corretto funzionamento del prototipo e la possibilità di controllare adeguatamente le condizioni di prova, è opportuno programmare un piano di sperimentazione idoneo a:

- validare ulteriormente il modello e determinarne i parametri per i quali non è disponibile una previsione affidabile;
- individuare, in base al modello validato e ai risultati della sperimentazione, le condizioni ottimali di funzionamento di un impianto full scala.

In questa ottica, nel paragrafo 3.2.3 si è evidenziato come i risultati della simulazione in fase di assorbimento siano molto sensibili al valore del coefficiente di trasporto ak_l ; d'altra parte risulta difficile

prevedere il valore di questo parametro in una condizione di flusso di gas molto complesso, come si verifica nel prototipo.

Per questo sarebbe importante disporre di un valore sperimentale di ak_L , ottenuto da misure indipendenti dalle prove di assorbimento della CO_2 nella soluzione amminica. Sarebbe quindi opportuno effettuare prove di assorbimento della CO_2 nella soluzione EG-nP nello stesso set up sperimentale disponibile e ricavare il valore di ak_L dall'andamento della concentrazione di CO_2 nel gas uscente. Una stima preliminare indica che, con il prototipo realizzato, operando nelle stesse modalità utilizzate per l'assorbimento con ammina, si dovrebbe ottenere inizialmente una frazione di CO_2 nel gas uscente di qualche per cento; successivamente la stessa frazione molare del gas si dovrebbe riportare alla frazione molare del gas alimentato in un tempo dell'ordine di grandezza di 10 min. In questo contesto, sarebbe importante effettuare prove con diversi volumi di soluzione (che dovrebbero fornire lo stesso valore di ak_L) e con diverse portate di gas (che porterebbero a valutare l'influenza della velocità del gas su ak_L). Da un punto di vista applicativo, la sperimentazione dovrebbe portare a migliorare il sistema di distribuzione del gas e i diaframmi in modo da ottimizzare l'efficienza del trasferimento di materia e del processo globale di assorbimento della CO_2 .

Inoltre, sarebbe opportuno validare le previsioni del modello, determinando sperimentalmente l'effetto della concentrazione di AMP e la risposta del reattore a variazioni della portata e della concentrazione di CO_2 del gas di alimentazione. In particolare, si nota che il valore della concentrazione di AMP considerato in questa fase è più elevato di quello testato nella precedente sperimentazione o nelle misure di solubilità riportate in letteratura.

Per la fase di rigenerazione, si sottolinea che la simulazione è stata effettuata basandosi su una stima della cinetica di rigenerazione ottenuta da dati di laboratorio, a partire da una soluzione con loading molto elevati; tali dati sono comunque disponibili in un range di temperatura tra 70 e 90°C. Poiché i consumi energetici del processo operante in modalità semi-batch sono elevati, sarebbe interessante validare i risultati del modello che indica la possibilità di operare una rigenerazione efficace anche a temperatura più bassa. Parallelamente, sarebbe opportuno testare una modalità diversa di condurre la rigenerazione, riscaldando la soluzione da rigenerare anche durante la fase di stripping; ovviamente in questo caso anche il modello di simulazione dovrebbe essere modificato per descrivere la nuova situazione.

Ovviamente, la valutazione della fattibilità del processo richiede anche la verifica del funzionamento con cicli ripetuti di assorbimento e rigenerazione. In particolare, si ritiene che questo possa essere un punto critico da testare con il biogas reale, anche per individuare il livello richiesto per i trattamenti preliminari di desolfurazione e disidratazione.

5 Fattibilità tecnico-economica

5.1 Progettazione di massima di impianti full scale

Sulla base dei risultati ottenuti per la simulazione del pilota è stata effettuata una progettazione di massima di due impianti per la potenzialità rispettivamente di 100 e 250 Nm³/h (per la potenzialità di 500 Nm³/h si può pensare di installare due unità da 250 Nm³/h).

Lo schema a cui si fa riferimento è sostanzialmente identico a quello del pilota (vedi Figura 1); le uniche differenze significative sono:

- la sostituzione dell'unità di riscaldamento elettrico con uno scambiatore di calore alimentato con vapore a bassa pressione;
- l'utilizzazione, sia per i condensatori che per l'unità di raffreddamento posta sulla linea di ricircolazione, di acqua refrigerata a 5°C.

Per il dimensionamento di massima si è simulato l'intero ciclo di assorbimento e rigenerazione, fissando le durate delle fasi di assorbimento, riscaldamento, stripping e raffreddamento pari rispettivamente a 50, 10, 30 e 10 min e individuando le dimensioni del reattore, le superfici di scambio termico e le portate di aria e di fluidi di servizio che consentissero di ottenere il biometano a specifica.

Per la simulazione delle apparecchiature di scambio termico sono stati utilizzati valori dei coefficienti globali di scambio di calore scelti in base delle indicazioni di letteratura [19] per le diverse tipologie di fluidi. In particolare per l'unità per il riscaldamento della soluzione da rigenerare (organico-vapore condensante) è stato fissato il valore di 0,8 kW m⁻² K⁻¹, per l'unità di raffreddamento della soluzione rigenerata (organico-acqua) il valore di 0,5 kW m⁻² K⁻¹, per i condensatori, in cui è presente un incondensabile, un valore di 0,15 kW m⁻² K⁻¹ per la sezione di raffreddamento e di 0,7 kW m⁻² K⁻¹ per la sezione di condensazione.

Sono stati esaminati due cicli di assorbimento e rigenerazione: nel primo (ciclo A) si è scelto di operare la rigenerazione a temperatura abbastanza elevata (tra circa 90 e 60°C); nel secondo (ciclo B) si è preferito ridurre i consumi energetici, operando la rigenerazione tra circa 70 e 55°C. Il modello prevede che anche in queste si abbia un'efficiente rigenerazione e si ottengano le specifiche richieste; si sottolinea, però, che allo stato attuale non si hanno informazioni sperimentali sulla velocità di rigenerazione a temperature inferiori a 70°C.

Nelle Tabella 6 sono riportati i dimensionamenti di massima e le condizioni operative dei due cicli.

5.2 Valutazione dei consumi energetici

Nell'analisi della fattibilità tecnico-economica di un processo di upgrading del biogas è fondamentale la valutazione dei flussi di energia; pertanto si riporta nel seguito un'analisi più dettagliata dei consumi energetici.

Come riportato nella Tabella 7, i termini più significativi sono i flussi termici richiesti per il riscaldamento e il raffreddamento della soluzione e per la condensazione dei vapori di solventi; i consumi di energia elettrica, valutati solo relativamente alle unità di compressione del biogas e del gas di stripping, sono molto modesti. Si nota che i consumi energetici sono più elevati di quelli di un impianto basato sullo stesso processo ma funzionante con una colonna di assorbimento e una di stripping operanti in continuo; nell'impianto semi-batch, infatti, non è possibile operare un recupero termico tra la soluzione calda alla fine della rigenerazione e la soluzione da riscaldare da inviare alla rigenerazione. Si ritiene, tuttavia, che ci possano essere margini di riduzione dei consumi energetici se, sulla base del modello adeguatamente validato e ai risultati di una più ampia sperimentazione, si ottimizzano le condizioni operative.

Tabella 6. Dimensionamento di massima e condizioni operative di impianti per il trattamento di 100 e 250 Nm³/h di biogas

		Ciclo A		Ciclo B	
Biogas simulato					
Portata	Nm ³ /h	100	250	100	250
% CO ₂		35	35	35	35
temperatura	°C	25	25	25	25
Soluzione amminica					
Volume (per ogni reattore)	m ³	3,7	9,4	3,7	9,4
altezza	m	2,4	3	2,4	3
diametro	m	1,4	2	1,4	2
EG:nP (v/v)		1:1	1:1	1:1	1:1
Conc AMP (iniziale)	M	3	3	3	3
Fase di assorbimento					
durata	min	50	50	50	50
Fase di rigenerazione					
<i>Riscaldamento</i>					
Portata di ricircolazione	m ³ /min	7,1	17,8	7,1	17,8
Vapore a bassa pressione					
pressione	bar	3	3	3	3
temperatura	°C	134	134	134	134
Superficie di scambio termico	m ²	12	30	8	20
<i>T</i> _{max}	°C	87	87	72	72
durata	min	10	10	10	10
<i>Stripping</i>					
Portata di aria	Nm ³ /min	13,1	32,8	13,1	32,8
durata	min	30	30	30	30
Δ <i>T</i>	°C	26	26	18	18
<i>Raffreddamento</i>					
Portata di ricircolazione	m ³ /min	7,1	17,8	7,1	17,8
Acqua di raffreddamento					
portata	m ³ /min	2,2	5,5	2,2	5,5
Temperatura di ingresso	°C	5	5	5	5
Superficie di scambio termico	m ²	27	67	27	67
<i>T</i> _{min}	°C	24	24	22	22
durata	min	10	10	10	10

Tabella 7. Consumi energetici

		Ciclo A		Ciclo B	
		100 Nm ³ /h	250 Nm ³ /h	100 Nm ³ /h	250 Nm ³ /h
Consumo elettrico					
Compressore biogas	MJ	12	35,5	12	35,5
	MJ/Nm ³ _{biometano}	0,11	0,13	0,11	0,13
Compressore aria	MJ	63	173	63	173
	MJ/Nm ³ _{biometano}	0,56	0,62	0,56	0,62
Carichi termici					
Riscaldamento	MJ	1020	2600	790	2000
	MJ/Nm ³ _{biometano}	9,2	9,3	7,1	7,1
Raffreddamento	MJ	644	1638	568	1440
	MJ/Nm ³ _{biometano}	5,8	5,8	5,1	5,1
Condensazione vapori	MJ	420	1100	273	590
	MJ/Nm ³ _{biometano}	3,8	3,9	2,1	2,1

5.3 Analisi economica

Per ottenere un ordine di grandezza dei costi di produzione del biometano mediante un impianto semi-batch con ammine in solvente organico, si è proceduto a una valutazione dei costi di capitale e di esercizio per i due cicli e le due potenzialità considerate.

5.3.1 Valutazione dei costi di capitale

La valutazione dei costi di capitale è stata eseguita mediante la metodologia di definizione dei costi per modulo, estesamente descritta nella letteratura tecnica dedicata all'impiantistica di processo [22-24].

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

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

Nella Tabella 8 sono riassunti i costi di capitale per i due cicli e le due potenzialità. Si nota l'elevata incidenza del costo delle apparecchiature di scambio termico per il riscaldamento/raffreddamento della soluzione e per la condensazione dei vapori.

Tabella 8. Valutazione dei costi di capitale

		Ciclo A		Ciclo B	
		100 Nm ³ /h	250 Nm ³ /h	100 Nm ³ /h	250 Nm ³ /h
reattore di assorbimento	k€	46,2	79,7	46,2	79,7
reattore di rigenerazione	k€	46,2	79,7	46,2	79,7
scambiatori di calore	k€	220,5	433,8	140,4	345,8
compressori	k€	78,5	159	78,5	159
serbatoi di accumulo	k€	24	32,9	20	27
soluzione di ammina	k€	28,4	71	28,4	71
costi di capitale	k€	443,8	856,1	359,7	675,1

5.3.2 Valutazione dei costi di esercizio

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

- i costi fissi annui sono stati valutati come 0.18 x(costo capitale)
- i costi diretti sono state valutati come costi delle utenze elettriche e di refrigerazione/riscaldamento

Nella Tabella 9 si riporta una valutazione dei costi di esercizio nell'ipotesi di energia elettrica acquistata dalla rete al costo di 55,6 €/GJ (0,2 €/kWh) mentre i costi per l'acqua di raffreddamento e per il vapore a bassa pressione utilizzati sono stati fissati a 3,92 €/GJ e 11,7 €/GJ rispettivamente. Si nota che i costi fissi, legati al costo di capitale, incidono per una percentuale che va dal 40% al 34% a seconda della potenzialità dell'impianto. Si notano gli elevati costi per il vapore e l'acqua di refrigerazione, che incidono per una percentuale del 51-56% per il ciclo A e per percentuali un po' più basse per il ciclo B (48-54%). Infine, i consumi di energia elettrica incidono per l'8-10%.

Tabella 9. Valutazione dei costi di esercizio (k€/anno)

		Ciclo A		Ciclo B	
		100 Nm ³ /h	250 Nm ³ /h	100 Nm ³ /h	250 Nm ³ /h
costi fissi	0,18 (costo di capitale)	78,9	154,1	64,7	121,5
energia elettrica	C _{UT}	13,5	31,5	13,5	31,5
fluidi di servizio	Vapore	60,1	152,7	46,3	117,5
	Acqua refrigerata	20,9	53,6	15,8	39,2
<i>utilities</i>	1,23 (C _{UT} + fluidi di servizio)	116,2	292,5	93	231,5
costi di esercizio		195,1	446,6	157,7	353

5.3.3 Valutazione del costo di upgrading

I costi di produzione del biometano sono stati valutati sulla base dei costi di capitale e di produzione, assumendo un tasso di operatività del 95%. I risultati ottenuti sono riassunti nella Tabella 10.

Nella valutazione non sono stati inclusi i costi di tutta la filiera di pretrattamento del biogas per la disidratazione e la rimozione dell'H₂S.

I costi di upgrading relativi a un impianto funzionante in modalità semi-batch risultano più elevati di quelli relativi a un impianto funzionante in continuo. A titolo di confronto, si consideri che per un impianto di 500 Nm³/h si è valutato [4] un costo di upgrading tra 0,11 e 0,21 Euro/Nm³ di biometano, a seconda del contenuto di CO₂ nel biogas (dal 30 al 50%). E' ragionevole ipotizzare che ci siano ampi margini di riduzione dei consumi energetici e dei costi, considerato che il dimensionamento è stato effettuato in modo ampiamente cautelativo e il ciclo di assorbimento/rigenerazione può essere meglio ottimizzato.

In ogni caso, l'opzione per un impianto semi-batch appare interessante per installazioni di bassa potenzialità, considerata la semplicità di conduzione dell'impianto.

Tabella 10. Costi di upgrading

		Ciclo A		Ciclo B	
		100 Nm ³ /h	250 Nm ³ /h	100 Nm ³ /h	250 Nm ³ /h
costi di esercizio	k€/anno	195,1	446,6	157,7	353
ammortamento ^a	k€/anno	29,6	57,1	24	45
interessi ^b	k€/anno	17,7	34,2	14,4	27
<i>costi totali</i>	<i>k€/anno</i>	<i>242,2</i>	<i>537,9</i>	<i>196</i>	<i>425</i>
metano prodotto	kNm ³ /anno	561,7	1404,4	561,7	1404,4
biometano prodotto	kNm ³ /anno	579	1447,2	579	1447,2
costo di upgrading	€/Nm³ metano	0,431	0,383	0,349	0,302
	€/Nm³ biometano	0,418	0,372	0,338	0,294

^a tempo di ammortamento di 15 anni

^b capitale di debito 80%, tasso di interesse 5%

6 Conclusioni

In questo report viene riportato un modello di simulazione dinamica di un prototipo di un impianto di upgrading del biogas, basato sull'assorbimento della CO₂ in soluzione di ammina in solvente organico e funzionante in modalità semi-batch, con due unità operanti alternativamente in fase di assorbimento e rigenerazione. Il modello è stato sviluppato con riferimento al prototipo realizzato presso il Centro Ricerche Enea Casaccia, in cui la CO₂ viene rimossa per assorbimento in una soluzione di 2-ammino-2-metil-1-propanolo in miscele di glicol etilenico e propanolo. Il modello simula il funzionamento del reattore a bolle, sia nella fase di assorbimento della CO₂ che nella fase di rigenerazione della soluzione amminica. È stato inoltre simulato il funzionamento di un intero ciclo di funzionamento comprendente la fase di assorbimento, il riscaldamento della soluzione amminica fino alla temperatura di rigenerazione, lo stripping della CO₂ assorbita con aria e il raffreddamento della soluzione liquida rigenerata per un successivo ciclo di trattamento.

Il modello, che in una prima fase è stato implementato sulla base di stime dei parametri ottenute dall'analisi della letteratura e dei risultati di una precedente sperimentazione, ha messo in luce che:

- è prevedibile che il prototipo realizzato in Enea conduca all'ottenimento di biometano a specifica per l'immissione nella rete gas (contenuto di CO₂ inferiore al 3%) operando nelle condizioni di progetto (circa 1,3 NL/min di biogas al 35% di CO₂, 3 L di soluzione amminica 3 M, temperatura iniziale di 25°C) per 50 minuti in fase di assorbimento; nello stesso periodo, nell'unità in rigenerazione, la soluzione da rigenerare deve essere riscaldata fino alla temperatura di circa 90°C (tempo di riscaldamento 10 min) per poi rimuovere la CO₂ mediante stripping con aria (8,5 NL/min) per 30 min e, infine raffreddata, nei rimanenti 10 min, fino alla temperatura di circa 25°C prima di essere riutilizzata per l'assorbimento. In queste condizioni la soluzione amminica lavora con un loading circa 0,1.
- gli effetti termici connessi con la reazione della CO₂ con l'ammina e la rigenerazione dell'ammina sono significativi: in fase di assorbimento, condotta in modo adiabatico, l'incremento di temperatura previsto è di circa 10°C; nella fase di stripping si prevede un raffreddamento della soluzione di circa 20°C.
- per migliorare le prestazioni del reattore in fase di assorbimento è fondamentale migliorare la distribuzione del gas, in modo da ottenere elevati valori del coefficiente di trasporto 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.
- in vista di un'implementazione in un impianto full-scala operante con un biogas reale (quindi di composizione non controllata) si è visto che si può garantire il corretto funzionamento del sistema anche a fronte di incrementi del contenuto in CO₂ del biogas con modeste riduzioni della portata di biogas alimentato;
- i consumi energetici, determinati prevalentemente dalle cicliche fasi di riscaldamento e raffreddamento della soluzione sono molto elevati, come per altro prevedibile per un processo batch in cui non è possibile prevedere recuperi energetici. È quindi importante valutare con una sperimentazione ad hoc la possibilità di ridurre la temperatura di rigenerazione o di modificare le modalità di conduzione della fase di rigenerazione.

I risultati sperimentali ottenuti presso i laboratori dell'Enea in una prova di assorbimento condotta per la durata di circa 120 min hanno permesso una prima validazione del modello sia per quanto riguarda l'andamento della composizione del gas prodotto che per quanto riguarda la variazione di temperatura; ovviamente sarebbe interessante effettuare una sperimentazione più ampia per un'ulteriore validazione del modello e l'individuazione delle condizioni operative ottimali, in vista di una possibile implementazione full scala.

Il modello sviluppato è stato utilizzato anche per un dimensionamento di massima e una valutazione tecnico-economica di impianti full-scala di diversa potenzialità. L'analisi condotta ha mostrato che implementare il processo di assorbimento con ammine in solventi organici in modalità semi-batch

determina costi di produzione del biometano elevati, soprattutto in relazione agli elevati consumi energetici. E' ragionevole ipotizzare che ci siano ampi margini di riduzione dei consumi energetici e dei costi, considerato che il dimensionamento è stato effettuato in modo ampiamente cautelativo e il ciclo di assorbimento-rigenerazione può essere meglio ottimizzato.

In ogni caso, l'opzione per un impianto semi-batch appare interessante per installazioni di bassa potenzialità, considerata la semplicità di conduzione dell'impianto.

7 Riferimenti bibliografici

1. S.H. Ali, S.Q. Merchant, M.A. Fahim, "Kinetic study of reactive absorption of some primary amines with carbon dioxide in ethanol solution", *Sep. Purif. Technol.* 18 (2000), 163–175.
2. S.W. Park, J.W. Lee, B.S. Choi, "Kinetics of Absorption of Carbon Dioxide in Monoethanolamine Solutions of Polar Organic Solvents", *J. Ind. Eng. Chem.* 11 (2005), 202–209
3. Y.S. Yu, H.F. Lu, T.T. Zhang, Z.X. Zhang, G.X. Wang, V. Rudolph, "Determining the Performance of an Efficient Nonaqueous CO₂ Capture Process at Desorption Temperatures below 373 K", *Ind. Eng. Chem. Res* 52 (2013) 12622–12634
4. M. C. Annesini, R. Augelletti, P. De Filippis, M. Scarsella, N. Verdona, "Sviluppo di un processo di separazione della CO₂ dal biogas mediante assorbimento con soluzioni amminiche in solvente organico", *Ricerca di sistema elettrico, Report Rds/2014/253*
5. Autorità per l'energia elettrica e il gas. Regolazione tecnica ed economica delle connessioni di impianti di produzione di biometano alle reti del gas naturale (160/2012/R/GAS). Technical Report 26 aprile 2012.
6. C. Zheng, J. Tan, Y. J. Wang, and G. S. Luo, "CO₂ Solubility in a Mixture Absorption system of 2-amino-2-methyl-1-propanol with Glycol", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 11236–11244
7. C. Zheng, J. Tan, YJ Wang, and GS Luo. CO₂ solubility in a mixture absorption system of 2-amino-2-methyl-1-propanol with ethylene glycol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 12247–12252
8. F. Barzaglia, F. Mani, M. Peruzzini, "Efficient CO₂ absorption and low temperature desorption with non-aqueous solvents based on 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP)", *International Journal of Greenhouse Gas Control* 16 (2013), 217–223
9. V. Barbarossa, F. Barzagli, F. Mani, S. L. Stoppioni and G. Vanga, " Efficient CO₂ capture by nonaqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and low temperature solvent regeneration", *RSC Adv.* 3 (2013) 12349–12355
10. F. Barzagli, S. Lai, F. Mani, "CO₂ capture by liquid solvents and their regeneration by thermal decomposition of the solid carbonated derivatives", *Chemical Engineering & Technol.* 36 (2013), 1847-1852
11. F. Barzagli, S. Lai, F. Mani, P. Stoppioni "Novel non-aqueous amine solvents for biogas upgrading", *Energy & Fuels* 28 (2014), 5252–5258
12. S. Lai, F. Mani, M. Passaponti, P. Stoppioni, " Studio dei processi chimico-fisici di upgrading del biogas a biometano con separazione di CO₂ mediante assorbimento con soluzioni amminiche in solvente organico", *Ricerca di sistema elettrico, Report Rds/2013/169*
13. G. Astarita, "Mass transfer with chemical reaction", Elsevier Publishing Company, 1967
14. P. V. Dankwerts, "Gas-liquid reactions" McGraw-Hill Book Company, 1970
15. K. Akita, F. Yoshida, "Bubble size, interfacial area and liquid-phase mass transfer coefficient in bubble columns", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 13 (1974) 84-91
16. K. Akita, F. Yoshida, "Gas holdup and volumetric mass transfer coefficient in bubble columns: effects of liquid properties" *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 12 (1973) 76-80.
17. Y.T. Shah, B.G. Kelkar, S.P. Godbole, W.D. Deckwer, W.D. "Design Parameters Estimations For Bubble Column Reactors" *AIChE Journal*, 28 (1982), 353-379.
18. D.Y. Peng, D. B. Robinson "A new two-constant equation of state", *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59-64
19. D. W. Green, H.H. Perry, *Perry's Chemical Engineering Handbook*, 8th Ed. (2007) Mc Graw Hill

20. M.C. Annesini, R. Augelletti, I. Fabriani, M. Murmura, L. Turchetti "Analisi tecnico-economica del processo di upgrading del biogas mediante Pressure Swing Adsorption" Ricerca di sistema elettrico, Report Rds/2012/301
21. Turchetti, L., Monteleone, G., Augelletti, R., Fabriani, I., Murmura, M.A., Annesini, M.C. "Analisi di Processi di Upgrading di Biogas a Biometano Mediante PSA" Ingegneria Chimica: dalla nanoscala alla macroscale. Convegno GRICU. 20-23 Settembre, Pescara, Italia (2012) 533-536
22. R. Turton, R. Bailie, W. B. Whiting, J. Shaeiwitz, D. Bhattacharyya "Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes", 4th Edition, Prentice Hall (2012).
23. G. D. A. Ulrich "Guide to Chemical Engineering Process Design and Economics". Wiley, 1984.
24. M. S. Peters, K. D. Timmerhaus "Plant Design and Economics for Chemical Engineers", 5th Edition, McGraw-Hill, 2002.
25. M. Kariznovi, H. Nourozieh, J. Abedi, "Experimental measurements and predictions of density, viscosity, and carbon dioxide solubility in methanol, ethanol, and 1-propanol J. Chem. Thermodynamics 57 (2013) 408-415
26. D. Zheng, W. Ma, R. Wei, T.G. "Solubility study of methane, carbon dioxide and nitrogen in ethylene glycol at elevated temperatures and pressures", Fluid Phase Equilibria 155 (1999), 277-286
27. H. Suzuki, H. Sue, M. Itou, R.L. Smith, H. Inomata, K. Sarai, S. Salto, "Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems at High Pressures: Carbon Dioxide-Methanol, Carbon Dioxide-Ethanol, Carbon Dioxide-1-Propanol, Methane-Ethanol, Methane-1-Propanol, Ethane-Ethanol, and Ethane-1-Propano Systems", Journal of Chemical and Engineering Data 35 (1990), 63-66

APPENDICE A – Stima della costante di equilibrio della reazione CO₂-AMP

La costante di equilibrio della reazione CO_{2v}-AMP è stata stimata sulla base dei dati di solubilità della CO₂ in miscele di AMP in glicol etilenico, riportati da Zheng et al. [7]. In dettaglio, sono stati analizzati i dati di solubilità (moli CO₂/L soluzione) ottenuti in un range di temperatura da 30 a 80°C, con soluzioni di AMP 0.4, 0.6 e 1 M.

I valori delle costanti di equilibrio ottenute dal fitting del loading (moli CO₂ assorbita/moli totali di AMP) in funzione della pressione parziale di CO₂ sono riportati nella Tabella A1; il confronto dei dati sperimentali con i risultati della correlazione, riportato nella Figura A1, indica che il modello è idoneo a descrivere il comportamento del sistema in esame.

Tabella A1. Valori della costante di equilibrio ottenuti dalla correlazione dei dati di Zheng et al [7]

T, K	K, kPa ⁻¹
303,2	0,158
318,2	0,062
333,2	0,029
353,2	0,012

La dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura può essere descritta dalla classica equazione di Van't Hoff ottenendo (T in K e K in kPa⁻¹)

$$\ln K = -20 + 5,49 \cdot 10^3 / T$$

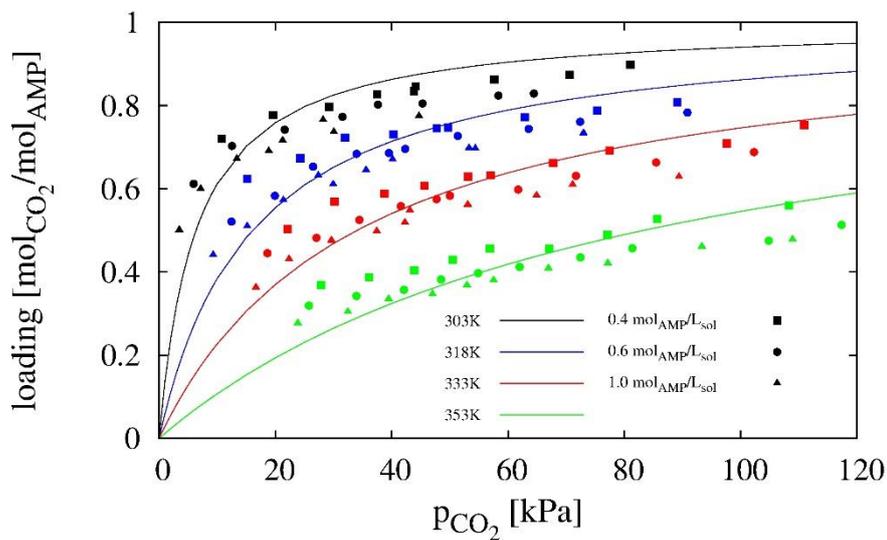


Figura A1. Correlazione dei dati di solubilità della CO₂ in miscele AMP-EG

APPENDICE B – Solubilità della CO₂ e del metano nelle soluzioni glicol etilenico – n-propanolo

Solubilità della CO₂ nei solventi organici

In letteratura sono riportati dati di solubilità dell’anidride carbonica in glicol etilenico e in propanolo (si veda la Tabella B1).

Tabella B1. Dati di letteratura sulla solubilità di CO₂ in glicol etilenico e n-propanolo

Solvente	Intervallo di T, K	Intervallo di P, MPa	Riferimento
glicol etilenico	303,2-353,2	0,04-0,18	[6-7]
n-propanolo	303,2-323,2	0,9-6	[25]

Per ottenere da questi dati una stima affidabile della solubilità della CO₂ a bassa pressione, sia nei due solventi considerati che nelle loro miscele, si è valutata la solubilità della CO₂ utilizzando l’equazione di stato di Peng e Robinson [18] determinando, per ogni sistema binario CO₂-solvente un parametro di interazione binaria k_{ij} dal fitting di dati sperimentali.

Nelle figure B1 e B2 si evidenzia come l’equazione di stato utilizzata permetta di valutare correttamente la solubilità della CO₂ nei due solventi.

Utilizzando l’equazione di Peng e Robinson con i valori di k_{ij} precedentemente stimati, è stata valutata la solubilità della CO₂ in glicol etilenico e n-propanolo nel range di temperatura e pressione di interesse; come evidenziato dalle figure B3 e B4, la solubilità della CO₂ varia linearmente con la pressione e il comportamento del sistema può essere descritto con i valori delle costanti di Henry riportate in Tabella B2 (si noti che in questa Appendice la costante di Henry è definita come rapporto tra la pressione parziale e la frazione molare di CO₂).

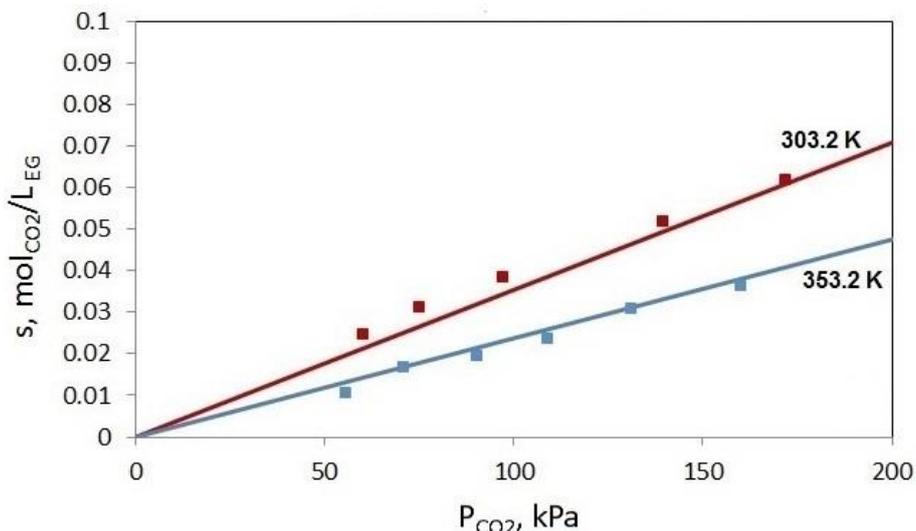


Figura B1. Fitting dei dati sperimentali di solubilità a due temperature con l’equazione di stato di Peng e Robinson per il sistema binario CO₂-glicol etilenico; parametro di fitting stimato $k_{CO_2-GE} = 0,082$

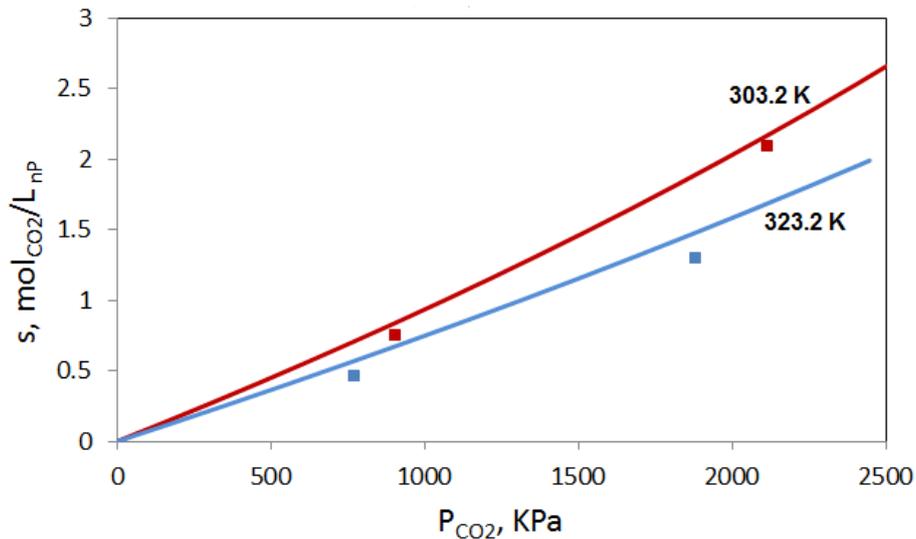


Figura B2. Fitting dei dati sperimentali di solubilità a due temperature con l'equazione di stato di Peng e Robinson per il sistema binario CO₂-n-propanolo; parametro di fitting stimato $k_{CO_2-np} = 0,118$

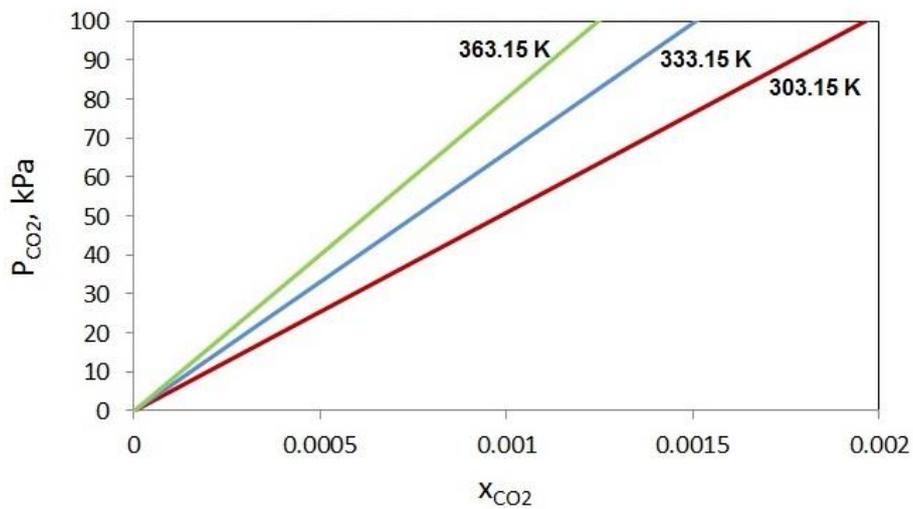


Figura B3. Solubilità della CO₂ in glicol etilenico nel range di temperatura e pressione di interesse

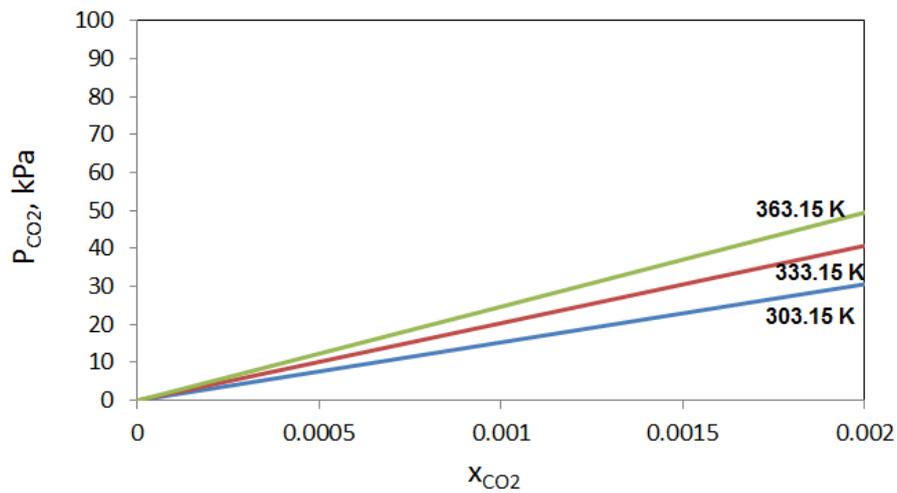


Figura B4. Solubilità della CO₂ in n-propanolo nel range di temperatura e pressione di interesse

Tabella B2. Valori delle costanti di Henry ottenuti con l'equazione di Peng e Robinson a diverse temperature per le miscele CO₂-EG, CO₂-nP, CO₂-EG-nP (GE/nP = 1/1 v/v)

T, K	CO ₂ -GE, kPa	CO ₂ -nP, kPa	CO ₂ -GE-nP, kPa
303,15	51230	15300	25750
333,15	66810	20400	34430
363,15	80930	24840	43170

L'equazione di Peng e Robinson consente anche di prevedere la solubilità della CO₂ nelle miscele glicol-propanolo e in particolare nella miscela 1:1 v/v utilizzata durante la sperimentazione (si veda la Figura B5).

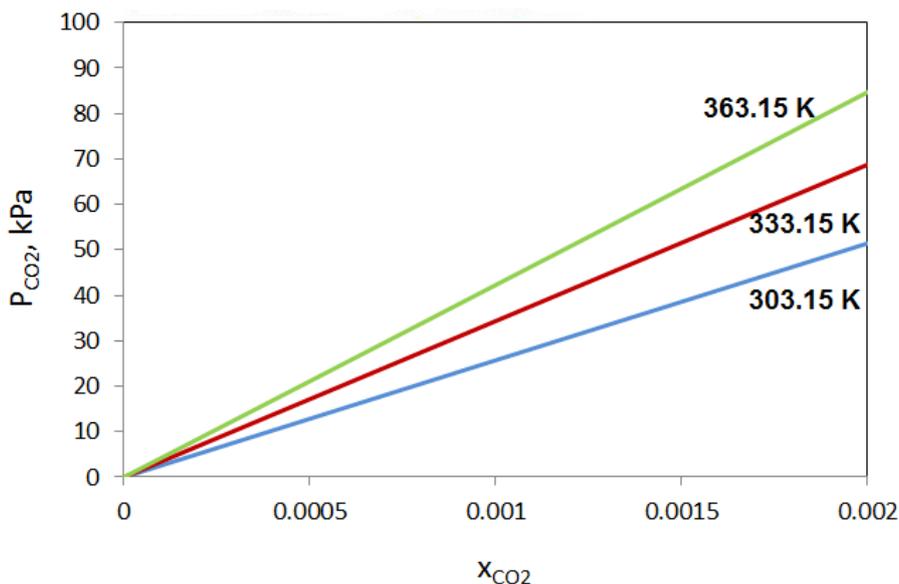


Figura B5. Solubilità della CO₂ nella miscela GE-nP 1:1 (v/v)

I valori della costante di Henry per queste miscele sono riportati nella stessa tabella B2. L'andamento della costante di Henry nelle miscele EG-nP (1:1 v/v) con la temperatura risulta ben descritto dalla relazione:

$$\ln H = 13.289 - \frac{949}{T}$$

con H in kPa e T in K.

Solubilità del CH₄ nei solventi organici

La stessa procedura utilizzata per valutare la solubilità della CO₂ è stata utilizzata per valutare la solubilità del CH₄ negli stessi solventi. Si noti che la solubilità del CH₄ è importante non ai fini della determinazione della cinetica del processo di rimozione della CO₂ ma per valutare le perdite di metano. In letteratura sono riportati dati di solubilità del metano in glicol etilenico e in propanolo (Tabella B3).

Tabella B3. Dati di letteratura sulla solubilità di CH₄ in glicol etilenico e n-propanolo

Solvente	Intervallo di T, K	Intervallo di P, MPa	Riferimento
glicol etilenico	323-398	2,3-40	[26]
n-propanolo	313-333	2-10	[27]

Anche in questo caso si è utilizzata l'equazione di stato di Peng e Robinson, determinando per ogni sistema binario CH₄-solvente un parametro di interazione binaria, k_{ij} , dal fitting di dati sperimentali; come

evidenziato dalle figure B6 e B7, l'equazione di stato adottata permetta una corretta valutazione della solubilità del metano nei due solventi.

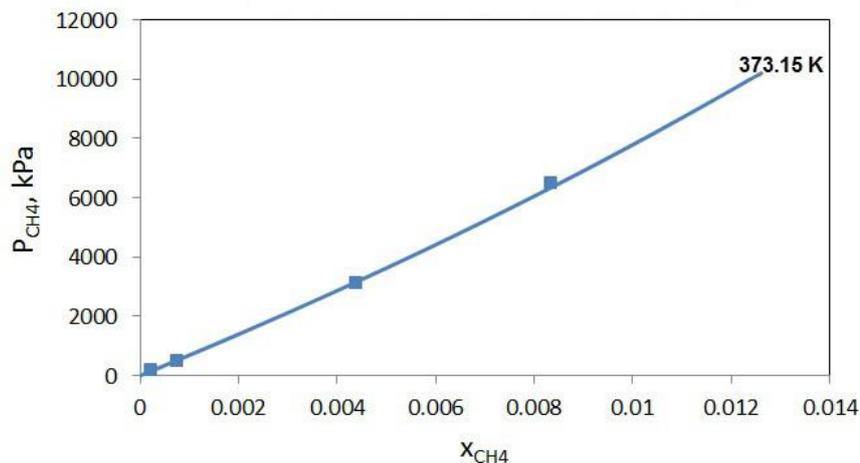


Figura B6. Fitting dei dati sperimentali di solubilità a 373.15 K con l'equazione di stato di Peng e Robinson per il sistema binario CH₄-glicol etilenico; parametro di fitting stimato $k_{CH_4-GE}=0,129$

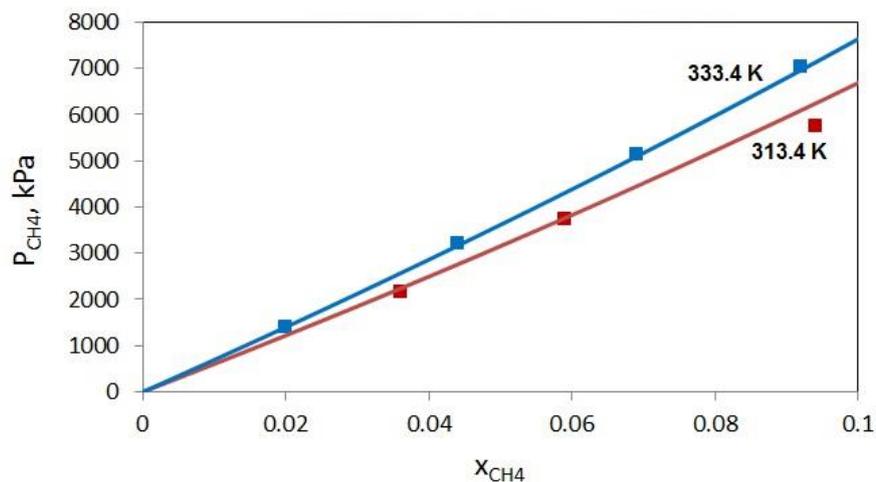


Figura B7. Fitting dei dati sperimentali di solubilità a due temperature con l'equazione di stato di Peng e Robinson per il sistema binario CH₄-n-propanolo; parametro di fitting stimato $k_{CH_4-np}=0,034$

Utilizzando l'equazione di Peng e Robinson con i valori di k_{ij} precedentemente stimati, è stata valutata la solubilità del metano nelle miscele di glicol etilenico e n-propanolo 1:1 (v/v) nel range di temperatura e pressione di interesse (vedi Figura B8). Alla temperatura di 30°C si prevede un valore della costante di Henry del metano nella miscela di 1760 atm.

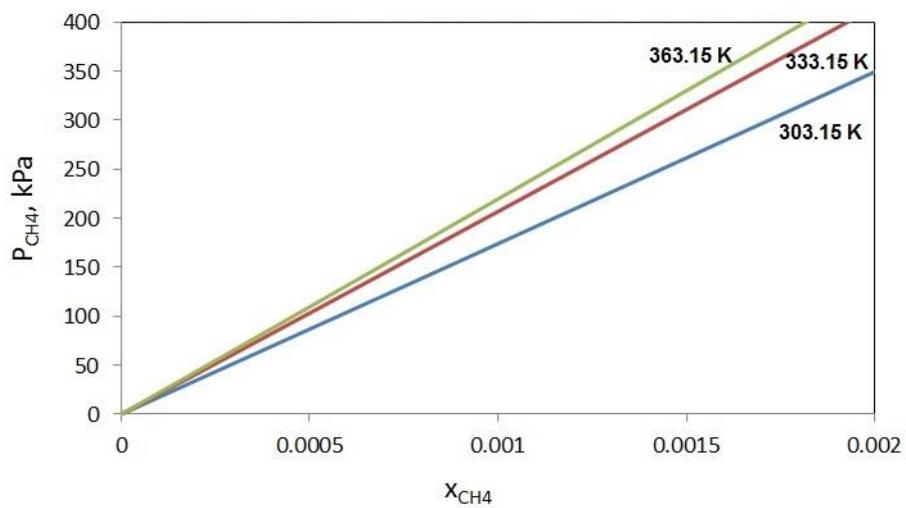


Figura B8. Solubilità della CH₄ nella miscela GE-nP 1:1 (v/v)

APPENDICE C – Valutazione delle condizioni di equilibrio di fase del sistema EG-nP-CO₂

Nella fase di rigenerazione, in cui la temperatura della soluzione raggiunge valori intorno ai 70-90°C, si può verificare una significativa evaporazione del n-propanolo, soprattutto quando si immette aria per facilitare il desorbimento della CO₂.

Per valutare la distribuzione del n-propanolo tra fase liquida, costituita prevalentemente da n-propanolo e glicol etilenico, e fase vapore si utilizza ancora l'equazione di Peng e Robinson, con i parametri di interazione binaria precedentemente riportati. Tuttavia, poiché il calcolo delle condizioni di equilibrio mediante equazione di stato è computazionalmente troppo oneroso per poter essere inserito nel modello di simulazione dinamica dell'unità di desorbimento, si ritiene opportuno procedere con la valutazione di un coefficiente di distribuzione, definito come:

$$K_{nP} = \frac{p_{nP}}{x_{nP}} = \gamma_{nP} p_{s,nP} = f(T, \mathbf{x})$$

A bassa pressione, il coefficiente di distribuzione risulta funzione della temperatura, T , e della composizione in fase liquida, \mathbf{x} .

In dettaglio, sono stati valutati mediante l'equazione di Peng e Robinson, la pressione parziale di n-propanolo in fase vapore in equilibrio con una fase liquida costituita da GE-nP 1:1 (v/v); inoltre è stato valutato l'effetto della presenza in fase liquida di CO₂ e AMP nel range di valori di concentrazione ottenuti durante la fase di rigenerazione. Come evidenziato in Figura C1, in tutto il range di condizioni considerate, il coefficiente di distribuzione può essere considerato solo funzione della temperatura e si può assumere:

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

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

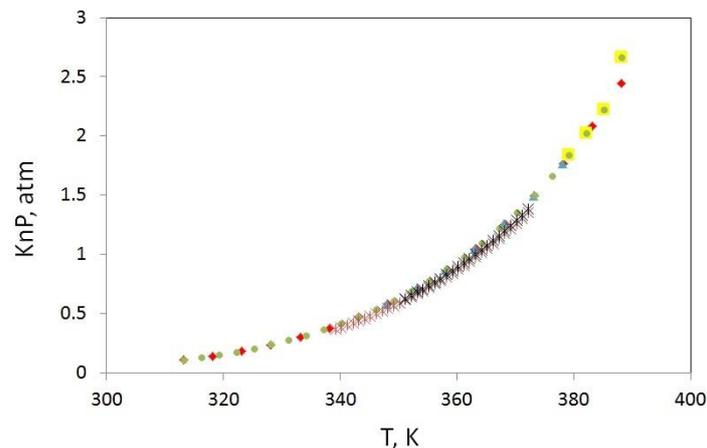


Figura C1. Coefficiente di distribuzione del n-propanolo in diverse condizioni operative. I diversi simboli si riferiscono a miscele EG:nP=1:1 (v/v) e miscele EG:nP=1:1 (v/v) con contenuto di CO₂ tra 0.007 e 0.054 M e AMP 2 e 3M

Si osserva che, valutato il coefficiente di distribuzione del n-propanolo e la costante di Henry della CO₂, è immediata la valutazione della temperatura di inizio ebollizione della miscela utilizzata nel processo di upgrading; trascurando la volatilità del EG, la condizione di inizio ebollizione è data da:

$$K_{nP} x_{nP} + H_{CO_2} c_{CO_2} = P$$

APPENDICE D – Valutazione del coefficiente di trasferimento di materia

Il coefficiente di trasferimento di materia in fase liquida, k_L , può essere valutato mediante la correlazione proposta da Akita e Yoshida [15]; questa correlazione deriva dall'analisi di dati sperimentali ottenuti lavorando con reattori a bolle alti 2.5 m, con sezione quadrati di lato 7.7, 15 o 30 cm. In un precedente studio [16], gli stessi autori avevano trovato che il comportamento di una colonna a sezione quadrata è lo stesso di una colonna a sezione circolare avente diametro uguale al lato del quadrato. Lo studio è stato effettuato con diversi sistemi liquido-gas a temperatura di 20°C. Altre prove sono state effettuate per il sistema aria-acqua alle temperature di 5 e 40°C. Prove effettuate variando solo il diametro dell'orificio dello sparger, attraverso cui passa il gas, hanno indicato che il diametro delle bolle non è influenzato da questa grandezza; infatti, a eccezione per la zona più vicina allo sparger, la dimensione delle bolle sembra essere determinata dall'equilibrio tra le velocità di coalescenza e rottura. Anche l'utilizzo di uno sparger costituito da un setto poroso non sembra influire sul coefficiente di trasporto nel set up sperimentale utilizzato dagli autori.

Nel loro lavoro, gli autori 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:

$$\frac{d_{vs}}{D} = 26 \left(\frac{gD^2 \rho_L}{\gamma} \right)^{-0.5} \left(\frac{gD^3}{\nu_L^2} \right)^{-0.12} \left(\frac{U_G}{\sqrt{gD}} \right)^{-0.12}$$

$$a = 6 \frac{\varepsilon_G}{d_{vs}}$$

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

$$k_L = 0.50 g^{5/8} D_L^{1/2} \rho_L^{3/8} \gamma^{-3/8} d_{vs}^{1/2}$$

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

La diffusività della CO₂ nella miscela liquida può essere valutata mediante la correlazione di Sheibel [17]

$$D_L = \frac{KT V_A^{1/3}}{\mu_B}$$

dove

$$K = 8.28 \times 10^8 \left[1 + \left(\frac{3V_B}{V_A} \right)^{3/2} \right]$$

In cui

T è la temperatura in Kelvin,

V_A e V_B sono il volume molare alla temperatura di ebollizione del soluto e del solvente, rispettivamente
 μ_B è la viscosità del solvente

ottenendo un valore di $7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Per il coefficiente di trasporto della CO_2 nelle condizioni operative del prototipo, si ottengono i risultati ottenuti nelle condizioni operative adottate sono riportati in tabella D1.

Tabella D1. Coefficiente di trasferimento di materia

$a, \text{ dm}^2/\text{dm}^3$	ε_G	$k_L, \text{ cm/s}$	$ak_L, \text{ s}^{-1}$
1,5	0,018	$7,6 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-2}$

Si nota che nella valutazione di $k_L a$ è stata considerata una velocità superficiale del gas di $5 \times 10^{-3} \text{ m/s}$, assumendo che per la presenza dei diaframmi la sezione utile per il passaggio del gas sia circa 1/3 della sezione del reattore.