



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Analisi e modellazione dinamica di impianti di cattura postcombustione
della CO₂ che utilizzano solventi a base di ammine

Roberto Baratti Giuseppe Mistretta



DIMCM

Report RdS/2012/191

ANALISI E MODELLAZIONE DINAMICA DI IMPIANTI DI CATTURA POSTCOMBUSTIONE DELLA CO₂ CHE
UTILIZZANO SOLVENTI A BASE DI AMMINE

Roberto Baratti, Giuseppe Mistretta (Università degli Studi di Cagliari, Dipartimento di Ingegneria
Meccanica Chimica e dei Materiali)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

Indice

| | |
|---|-----------|
| Sommario | 2 |
| Introduzione | 3 |
| Capitolo I: Modello di impianto per la cattura della CO₂ prodotta da centrale USC da 660 MWe | 4 |
| 1.1 <i>Impianto USC di riferimento</i> | 4 |
| 1.2 <i>Calcolo della portata di gas in ingresso all'impianto di rimozione CO₂</i> | 4 |
| 1.3 <i>Impianto di assorbimento della CO₂ con MEA</i> | 5 |
| 1.4 <i>Simulazione di Equilibrio</i> | 5 |
| 1.5 <i>Simulazione di non-equilibrio</i> | 7 |
| 1.6 <i>Confronto tra le simulazioni di equilibrio e di non-equilibrio</i> | 9 |
| Capitolo II: Cattura di CO₂ con MEA – Centrale USC da 250 MWe, modello stazionario | 12 |
| 2.1 <i>Scopo</i> | 12 |
| 2.2 <i>Algoritmo</i> | 12 |
| 2.3 <i>Calcolo della portata dei fumi a partire dalla potenza termica entrante nella centrale</i> | 12 |
| 2.4 <i>Progettazione dell'impianto per il sequestro della CO₂</i> | 13 |
| 2.5 <i>Calcolo della portata di fumi prodotti a partire dalla potenza impiegata per la rigenerazione del solvente</i> | 14 |
| 2.6 <i>Riassunto dei risultati ottenuti per il modello in stato stazionario</i> | 16 |
| Capitolo III: Cattura di CO₂ con MEA – Centrale USC da 250 MWe – Modello Dinamico | 17 |
| 3.1 <i>Simulazione dinamica dell'impianto</i> | 17 |
| 3.2 <i>Analisi dinamica dell'impianto</i> | 18 |
| 3.3 <i>Configurazioni di controllo proposte</i> | 20 |
| 3.4 <i>Configurazione di controllo 1</i> | 22 |
| 3.5 <i>Prestazioni della configurazione di controllo 1</i> | 24 |
| 3.6 <i>Configurazione di controllo 2</i> | 26 |
| 3.7 <i>Confronto tra le configurazioni di controllo 1 e 2</i> | 27 |
| Conclusioni | 29 |
| Riferimenti bibliografici | 30 |
| Abbreviazioni ed acronimi | 32 |
| Appendice A | 33 |
| Curriculum scientifico del gruppo di lavoro | 36 |

Sommario

La maggior parte delle ricerche riguardanti la separazione della CO₂ con MEA hanno come scopo la modellazione e l'ottimizzazione dell'impianto di cattura in stato stazionario (Freguia, 2002; Alie, 2004; Kothandarman, 2006; Cau e Tola, 2011).

Gli studi sulla cattura della CO₂ con MEA in condizioni dinamiche sono prevalentemente incentrati sullo sviluppo di un modello matematico che descriva le due colonne di assorbimento e rigenerazione (Gaspà e Cormos, 2012; Ziaii *et al.*, 2009; Lin *et al.*, 2011). Poche ricerche focalizzano la loro attenzione sulle prestazioni e sulla stabilità dell'impianto, oltre che sul sistema di controllo che è lo scopo di questa ricerca (Lin *et al.*, 2011; Harun *et al.*, 2012).

Inizialmente sono state studiate le fonti di letteratura riguardanti la modellazione dell'impianto di cattura in stato stazionario; a partire dalle indicazioni riportate in tali studi è stato dimensionato ed ottimizzato un impianto per la separazione con MEA dell'anidride carbonica prodotta da una centrale elettrica USC di taglia 660 MWe pre-cattura. La simulazione sviluppata è stata adoperata per l'implementazione di un modello di impianto si cattura con MEA sempre riferito ad una centrale elettrica USC, ma questa volta di taglia 250 MWe post-cattura, così da poter uniformare i risultati ottenuti con quelli riportati in letteratura e renderne più agevole il confronto.

Entrambe le simulazioni in stato stazionario sono state implementate con il software commerciale Aspen Plus® ed i risultati ottenuti a seguito dell'ottimizzazione sono stati riportati nei Capitoli 1 e 2.

La simulazione riferita all'USC da 250 MWe è stata esportata in Aspen Plus Dynamics®, il software commerciale adoperato per l'analisi dell'impianto di cattura nel dominio del tempo.

Lo studio del modello dinamico ha confermato la necessità di un adeguato sistema di controllo atto a garantire stabilità al sistema oltre che una separazione conforme alla specifica del 90% della CO₂ prodotta. I risultati ottenuti, infatti, hanno mostrato non solo che un disturbo nell'alimentazione determina una variazione della percentuale di anidride carbonica che si riesce a separare, ma anche che l'impianto non raggiunge una nuova condizione di stazionarietà con un conseguente accumulo o dissipazione dell'acqua contenuta nel solvente.

Per questo sono state proposte due configurazioni di controllo la prima delle quali è stata sviluppata per essere implementata nel caso in cui l'impianto di cattura fosse soggetto a variazioni nel carico dei fumi prodotti dalla centrale; la seconda configurazione, invece, è stata progettata nel caso in cui l'impianto operi a carico sostanzialmente costante e fosse soggetto solo a piccoli disturbi.

Dai test effettuati sulle due configurazioni è stato possibile vedere che entrambe conferiscono stabilità all'impianto e garantiscono una separazione del 90% della CO₂ prodotta; i risultati ottenuti, assieme alla descrizione del modello dinamico sono stati riportati nel Capitolo 3.

Introduzione

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

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

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

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

La cattura ed il sequestro della CO₂ rappresentano argomenti di sempre maggior interesse per la comunità scientifica internazionale data la crescente preoccupazione derivante dal possibile legame tra l'emissione antropogenica di anidride carbonica ed il cambiamento climatico globale. Tra le possibili alternative per la riduzione dell'anidride carbonica in atmosfera una delle più promettenti risulta essere la cattura e lo stoccaggio permanente della CO₂ prodotta dagli impianti di potenza che, come è noto, sono tra le più significative sorgenti di emissione puntuale di tale gas (Figueroa *et al.*, 2008).

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

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

Ad oggi la cattura post-combustione è considerata la tecnologia più promettente dato che può essere implementata per retrofitting delle centrali elettriche già esistenti, ma la sua applicazione su scala industriale è ostacolata dall'elevato costo economico legato alla rigenerazione di solvente.

La ricerca descritta in questo rapporto tecnico è circoscritta al campo delle tecnologie di cattura post-combustione ed ha come scopo la realizzazione del modello dinamico di un impianto per la separazione con monoetanolamina (MEA) della CO₂ prodotta da una centrale di potenza ultrasupercritica (USC) di taglia 250 MWe; la potenza sviluppata dalla centrale è da intendersi al netto delle spese energetiche relative alla separazione della CO₂. Il modello dinamico sviluppato è servito alla verifica delle prestazioni dell'impianto nel dominio del tempo ed all'implementazione di due configurazioni di controllo atte a garantire la separazione del 90% della CO₂ prodotta anche in condizioni operative diverse da quelle di progetto.

Capitolo I: Modello di impianto per la cattura della CO₂ prodotta da centrale USC da 660 MWe

In questo capitolo sarà mostrato il modello in stato stazionario di un impianto per la cattura dell'anidride carbonica (CO₂) da una corrente di fumi uscente da un impianto di potenza Ultra Super Critico (USC) di taglia 660 MWe e alimentato con polverino di carbone. Il modello è stato sviluppato mediante il software commerciale Aspen Plus® e la separazione è effettuata per assorbimento chimico con una miscela al 30%wt di MEA ed acqua.

1.1 Impianto USC di riferimento

Per la stesura del modello stazionario dell'impianto di cattura della CO₂ è stato necessario determinare in primo luogo la composizione e la portata della corrente di fumi da trattare che è stata calcolata prendendo come riferimento l'impianto di potenza USC alimentato con carbone a basso contenuto di zolfo descritto nel Report dell'ENEA "Analisi e modellazione dei processi di conversione termica del carbone con trattamento e conversione degli effluenti gassosi prodotti" (Cau & Tola, 2011).

Lo schema concettuale dell'impianto USC in esame è stato riportato in Figura 1.1 e comprende tre sezioni:

- Sezione di potenza caratterizzata da valori di pressione e temperatura massimi pari a 278 bar e 610°C.
- Sezione di trattamento e purificazione dei gas reflui mediante tecnologia SNOX.
- Sezione di rimozione della CO₂ per assorbimento chimico con solvente.

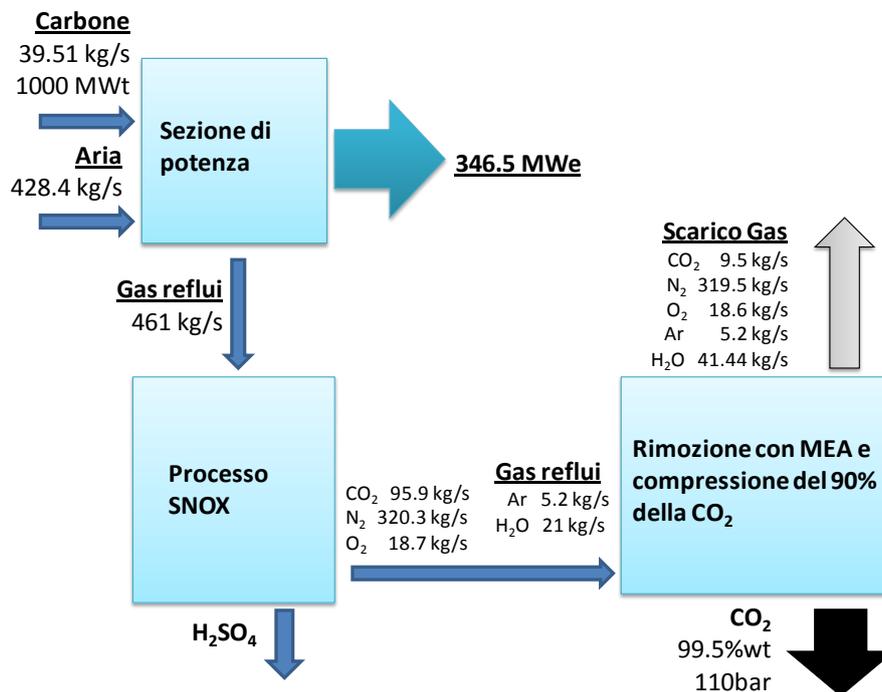


Figura 1.1: Schema concettuale dell'impianto USC con rimozione del 90% della CO₂ come descritto da Cau & Tola (2011).

1.2 Calcolo della portata di gas in ingresso all'impianto di rimozione CO₂

La portata del gas in ingresso alla sezione di rimozione della CO₂ è stata calcolata facendo una proporzione tra i dati presentati da Cau & Tola (2011), riferiti ad una centrale elettrica da 346.5 MWe, e quelli che si otterrebbero in un uguale impianto di taglia 660 MWe. In Tabella 1.1 sono riportati i dati relativi

all'impianto USC da 346.5 MWe ed i corrispettivi valori calcolati per il caso in esame da 660 MWe; come si può vedere dalla Tabella 1.1, nel caso dell'impianto da 660 MWe si avrebbero 182.62 kg/s di CO₂ in ingresso alla sezione di decarbonizzazione e questo vuol dire che, nell'ipotesi di un recupero del 90%, sarebbe necessario separare 164.36 kg/s di CO₂.

| | | Taglia di potenza | | |
|---|------|-------------------|-----------------|--------|
| | | 346.5 MWe | 660 MWe | |
| Portata del carbone | kg/s | 39.51 | 75.25 | |
| Portata del gas | kg/s | 461.12 | 878.26 | |
| Temperatura | °C | 72 | 72 | |
| Pressione | bar | 1 | 1 | |
| Portata Massica dei componenti presenti nel gas di scarico [kg/s] | | | Frazione molare | |
| CO ₂ | | 95.88 | 182.62 | 0.1406 |
| N ₂ | | 320.30 | 610.06 | 0.7379 |
| O ₂ | | 18.74 | 35.70 | 0.0378 |
| AR | | 5.20 | 9.90 | 0.0084 |
| H ₂ O | | 20.99 | 39.98 | 0.0752 |

Tabella 1.1: Dati relativi al gas di scarico in ingresso all'impianto di recupero della CO₂ calcolati (660 MWe) e riportati nel Report dell'ENEA (364.5 MWe).

1.3 Impianto di assorbimento della CO₂ con MEA

La configurazione scelta per la sezione di cattura della CO₂ è conforme a quella adottata da Cau & Tola (2011) e suggerita da diverse fonti in letteratura (Alie, 2004; Kothandaraman, 2006; Freguia, 2009; Strube & Manfrida, 2011; Figueroa *et al.*, 2007). In Figura 1.2 è riportato lo schema dell'impianto come rappresentato in ambiente Aspen Plus®: la corrente di gas da trattare (FLUEGAS), dopo essere stata raffreddata (scambiatore H1) entra nel fondo dell'assorbitore (ABSORBER) nel quale perde il 90%wt della CO₂ che viene assorbita dal solvente costituito da acqua e MEA al 30%wt (riferita al solvente privo di soluto). Il solvente ricco di CO₂ (RICHOUT) esce dal fondo dell'assorbitore e, dopo essere stato portato alla pressione di 2 bar, entra in H3 dove scambia calore con il solvente pulito (OTLIQSTR) proveniente dal fondo della colonna di rigenerazione (STRIPPER). La CO₂ separata dal solvente (OTGASSTR) fuoriesce dalla testa della colonna di rigenerazione ed è pronta per essere inviata alla sezione di compressione e raffreddamento, qui non modellata, dove sarà separata dalla frazione di vapore residuo.

1.4 Simulazione di Equilibrio

Come primo passo di quest'analisi si è scelto di simulare le due colonne presenti nell'impianto assumendo che gli stadi che le compongono fossero in condizioni di equilibrio. Poiché l'assorbimento della CO₂ per mezzo di monoetanolamina è fortemente penalizzato dalla cinetica (Plaza *et al.*, 2009), è stato necessario introdurre un'efficienza di piatto, inizialmente posta pari al 20%, tra le specifiche relative alla colonna di assorbimento (Freguia, 2009). Viceversa, per quanto riguarda la colonna di rigenerazione, l'assunzione di stadi in condizione di equilibrio è stata ritenuta valida in virtù delle più alte temperature che in essa si sviluppano (Øi, 2007).

La CO₂ può essere assorbita dal solvente, oltre che in forma molecolare, sia sotto forma di bicarbonato che come carbammato e pertanto le reazioni di cui si è tenuto conto sono le seguenti (Kothandaraman, 2006):

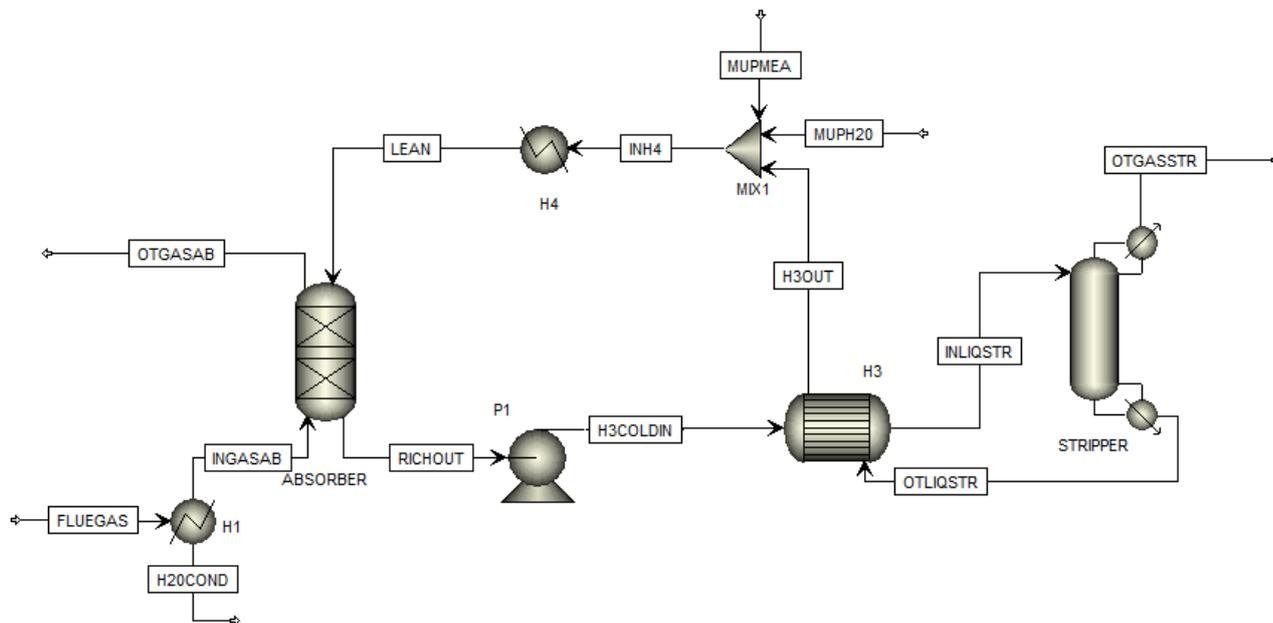
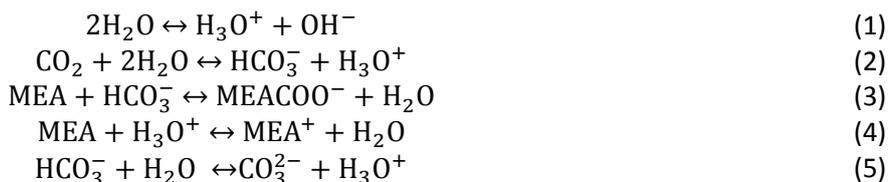


Figura 1.2: Schema dell'impianto di cattura della CO₂ come rappresentato in ambiente Aspen Plus®.



Tutte le reazioni riportate sopra sono state assunte all'equilibrio e le espressioni delle costanti sono state ricavate da dati riportati in letteratura (Kothandaraman, 2006).

Come si vede dalle reazioni considerate, per avere una rappresentazione efficace dell'equilibrio tra fase vapore e liquida è necessario adottare un modello che tenga conto della presenza delle specie ioniche nel solvente. Pertanto i coefficienti di attività della fase liquida sono stati stimati con l'*Electrolyte NRTL*, mentre i coefficienti di fugacità della fase vapore sono stati stimati con l'equazione di stato RK; i parametri relativi ai due modelli sono quelli presenti in Aspen Plus®.

Come si vede in Figura 1.2, lo schema d'impianto in esame è caratterizzato da una forte interconnessione delle unità che lo compongono. Da un punto di vista computazionale, questo sta ad indicare una considerevole difficoltà di convergenza in assenza di buone stime dei parametri/condizioni iniziali che devono essere calcolati. Per ovviare a tale inconveniente, lo schema d'impianto è stato dapprima decomposto come suggerito da Alie *et al.* (2005) e solo successivamente, una volta ottenute delle buone stime iniziali, è stato possibile trovare una soluzione del sistema a ciclo chiuso rappresentato in Figura 1.2.

Il costo legato alla separazione della CO₂ è rappresentato in larga misura dall'energia necessaria per la rigenerazione del solvente (Alie, 2004; Kothandaraman, 2006). Per questo motivo le condizioni operative sono state ottimizzate in modo tale da ottenere la separazione desiderata (90%wt della CO₂ in ingresso all'impianto) con il minimo carico termico al ribollitore della colonna di rigenerazione. A tal riguardo sono state ottimizzate sia la pressione della colonna di rigenerazione che il carico di CO₂ nel solvente pulito (LEAN), definito come:

$$\text{carico di CO}_2 = \frac{\text{moli di CO}_2}{\text{moli MEA}}$$

I risultati ottenuti a seguito dell'ottimizzazione sono riportati in Figura 3 dove si può vedere che, per il caso considerato, le migliori performance si ottengono per un carico di CO₂ pari a circa 3.2 mol/mol e per una

pressione di 2 bar, valore il cui limite è dato dalla temperatura nel ribollitore che, per ovviare a fenomeni di degradazione del solvente, non può essere maggiore di 121°C (Alie, 2004).

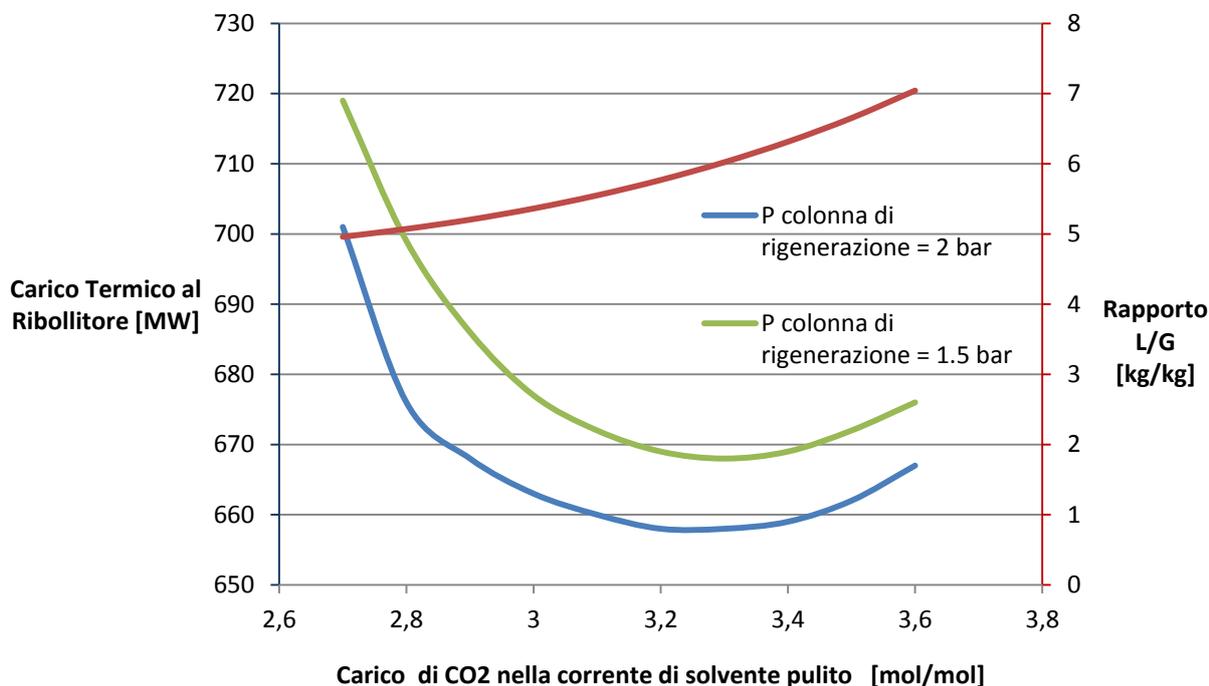
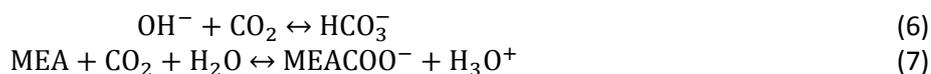


Figura 1.3: Carico termico al ribollitore e rapporto L/G in funzione del carico di CO₂ nel solvente povero.

1.5 Simulazione di non-equilibrio

Dopo aver ultimato la simulazione di equilibrio, per tenere conto delle limitazioni cinetiche insite nel processo di assorbimento della CO₂ con MEA, sia la colonna di assorbimento che la colonna di rigenerazione sono state simulate con il modello RadFrac modalità *rate based*. In quest'ottica sono state considerate limitanti le reazioni che coinvolgono la formazione del carbammato e del bicarbonato (Kvamsdal *et al.*, 2009):



Le velocità di reazione, sia diretta che inversa, sono state espresse con legge di potenza ed i valori relativi alla reazione 6 sono stati ricavati da dati pubblicati in letteratura (Kvamsdal & Rochelle, 2009).

Per quanto concerne i parametri delle espressioni cinetiche della reazione 7, questi sono stati tarati per simulare i dati dell'impianto pilota situato presso l'Università del Texas e pubblicati in letteratura (Douglas, 2006), i soli dati a disposizione. A tal scopo l'impianto pilota è stato simulato in ambiente Aspen Plus® e la costante pre-esponentiale relativa alla reazione diretta è stata stimata utilizzando il *Parameter Estimation Tool* di Aspen Plus® ed i dati relativi ai *run* 5 e 7. Una volta che la costante pre-esponentiale della reazione diretta è stata stimata, quella della reazione inversa è stata calcolata a partire dalla costante di equilibrio della reazione 7, il cui valore è stato ricavato da dati pubblicati in letteratura (Kvamsdal & Rochelle, 2009). Come è possibile vedere in Tabella 1.2, il valore della costante stimato è circa quattro volte quello pubblicato da Kvamsdal & Rochelle (2009), ma sempre all'interno dell'intervallo di fiducia.

A titolo d'esempio, in Figura 1.4 sono riportate le misure di temperatura ed i valori stimati per il *run* 5 della campagna sperimentale condotta da Douglas (2005) le cui specifiche sono riportate in Tabella 3. Come si può vedere dalla Figura 1.4, si ha un buon accordo tra il profilo di temperatura stimato lungo l'assorbitore

ed i valori misurati ad esclusione del dato relativo al fondo del riempimento. Tale dato, è opportuno precisarlo, è il più incerto tra quelli riportati in quanto non si riferisce al fondo del riempimento, ma al fondo della colonna che si trova ad una distanza di circa mezzo metro. Analogamente al profilo di temperatura, anche la stima della portata di CO₂ uscente dalla testa dell'assorbitore è congruente con il valore misurato, come si può vedere dai dati riportati in Tabella 1.3.

| | | Costante pre-esponenziale | |
|----------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------|
| | | Valore stimato | Deviazione standard |
| Valore stimato | kmol/m ³ s | 4.32 10 ⁶ | 5.2 10 ⁵ |
| Kvamsdal & Rochelle (2009) | kmol/m ³ s | 1.17 10 ⁶ | |

Tabella 1.2: Dati relativi alla regressione effettuata sui dati dell'impianto pilota situato presso l'Università del Texas.

Si sarebbe potuto fare la calibrazione di un maggior numero di parametri, e pertanto ottenere un modello più dettagliato, se si fosse stati in possesso di più dati sperimentali, ma sfortunatamente quelli riportati in letteratura sono pochi e spesso coperti dal segreto industriale.

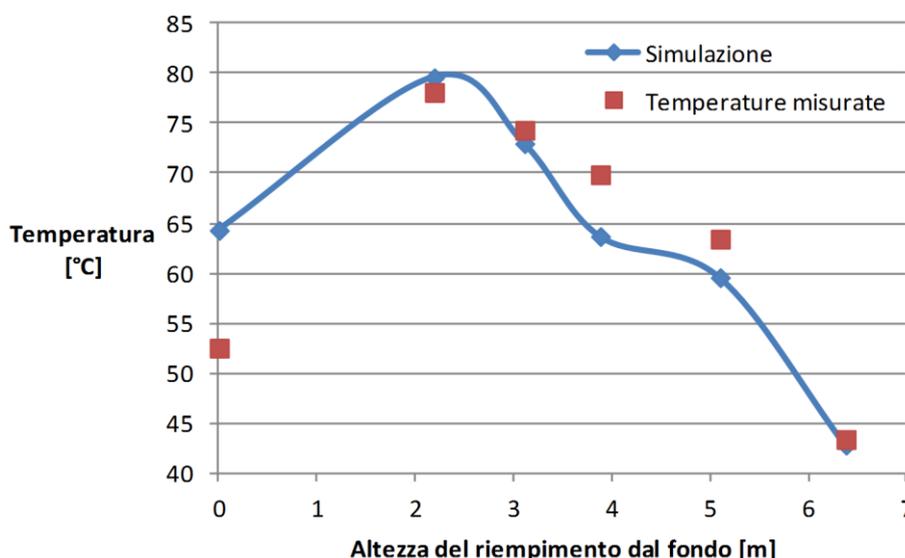


Figura 1.4: Confronto tra le temperature misurate lungo l'assorbitore per il run 5 da Douglas (2009) e quelle stimate.

Una volta determinate le velocità di reazione, è stato possibile implementare il modello di non-equilibrio utilizzando come dati di primo tentativo i risultati ottenuti nella simulazione di equilibrio. Le due fasi, liquida e vapore, sono state assunte come perfettamente mescolate nel *bulk* ed il film liquido è stato diviso in otto segmenti dove sono state considerate sia le reazioni che i fenomeni diffusivi analogamente a quanto suggerito da Kothandaraman (2006).

Per quanto riguarda la colonna di rigenerazione, questa è stata modellata considerando la sola resistenza al trasferimento di materia in virtù delle alte velocità di reazione che in essa si sviluppano (Øi, 2007).

La portata complessiva di CO₂ è stata divisa in sei differenti correnti, ciascuna facente capo ad una sezione di separazione costituita da una colonna di assorbimento e da una di rigenerazione. Tale soluzione è stata scelta in modo tale da avere delle colonne di assorbimento con diametri inferiori a 12.8 m come consigliato da Alie (2004).

Anche in questo caso è stato ricercato il valore ottimale del carico di CO₂ nella corrente di solvente rigenerato. I risultati dell'ottimizzazione sono stati riportati in Figura 1.5, dove si può vedere che il minimo consumo energetico è legato ad un carico di CO₂ pari a 0.27; nonostante questo, per la progettazione della sezione di cattura, è stato scelto un carico di CO₂ pari a 0.32 così che la temperatura all'interno dell'assorbitore non superasse i 76°C, come suggerito da Strube & Manfrida (2011).

In Tabella 1.4 sono riportati i dati relativi ad una delle sei unità di cattura necessarie per il trattamento della portata di fumi presa in esame, mentre le specifiche delle correnti sono state riportate in Appendice A con riferimento alla Figura 1.2.

| | |
|---|-------------------------|
| Portata e concentrazione del solvente (a meno della CO ₂) | 0.5 kg/s; 32.5%wt |
| Frazione molare della CO ₂ nella corrente da trattare | 0.165 |
| Rimozione della CO ₂ | 98% |
| Temperatura d'ingresso del solvente e dei fumi | 40°C; 51°C |
| Carico di CO ₂ nel solvente povero | 0.18 |
| Carico di CO ₂ nel solvente ricco | 0.5 |
| Riempimento delle colonne | Flexipac 1Y |
| Parametri dell'assorbitore | 1.6 bar; 6.1m; Ø 0.43 m |
| Porta di CO ₂ in testa alla colonna (misurata) | 0.0238 kg/s |
| Porta di CO ₂ in testa alla colonna (stimata) | 0.0244 kg/s |

Tabella 1.3: Specifiche relative al run 5 dei dati d'impianto pilota riportati da Douglas (2009). Nell'ultima riga è riportato il valore della porta di CO₂ in testa alla colonna come stimato nel processo di regressione.

| | |
|---|--|
| Portata e concentrazione del solvente (a meno della CO ₂) | 758 kg/s; 30%wt |
| Temperatura d'ingresso del solvente e dei fumi | 35°C; 35°C |
| Carico di CO ₂ nel solvente povero | 0.32 |
| Carico di CO ₂ nel solvente ricco | 0.53 |
| Riempimento delle colonne | Berl Norton, 50mm |
| Parametri dell'assorbitore | 1 bar; 20 m; Ø 10.2 m; flooding 80% |
| Efficienza di Murphree media nell'assorbitore | 22% |
| ΔT minimo nello scambiatore H3 | 10°C |
| Parametri della colonna di rigenerazione | 2 bar; 20m; Ø 6.1 m; flooding 80% |
| Efficienza di Murphree media nella colonna di assorbimento | 85% |
| Carico termico al ribollitore | 113.8 MWt |
| Energia specifica al ribollitore | 4.06 MJ/kg di CO ₂ separata |

Tabella 1.4: Specifiche relative ad una delle sei unità di assorbimento e rigenerazione necessarie per trattare la portata di fumi in esame.

1.6 Confronto tra le simulazioni di equilibrio e di non-equilibrio

È utile a questo punto fare un confronto tra i valori calcolati in condizioni di equilibrio (RadFrac) e quelli ottenuti considerando le limitazioni cinetiche (RadFrac modalità *rate based*). In questo caso il valore dell'efficienza di Murphree, relativo alla simulazione di equilibrio, è stato posto pari al 22%, ossia il valore medio calcolato in condizione di non equilibrio ed in entrambe le simulazioni i dati delle correnti entranti nell'assorbitore sono quelle riportati in Tabella 1.4.

In Figura 1.6 è stato riportato il profilo di temperatura dell'assorbitore come calcolato con i due diversi metodi di simulazione; dal grafico è possibile vedere che i risultati ottenuti nei due casi, sebbene confrontabili, sono tra loro diversi. Tale incongruenza è dovuta al fatto che nella simulazione di equilibrio l'efficienza riferita alla CO₂ è stata fornita come dato d'ingresso ed è stata considerata costante lungo tutta la colonna; questa assunzione non è rappresentativa della realtà come dimostrano le efficienze calcolate con la simulazione di non-equilibrio e riportate in Figura 1.7.

In Tabella 1.5 sono state riportate le percentuali di rimozione che sono state ottenute nei due casi esaminati, da cui si può vedere che, come ci si poteva aspettare, la quantità di CO₂ assorbita calcolata con RadFrac è circa del 12% inferiore rispetto a quella calcolata con RadFrac modalità *rate based*.

| | Frazione della CO ₂ assorbita |
|--|--|
| Simulazione con RadFrac | 78% |
| Simulazione con RadFrac modalità <i>rate based</i> | 90% |

Tabella 1.5: Abbattimento della CO₂ come calcolato con le due tecniche di simulazione.

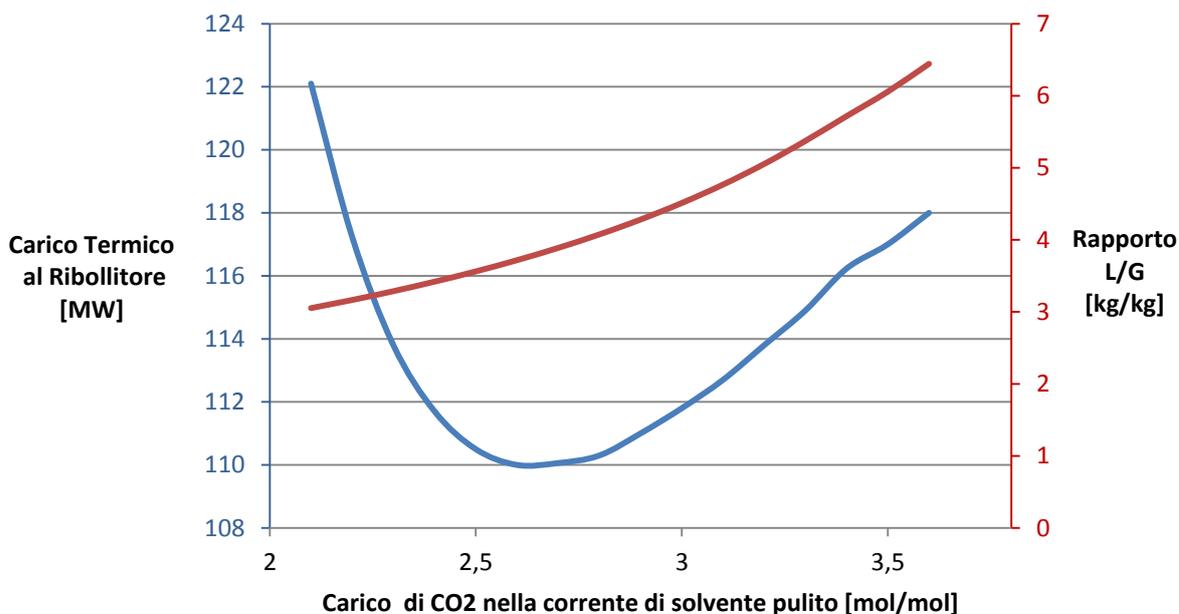


Figura 1.5: Carico termico al ribollitore e rapporto L/G in funzione del carico di CO₂ nel solvente povero. Il grafico si riferisce ad una delle sei unità di cattura simulata con RadFrac modalità *rate based*.

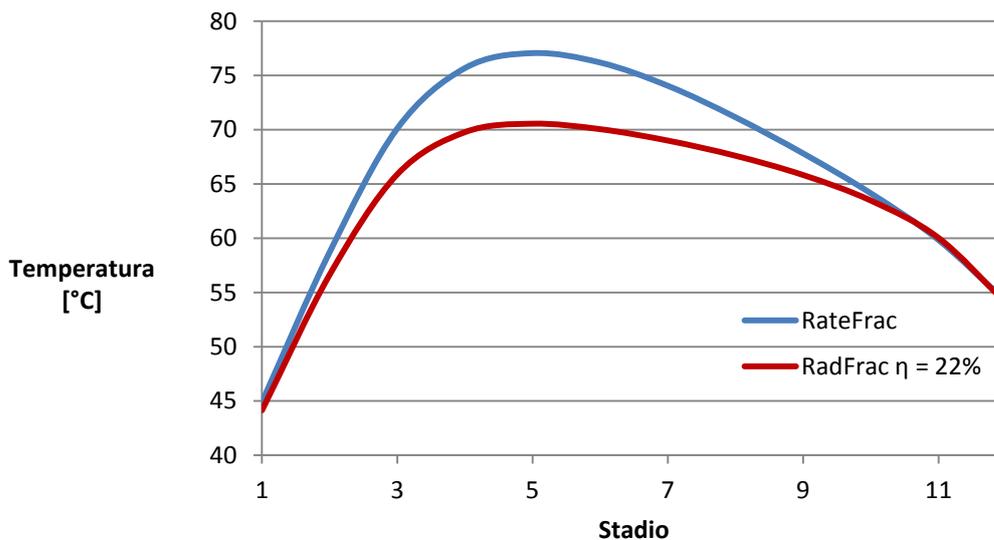


Figura 1.6: Profili di temperatura nella colonna di assorbimento calcolati con RadFrac e RadFrac modalità *rate based*.

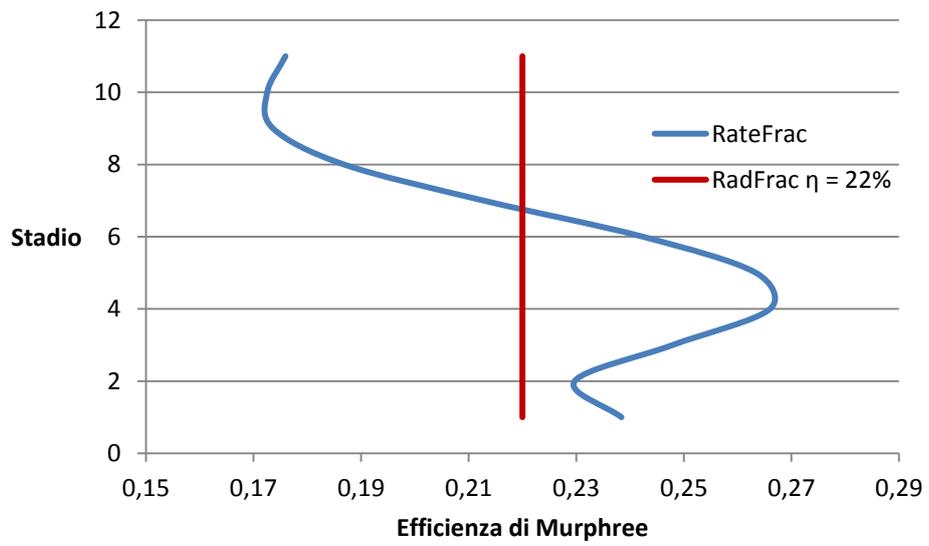


Figura 1.7: Efficienza di Murphree riferita alla CO₂ come impostata in RadFrac e calcolata con RadFrac modalità *rate based*.

Capitolo II: Cattura di CO₂ con MEA – Centrale USC da 250 MWe, modello stazionario

In questo capitolo sarà presentata la procedura adottata per la progettazione della sezione di cattura dell’anidride carbonica prodotta da una centrale USC di taglia 250 MWe post-cattura; la potenza erogata dalla centrale è da intendersi al netto delle spese energetiche legate alla separazione dell’anidride carbonica realizzata, anche in questo caso, per assorbimento chimico con una soluzione di acqua e MEA al 30%wt.

2.1 Scopo

Gran parte dei lavori di ricerca nel campo delle CCS si riferiscono alla separazione della CO₂ prodotta da centrali elettriche di potenza pari a 250 MWe al netto dei consumi dell’impianto di cattura. Tale convenzione, nata dall’esigenza di rendere più agevole il confronto tra i lavori pubblicati in letteratura, è stata adottata in questo studio.

Poiché la potenza della centrale è definita al netto delle spese energetiche legate alla separazione della CO₂, una progettazione rigorosa richiederebbe l’implementazione di un modello della centrale USC associata all’impianto di cattura. In assenza di tale modello, la sezione di separazione della CO₂ di interesse è stata progettata servendosi della simulazione presentata nel precedente capitolo e di dati presenti in letteratura. Nei paragrafi che seguono sono stati presentati il semplice algoritmo sviluppato, oltre che i risultati ottenuti.

2.2 Algoritmo

A causa della stretta interconnessione tra sezione di cattura e di potenza, è stato necessario adottare una procedura di tipo *trial and error* per il calcolo della portata di fumi prodotti dalla centrale e per la progettazione dell’impianto di cattura; la sequenza di calcolo è stata rappresentata nella Figura 2.1 e le fasi che la compongono sono:

1. calcolo della portata dei fumi a partire da dati reperibili in letteratura (Cau & Tola, 2011); in questa fase, posto che la potenza erogata dalla centrale fosse pari a 250 MWe, è stata valutata la potenza termica complessivamente entrante nella centrale e quindi la quantità di fumi prodotti.
2. dimensionamento dell’impianto per la separazione della CO₂ e scelta del numero di sezioni di cattura più opportuno.
3. ricerca della portata di fumi che garantisca un valore di potenza termica associata alla separazione congruente con quello relativo ad una centrale USC da 250 MWe e calcolato a partire dai dati di riferimento.

Ciascuna di queste tre fasi, assieme alle scelte progettistiche adottate, saranno illustrate nel dettaglio nei paragrafi che seguono.

2.3 Calcolo della portata dei fumi a partire dalla potenza termica entrante nella centrale

In questa prima fase le caratteristiche della corrente di fumi da trattare sono state determinate per semplice proporzione e sotto l’assunzione di una potenza nominale pari a 250 MWe. I dati di letteratura utilizzati per la caratterizzazione della centrale elettrica e dei fumi da essa prodotti sono gli stessi già presentati nel precedente rapporto tecnico e si riferiscono ad un impianto USC da 350 MWe equipaggiato per la separazione del 90% della CO₂.

Anche in questo caso, la portata dei fumi è stata calcolata a partire dalla potenza termica entrante nell’impianto e la loro composizione è stata considerata pari a quella dei dati di riferimento. In Tabella 2.1 sono riportati i dati dell’impianto da 350 MWe ed i corrispettivi valori calcolati per l’impianto da 250 MWe;

dalla tabella è possibile vedere che in questa fase è stata calcolata una portata di fumi pari a 329.33 kg/s di cui 68.48 di anidride carbonica.

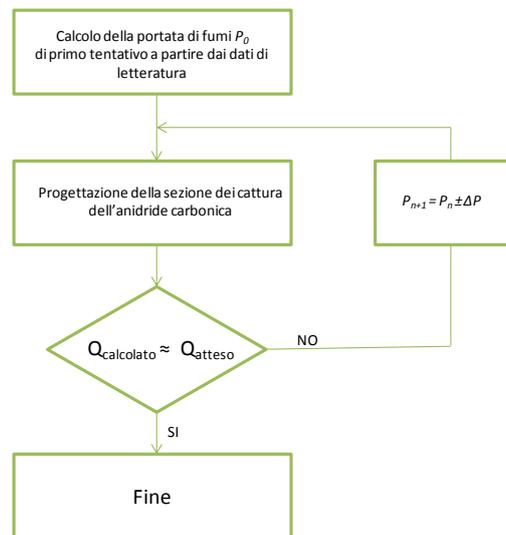


Figura 2.1: Schema di calcolo adottato per il calcolo della portata dei fumi trattati dalla sezione di cattura.

| | | | |
|---|------|---------|---------|
| Potenza nominale USC (post-cattura) | | 350 MWe | 250 MWe |
| Percentuale di abbattimento CO ₂ | % | 90 | 90 |
| Potenza termica in ingresso | MWt | 1010.24 | 721.5 |
| Portata dei fumi da trattare | kg/s | 461.12 | 329.33 |
| Temperatura fumi | °C | 72 | 72 |
| Pressione fumi | bar | 1 | 1 |
| Quantità di CO ₂ prodotta | kg/s | 95.88 | 68.48 |

Tabella 2.1: Caratteristiche della corrente di fumi globalmente entrante nella sezione di abbattimento della CO₂.

2.4 Progettazione dell'impianto per il sequestro della CO₂

La portata dei fumi calcolata è stata usata per un primo dimensionamento dell'impianto di cattura. Il *layout* dell'impianto (riportato per comodità in Figura 1.2), i modelli adoperati in ambiente Aspen Plus®, le relazioni di equilibrio e le cinetiche di reazione sono le stesse già illustrate nel precedente capitolo. Per via dell'ingente quantità di fumi prodotti dalla centrale è stato necessario dividere la corrente entrante nella sezione dedicata alla cattura della CO₂. Trattare, infatti, l'intera portata di gas in un'unica colonna di assorbimento farebbe sì che il diametro ad essa associato avrebbe dimensione dell'ordine dei trenta metri, valore non accettabile sia da un punto di vista tecnico che economico. Dato che in letteratura si consiglia di realizzare l'assorbimento della CO₂ con MEA in colonne non più larghe di 12 metri, sono state testate due diverse partizioni della corrente di fumi prodotti ed è stata scelta quella con diametri degli assorbitori con un valore congruente con quello consigliato in letteratura. Con la prima partizione la portata dei fumi è stata divisa in tre correnti e con la seconda in due; in entrambi i casi, a ciascuna delle correnti è stata associata una sezione di abbattimento il cui schema è analogo a quello rappresentato in Figura 1.2. Come già illustrato nel precedente capitolo, anche in questo caso è stato dapprima calcolato il carico in CO₂ del solvente povero (e quindi anche la portata del solvente) che consentisse di realizzare la separazione con il minor costo energetico e, solo dopo, questo è stato aumentato fin tanto che il valore massimo di temperatura nell'assorbitore fosse stato al più pari a 77°C. Analogamente, la pressione nella colonna di rigenerazione è stata scelta in modo tale che la temperatura nel ribollitore non fosse maggiore di 121°C così

da poter realizzare un'efficace integrazione energetica tra corrente di fondo e solvente ricco senza per questo incorrere in un'eccessiva degradazione del solvente. L'altezza della colonna di assorbimento, invece, è stata scelta in modo tale da avere il minor consumo energetico, mentre l'altezza della colonna di rigenerazione, la cui influenza sui consumi è minima, è stata scelta in modo tale da minimizzare l'acqua presente nella corrente dei gas ricca in CO₂ ed inviata alla sezione di compressione.

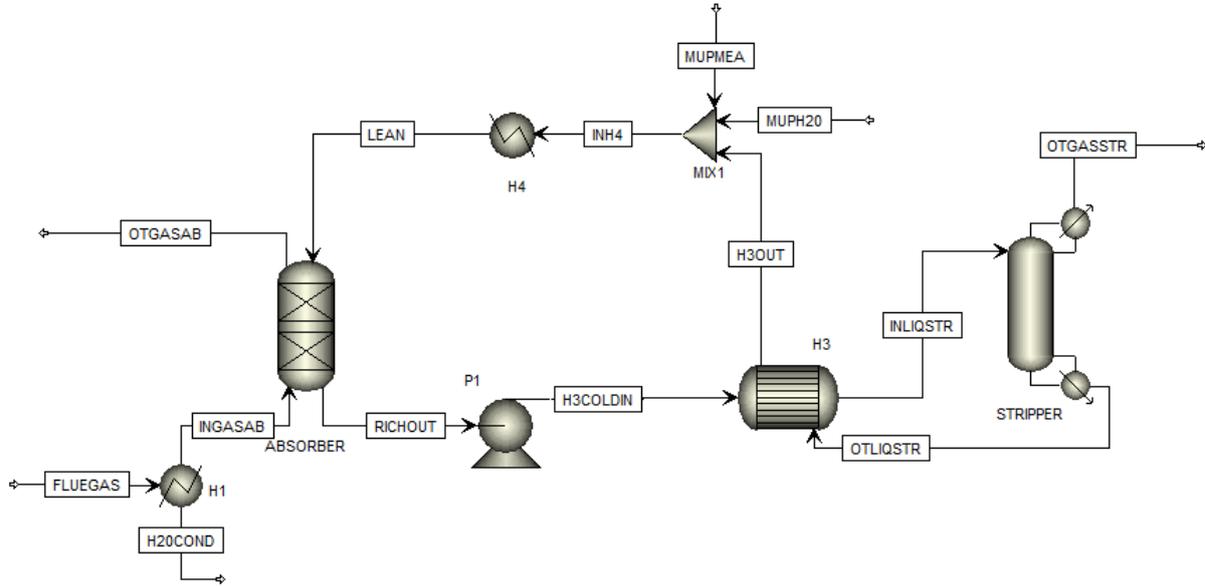


Figura 1.2: Schema dell'impianto di cattura della CO₂ come rappresentato in ambiente Aspen Plus®.

In Tabella 2.2 sono riportate le principali caratteristiche delle colonne di assorbimento e rigenerazione progettate da cui si può vedere che, per entrambe le configurazioni testate, il diametro degli assorbitori è minore del limite imposto; per questo, in via del tutto cautelativa, è stata scelta la configurazione con tre sezioni di cattura dato che, come ci si poteva aspettare, è quella a cui sono associati i diametri minori. La configurazione scelta, dunque, si compone di tre sezioni di cattura in ciascuna delle quali fluiscono 109.78 kg/s di fumi ed alla quale deve essere fornita una potenza termica complessiva pari 259.5 MWt per la rigenerazione del solvente.

2.5 Calcolo della portata di fumi prodotti a partire dalla potenza impiegata per la rigenerazione del solvente

Seguendo la sequenza di calcolo descritta nella Figura 2.1, la potenza impiegata per la rigenerazione del solvente è stata messa a confronto con la potenza attesa il cui valore, calcolato dai dati di riferimento, è pari a 212.25 MWt. Come si vede dai valori riportati in Tabella 3, la potenza calcolata è notevolmente maggiore della potenza attesa e questo sta ad indicare che la portata dei fumi è stata sovrastimata. Pertanto, sempre sotto l'ipotesi di tre sezioni di cattura, la portata dei fumi prodotti dalla centrale è stata ridotta fin tanto che la potenza termica necessaria per la rigenerazione del solvente non ha assunto un valore congruente con il valore atteso. A seguito di quest'analisi la portata dei fumi è stata posta pari a 270 kg/s giacché, come è possibile osservare dalla Figura 2.3, a tale valore di portata corrisponde un valore della potenza impiegata per la rigenerazione molto prossimo a quello atteso.

In Tabella 2.4 sono state riportate le principali caratteristiche di una delle tre sezioni i cattura dimensionate per il trattamento dei 270 kg/s di fumi prodotti dalla centrale; come si può vedere dei dati riportati in tabella, in questo caso il diametro degli assorbitori è pari a 8.74 m e la potenza termica associata alla rigenerazione del solvente è di 212.96 MWt alla quale corrispondono 250.84 MWe di potenza elettrica erogata dalla centrale.

In questo frangente è stata valutata la potenza necessaria alla compressione del gas separato alla pressione di 110 bar. A tale scopo è stato usato il modello di Aspen Plus® MCompr dove, con tre stadi di compressione è stata valutata una potenza di 8 MW circa.

| | | | |
|---|------------------------------|--------|--------|
| Sezioni di cattura (ogni sezione comprende una colonna di assorbimento ed una di rigenerazione) | | 2 | 3 |
| Portata dei fumi trattati in ciascuna sezione | kg/s | 164.67 | 109.78 |
| Colonna di assorbimento | | | |
| Carico del solvente povero | mol CO ₂ /mol MEA | 0.32 | 0.36 |
| Solvente | kg/s | 828.91 | 714.60 |
| temperatura massima | °C | 77.1 | 75.9 |
| Diametro | m | 11.4 | 9.68 |
| Altezza | m | 20 | 20 |
| Colonna di rigenerazione | | | |
| Pressione | bar | 2.0 | 2.3 |
| Diametro | m | 6.42 | 5.48 |
| Altezza | m | 6 | 6 |
| Potenza termica fornita al ribollitore della colonna di rigenerazione | MWt | 124.99 | 86.50 |
| Potenza termica complessivamente impiegata per la rigenerazione del solvente | MWt | 249.98 | 259.5 |

Tabella 2.2: Principali caratteristiche delle colonne di assorbimento e rigenerazione, come calcolate con le due diverse partizioni della corrente di fumi da trattare.

| | | |
|---|-----|--------|
| Dati di riferimento | | |
| Potenza nominale | MWe | 350 |
| Potenza termica complessivamente impiegata per la rigenerazione del solvente | MWt | 297.15 |
| Valori calcolati | | |
| Potenza nominale | MWe | 250 |
| Potenza termica complessivamente impiegata per la rigenerazione del solvente | MWt | 259.5 |
| Potenza associata alla rigenerazione del solvente e calcolata a partire dai dati di riferimento (valore atteso) | MWt | 212.25 |

Tabella 2.3: Confronto tra la potenza termica associata alla rigenerazione del solvente calcolata ed attesa a partire dai dati di riferimento.

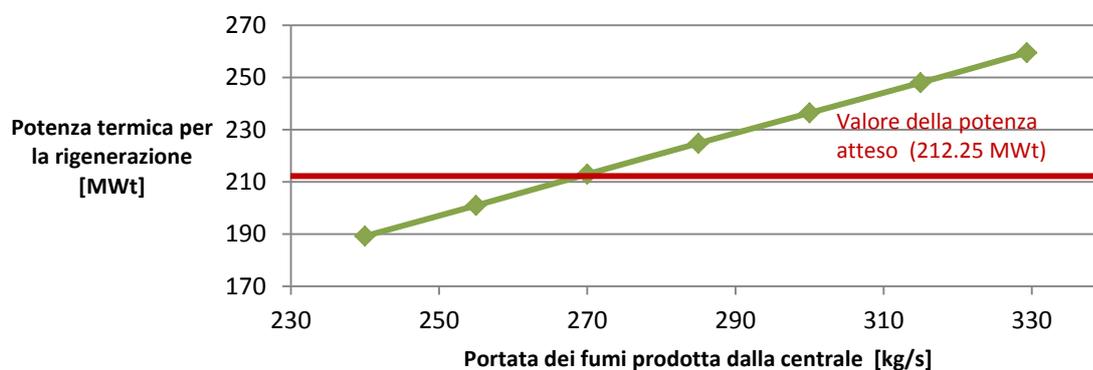


Figura 2.3: Potenza termica impiegata per la rigenerazione del solvente al variare della portata dei fumi.

| | | |
|--|------------------------------|--------|
| Sezioni di cattura | | 3 |
| Portata dei fumi per ciascuna sezione | kg/s | 90 |
| Percentuale di abbattimento della CO ₂ | % | 90 |
| Potenza termica complessivamente impiegata per la rigenerazione del solvente | MWt | 212.96 |
| Potenza elettrica erogata dalla centrale | MWe | 250.84 |
| Colonna di assorbimento | | |
| Carico del solvente povero | mol CO ₂ /mol MEA | 0.36 |
| Solvente | kg/s | 579.14 |
| Temperatura massima del liquido in colonna | °C | 75.8 |
| Diametro | m | 8.74 |
| Altezza del riempimento | m | 20 |
| Colonna di rigenerazione | | |
| Pressione | bar | 2.3 |
| Diametro | m | 4.96 |
| Altezza del riempimento | m | 6 |
| Potenza termica impiegata per la rigenerazione del solvente | MWt | 70.92 |
| Temperatura nel ribollitore | °C | 119.8 |

Tabella 2.4: Dati relativi ad una delle tre sezioni di cattura necessarie per la separazione della CO₂ prodotta da una centrale USC da 250.84 MWe.

2.6 Riassunto dei risultati ottenuti per il modello in stato stazionario

Nei paragrafi precedenti è stata descritta la procedura che è stata adottata per il dimensionamento della sezione di cattura del 90% dell'anidride carbonica prodotta da una centrale USC da 250.84 MWe. Come si è visto, la portata dei fumi entrante nell'impianto di cattura è stata calcolata per tentativi al fine di ottenere un valore congruente con quelli pubblicati in letteratura.

L'impianto di cattura progettato si compone di tre sezioni, all'interno di ciascuna delle quali fluisce una portata di 90 kg/s di fumi; ogni sezione sfrutta una potenza termica pari a 70.92 MWt per la rigenerazione del solvente ed è equipaggiata con due colonne, un assorbitore alto 20 m e largo circa 9 m ed una colonna di rigenerazione alta 6 m e larga circa 5 m.

I risultati appena descritti assieme alla simulazione di stazionario sviluppata in Aspen Plus® sono la base ed il punto di partenza del modello dinamico, la cui implementazione, oltre che i risultati ottenuti, verranno presentati nel prossimo capitolo.

Capitolo III: Cattura di CO₂ con MEA – Centrale USC da 250 MWe – Modello Dinamico

In questo capitolo verrà illustrato il modello dinamico di un impianto per la cattura della CO₂ prodotta da una centrale elettrica di tipo USC da 250 MWe (post-cattura).

Saranno, inoltre, illustrate due possibili configurazioni di controllo e le relative prestazioni nel caso in cui si abbiano delle variazioni sia nella portata di fumi entranti nell'impianto, che nella frazione molare della CO₂ in essa contenuta.

3.1 Simulazione dinamica dell'impianto

Il modello in stato stazionario già presentato nel precedente capitolo è stato esportato nel software commerciale Aspen Plus Dynamics® e la tipologia di simulazione *flow-driven* è stata adottata per analizzare il comportamento del sistema nel dominio del tempo.

Poiché Aspen Plus Dynamics® non permette di operare con il modello RadFrac® modalità *rate based*, è stato necessario adattare il modello sviluppato in ambiente Aspen Plus® in modo tale da poter descrivere l'assorbitore con un modello a stadi di equilibrio.

Spesso le simulazioni dell'assorbitore in stato stazionario vengono realizzate con un modello di equilibrio in cui le deviazioni dall'idealità sono tenute in considerazione inserendo un valore di efficienza per ciascuno stadio. Tale metodologia in condizioni dinamiche permette solamente di ottenere dinamiche simili a quelle che si otterrebbero con un modello rigoroso e, cosa più importante, risultati diversi per le grandezze che caratterizzano l'impianto qualora si operi in condizioni diverse da quelle in cui le efficienze sono state calcolate (Lin *et al.*, 2011). A conferma di questo, in Figura 3.1 è riportato l'andamento dell'efficienza dei segmenti 1, 20, e 30 come calcolata con il modello RadFrac modalità *rate based*; come è possibile vedere dal grafico al variare del rapporto L/G varia anche l'efficienza di ciascun segmento.

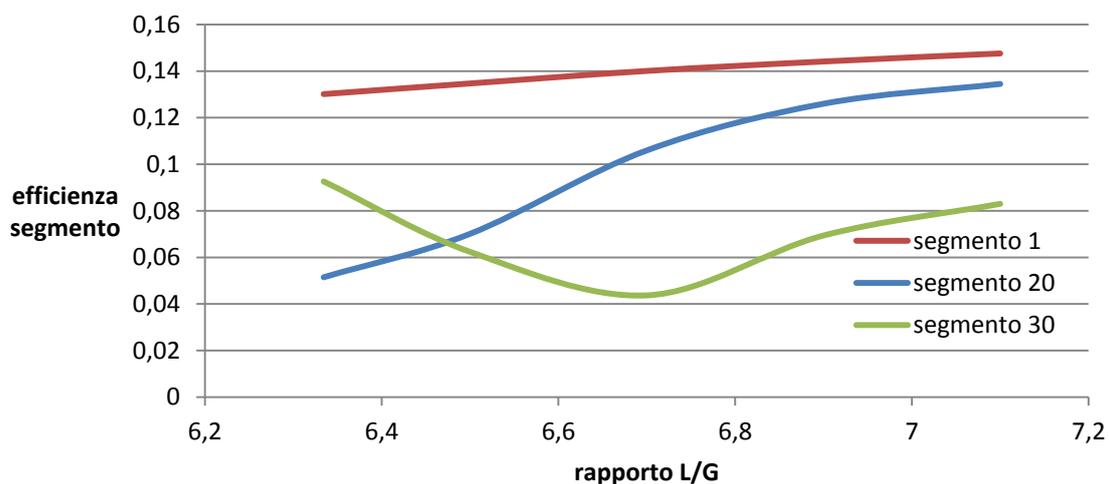


Figura 3.1: Efficienza relativa a tre diversi segmento come calcolata con il modello RadFrac modalità *rate based* al variare del rapporto L/G.

Per ovviare, dunque, ai limiti associati all'uso di RadFrac in Aspen Plus Dynamics®, la simulazione *rate based*, basata sulla teoria dei due film, è stata usata per calcolare il volume del film liquido in cui la reazione tra MEA e CO₂ ha effettivamente luogo ed i valori di *hold-up* calcolati sono stati associati a ciascuno stadio del modello di equilibrio: ogni stadio, pertanto, è stato assimilato ad un CSTR nel quale il volume liquido di reazione è stato posto pari a quello del film liquido calcolato con il modello rigoroso.

In Figura 3.2 e 3.3 sono riportati i profili termici lungo l'assorbitore in condizione di stazionario calcolati sia con il modello *rate based* che con quello di equilibrio nel caso in cui la portata di gas subisca una variazione di ± 5 kg/s ed il rapporto L/G rimanga costante; come si può vedere dai grafici, in entrambi i casi è possibile riscontrare un buon accordo tra i profili termici calcolati con le due differenti tecniche di modellazione.

In Figura 3.4, invece, è riportato il profilo termico dell'assorbitore calcolato sempre con i due modelli, ma sotto l'ipotesi che la portata fosse ridotta di 5 kg/s e la quantità di solvente alimentato rimanesse invariata. Come si vede dal grafico, in questo gli andamenti trovati restano simili, ma i valori calcolati sono molto diversi tra loro.

Confrontando le Figure 3.2 e 3.3 con la Figura 3.4 è possibile constatare che il passaggio da un modello basato sulla teoria dei due film ad uno di equilibrio ha portato inevitabilmente ad una riduzione del contenuto informativo associato alla descrizione del fenomeno in esame. I risultati che si ottengono con le due diverse tecniche di modellazione, infatti, coincidono a meno che restino invariate le specifiche relative alla condizione in cui gli *hold-up* di reazione sono stati calcolati.

Per quanto detto, la validità del modello dinamico implementato è legata al rispetto del rapporto L/G e del *loading* adoperati per il calcolo degli *hold-up* e pertanto le condizioni operative testate, oltre che le possibili configurazioni di controllo, sono state limitate dall'esigenza di mantenere tali valori costanti nel tempo.

Bisogna sottolineare, inoltre, che in ambiente Aspen Plus Dynamics® è possibile descrivere una reazione solo attraverso la sua espressione cinetica. Per questo le reazioni che in Aspen Plus® sono state espresse con relazioni di equilibrio in Aspen Plus Dynamics sono state descritte con cinetiche di comodo ricavate dalle espressioni delle costanti di equilibrio; tale metodologia si basa sul principio secondo cui la costante di equilibrio di una reazione possa essere espressa come il rapporto delle costanti cinetiche delle reazioni diretta ed inversa associate all'equilibrio.

I valori delle costanti di equilibrio di ciascuna reazione sono stati calcolati in un intervallo di temperatura compreso tra 290 K e 360 K ed usati per stimare i coefficienti dell'equazione di Arrhenius delle reazioni diretta ed inversa; la stima dei parametri è stata fatta con il metodo dei minimi quadrati attraverso la *function* di Matlab® *nlinfit*.

Per poter esportare in Aspen Plus Dynamics la simulazione dell'impianto implementata in Aspen Plus® è stato necessario, inoltre, dimensionare il fondo delle due colonne presenti nell'impianto, oltre che definire le perdite di carico ad esse associate e le dimensioni del barilotto del condensatore della colonna di rigenerazione.

Per via dell'esigua quantità di liquido riflussato in colonna il barilotto del condensatore è stato dimensionato in modo tale che il suo tempo di riempimento sia pari a cinque minuti; per quanto riguarda il volume del fondo stripper è stato posto pari a circa 20 m³ mentre quello dell'assorbitore è stato posto pari a circa 60 m³, così da poter far fronte alle variazioni di livello riscontrate nel corso dei test effettuati.

Le perdite di carico nelle due colonne, invece, sono state dapprima calcolate con il modello stazionario in modalità *rate based* e quindi i valori trovati sono stati riportati nel modello di equilibrio dove, per le colonne, è stato assunto un profilo di pressione lineare. Le perdite di carico calcolate sono pari a 0.1 bar nella colonna di assorbimento e 0.05 bar nella colonna di rigenerazione.

3.2 Analisi dinamica dell'impianto

Una volta esportato il modello in Aspen Plus Dynamics®, le unità che compongono l'impianto sono state automaticamente corredate sia dei controllori di pressione che di livello. Per i limiti legati al modello sviluppato, il controllore di livello associato allo *stripper* è stato sostituito con un controllore PI deputato al mantenimento del rapporto L/G costante nell'assorbitore tramite la manipolazione della portata di solvente uscente dal fondo della colonna di rigenerazione. In Figura 3.5 è stato riportato l'impianto come rappresentato in ambiente Aspen Plus Dynamics® corredato dei controllori di livello e pressione oltre che del controllore di rapporto; in seguito tale configurazione di controllo sarà indicata come quella di base.

Ai fini di una migliore comprensione sia della dinamica del sistema che delle possibili configurazioni di controllo, l'impianto rappresentato in Figura 3.5 è stato sollecitato con una variazione a gradino di -10% sulla portata di gas entrante nella sezione di abbattimento CO₂; in Figura 3.6 sono stati riportati i profili

temporali di alcune delle grandezze caratteristiche associate all'impianto di separazione: portata di CO₂, percentuale separata, temperatura del ribollitore ed acqua contenuta nel solvente pulito.

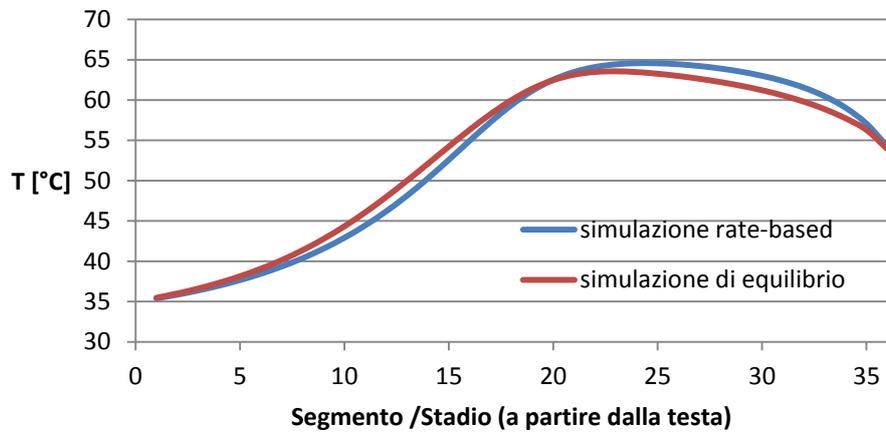


Figura 3.2: Profilo termico lungo l'assorbitore in condizione di stazionario come calcolato con il modello *rate based* e quello di equilibrio; il rapporto L/G è pari al valore calcolato nel caso in cui sono stati ricavati gli *hold-up* di reazione, mentre la portata di gas trattato è stata aumentata di 5 kg/s.

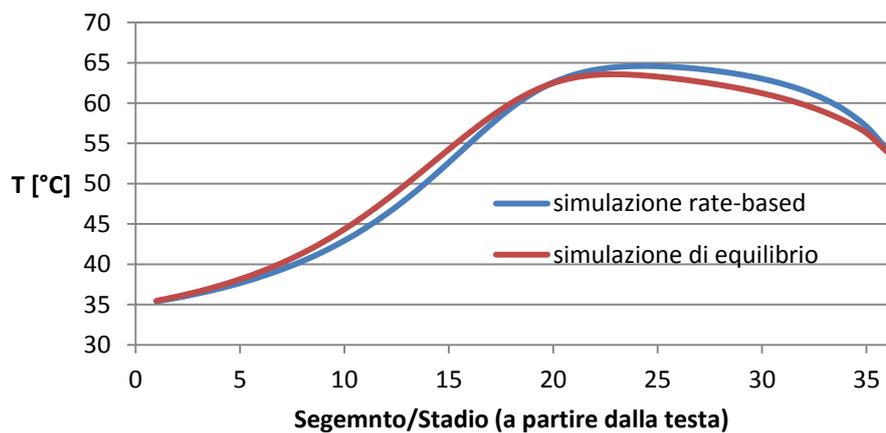


Figura 3.3: Profilo termico lungo l'assorbitore in condizione di stazionario come calcolato con il modello *rate based* e quello di equilibrio; il rapporto L/G è pari al valore calcolato nel caso in cui sono stati ricavati gli *hold-up* di reazione, mentre la portata di gas trattato è stata ridotta di 5 kg/s.

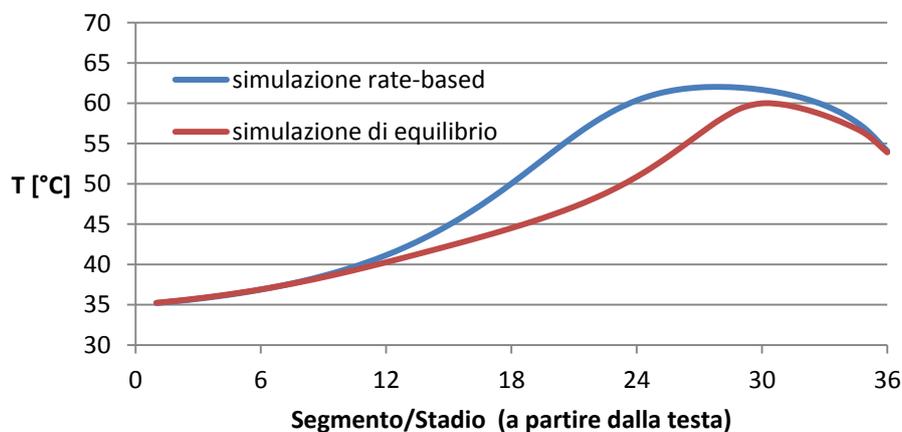


Figura 3.4: Profilo termico lungo l'assorbitore in condizione di stazionario come calcolato con il modello *rate based* e quello di equilibrio; la quantità di solvente alimentato all'assorbitore è pari al valore calcolato nel caso in cui sono stati ricavati gli *hold-up* di reazione, mentre la portata di gas trattato è stata ridotta di 5 kg/s.

Come deducibile dai grafici riportati nella Figura 3.6, il sistema di controllo di base non è in grado di mantenere la percentuale di CO₂ separata al valore di progetto ossia 90%. L’impianto, inoltre, non raggiunge globalmente una nuova condizione di stazionarietà, come è possibile vedere dai grafici che riportano l’andamento della temperatura nel ribollitore e della portata di acqua associata al solvente pulito. Un’errata gestione della quantità di acqua contenuta nel solvente e della temperatura nel ribollitore, oltre che determinare una scorretta separazione della CO₂, è causa di una maggiore degradazione del solvente e dei materiali che compongono l’impianto. Una continua riduzione della quantità d’acqua circolante nell’impianto, infatti, determina un aumento della concentrazione di MEA e dunque un maggior potere corrosivo del solvente. Temperature al ribollitore maggiori di 121°C, invece, favoriscono la formazione di prodotti irreversibili a seguito delle reazioni tra MEA e CO₂. La temperatura al ribollitore, inoltre, è un indice del *loading* del solvente (Lin *et al.*, 2011) che, per garantire la validità del modello sviluppato, deve rimanere pari al valore di progetto.

È evidente, per quanto detto, che il sistema di controllo di base, da solo, non possa garantire il corretto funzionamento della sezione di sequestro della CO₂. Nei prossimi paragrafi saranno illustrate due configurazioni di controllo il cui scopo, dunque, sarà quello di mantenere costante non solo la percentuale di CO₂ separata, ma anche la frazione di acqua nel solvente e la temperatura al ribollitore.

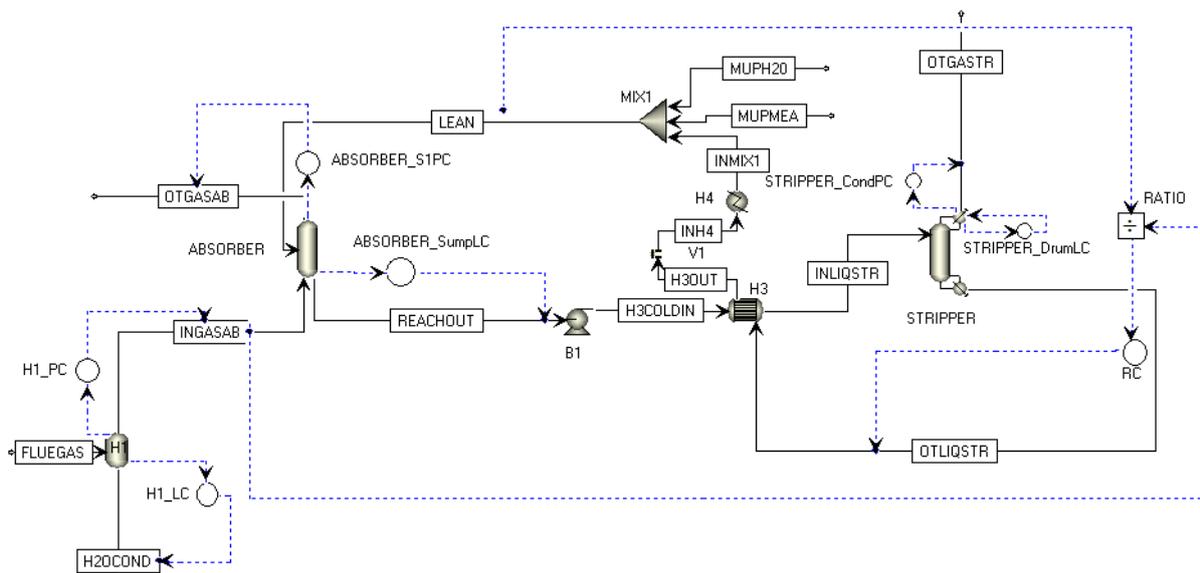


Figura 3.5: Layout del impianto di cattura della CO₂ e relativo sistema di controllo di base come rappresentato in ambiente Aspen Plus Dynamics®; i cerchi rappresentano gli algoritmi di controllo mentre le linee blu sono i flussi informativi ad essi associati.

3.3 Configurazioni di controllo proposte

Come si è visto nei precedenti paragrafi l’impianto in esame presenta dei punti di criticità che rendono necessaria un’accurata strategia di controllo. A prescindere dalla configurazione adottata, il sistema di controllo deve essere in grado di mantenere costanti le seguenti grandezze:

- percentuale della CO₂ separata;
- quantità d’acqua complessivamente presente nell’impianto;
- temperatura nel ribollitore (e quindi *loading* nella corrente di solvente pulito);

Una volta stabilite le grandezze oggetto di controllo restano da individuare le variabili manipolabili ad esse associate oltre che la leggi di controllo più appropriate.

Nei prossimi due paragrafi saranno mostrate due possibili configurazioni di controllo. In entrambi i casi la configurazione di base (rappresentata in Figura 3.5) è stata ampliata in modo tale da poter mantenere costanti nel tempo le specifiche oggetto di controllo.

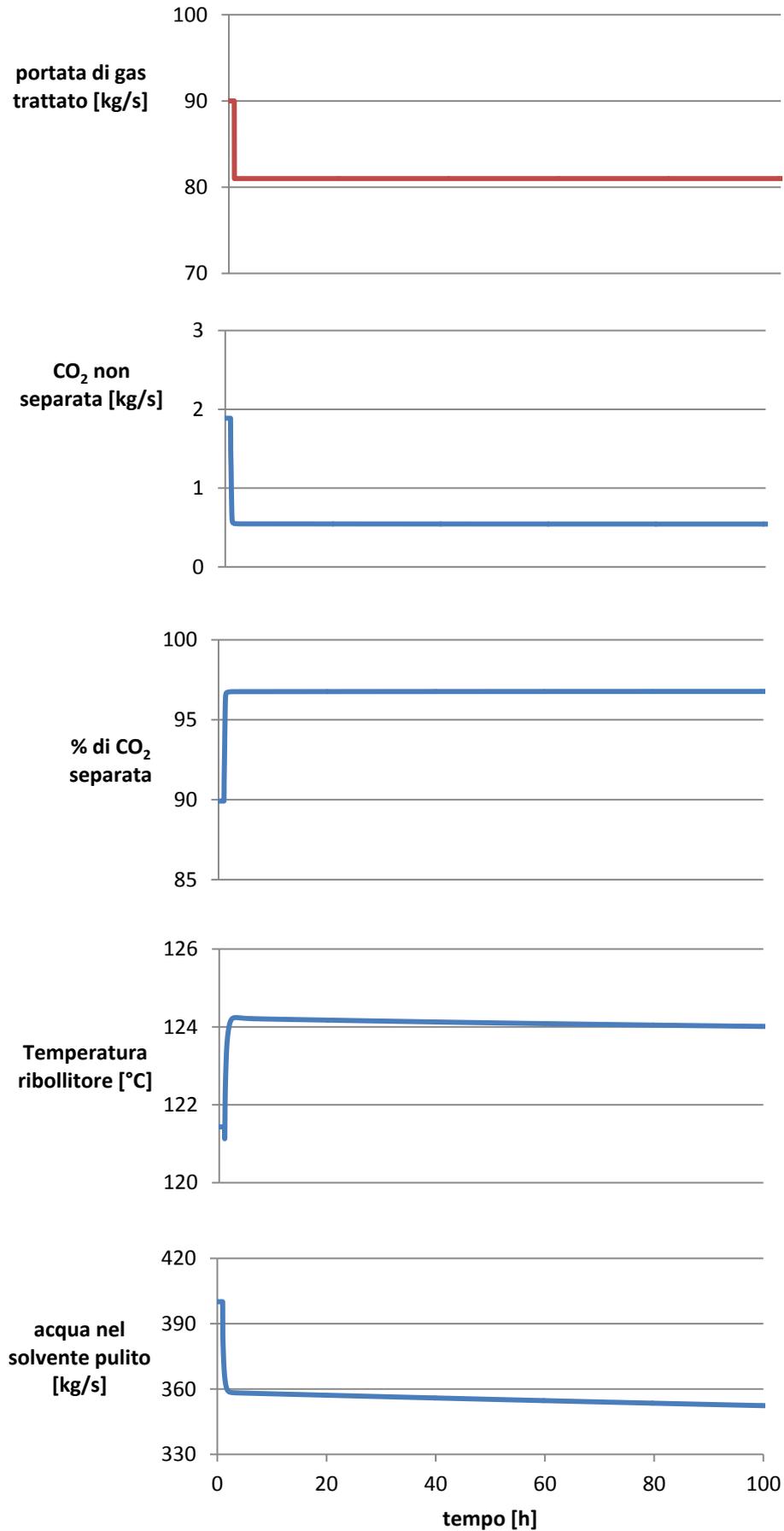


Figura 3.6: Profili temporali della CO₂ uscente dalla testa dell'assorbitore, della percentuale separata, della temperatura nel ribollitore e dell'acqua contenuta nel solvente; i valori calcolati sono il risultato di una diminuzione del 10% della portata di gas trattato al tempo t = 1 h.

Come già detto il modello dinamico sviluppato può essere considerato valido purché il rapporto L/G ed il *loading* del solvente pulito restino inalterati. L'impossibilità, dunque, di considerare tali grandezze tra le possibili variabili manipolabili ha reso non praticabile una strategia diretta per il controllo della percentuale di CO₂ separata. Nonostante questo, come si vedrà, il solo controllo della quantità d'acqua presente nell'impianto, della temperatura nel ribollitore e la temperatura del solvente pulito sono sufficienti a garantire una separazione del 90% della CO₂, anche in condizioni diverse da quelle di progetto.

È opportuno sottolineare che, da un punto di vista operativo, non è possibile disporre di misure della quantità di acqua presente nell'impianto né di quella persa sotto forma di vapore con i prodotti di testa delle colonne di assorbimento e rigenerazione. Per questo, è stato necessario identificare delle grandezze la cui variazione, misurabile con i sensori in commercio, fosse indice di accumulo o dissipazione dell'acqua circolante nell'impianto.

La prima configurazione di controllo testata, di seguito denominata configurazione di controllo 1, è stata progettata per far fronte a variazioni consistenti nel carico di fumi trattati dall'impianto, mentre la seconda configurazione, di seguito denominata configurazione di controllo 2, è stata progettata per far fronte a piccoli disturbi nella composizione e nella portata di fumi trattati.

3.4 Configurazione di controllo 1

In Figura 3.7 è rappresentata la configurazione di controllo 1; nell'immagine sono stati evidenziati in rosso i tre controllori che sono stati aggiunti alla configurazione di base così da garantire la separazione del 90% della CO₂ entrante nell'impianto.

Il controllore DC è deputato al controllo della densità della corrente di solvente pulito. Tale grandezza è una misura indiretta della quantità di acqua presente nell'impianto: un accumulo di acqua, infatti, determina un aumento della sua frazione massica nel solvente pulito con un conseguente aumento della densità della corrente. Come possibile vedere dalla Figura 3.7 la variabile manipolata associata al controllore DC è la portata di *makeup* d'acqua in quanto una variazione di quest'ultima ha un effetto pressoché immediato sulla densità del solvente pulito.

In Figura 3.8 è stata riportata l'evoluzione temporale della densità ottenuta a seguito di un aumento del 10% della portata di *makeup* d'acqua. Come si vede dal grafico, la densità cresce linearmente fin tanto che si ha una maggiore portata di *makeup* e diminuisce, sempre linearmente ma con una pendenza più ridotta, una volta concluso lo *step-test*. Questo comportamento è stato riscontrato anche per variazioni a gradino più piccole de 10% ed è coerente con il sistema in esame. Un aumento della portata d'acqua di *makeup*, infatti, determina un accumulo d'acqua nell'impianto il cui effetto sulla densità del solvente pulito continua a perdurare anche una volta che è stata ripristinata la portata d'acqua calcolata per far fronte alla quantità di vapore uscente dalla testa delle due colonne presenti nell'impianto.

Per via della complessità della dinamica legata alla densità del solvente pulito non è stato possibile calcolare i parametri del controllore DC con il *tool* di sintonizzazione di Aspen Plus Dynamics®, il cui impiego è legato all'individuazione di una funzione di trasferimento di tipo *FOPDT* (*first order plus dead time*) rappresentativa del processo in esame.

La costante di guadagno del controllore è stata posta pari a 50%/ (valore di default per tutti i controllori PID in Aspen Plus Dynamics®) mentre il tempo caratteristico dell'azione integrale è calcolato seguendo la procedura iterativa di Ziegler-Nichols in modo tale da garantire stabilità al processo in esame.

In Figura 3.9 è riportata l'evoluzione temporale della percentuale di CO₂ separata in presenza di una riduzione del 10% della portata di fumi trattati. Come si vede dal grafico, le migliori prestazioni si ottengono quando il tempo integrale del controllore è di 0.1 minuti, valore scelto per il controllore DC.

Sempre con riferimento alla Figura 3.7, il controllore TC2 è deputato al controllo della temperatura nella corrente di solvente pulito. In questo caso la variabile manipolata è la potenza allo scambiatore H4 ed è stata progettata una architettura di controllo di tipo proporzionale integrale. In questo caso i parametri del controllore sono stati calcolati con il *tool* di sintonizzazione di Aspen Plus Dynamics® con metodo IMC. La costante di guadagno del controllore calcolata è pari a 0.89 %/ mentre il tempo integrale è pari a 0.9 minuti.

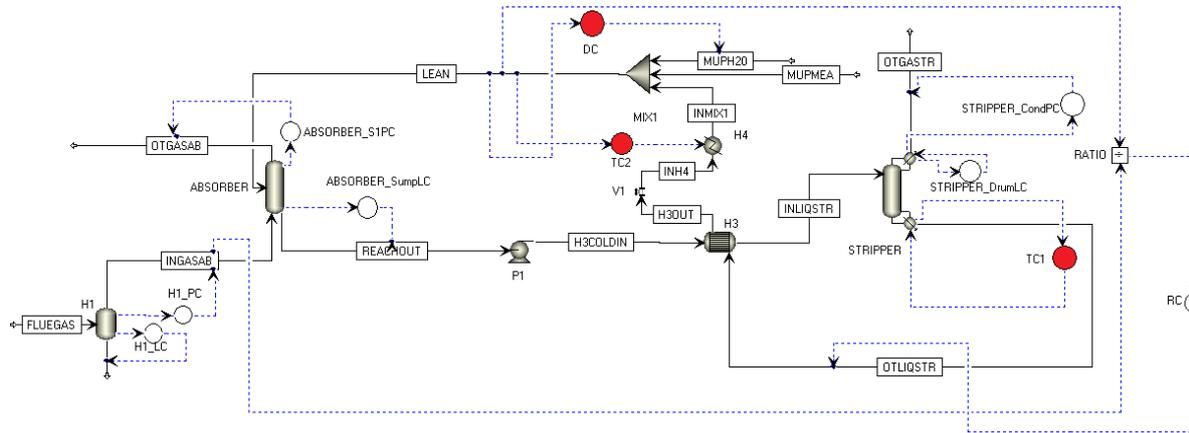


Figura 3.7: Layout dell'impianto e configurazione di controllo 1 come rappresentati in ambiente Aspen Plus Dynamics®; i tre cerchi rossi rappresentano i controllori aggiunti alla configurazione di base.

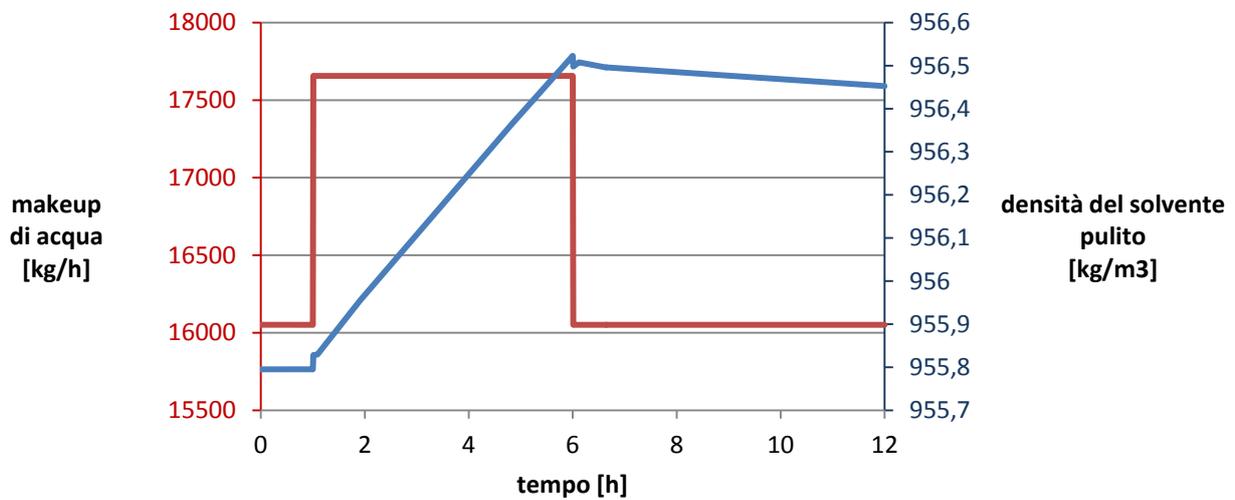


Figura 3.8: Esito dello *step-test* effettuato misurando la densità del solvente pulito e manipolando la portata di *makeup* d'acqua.

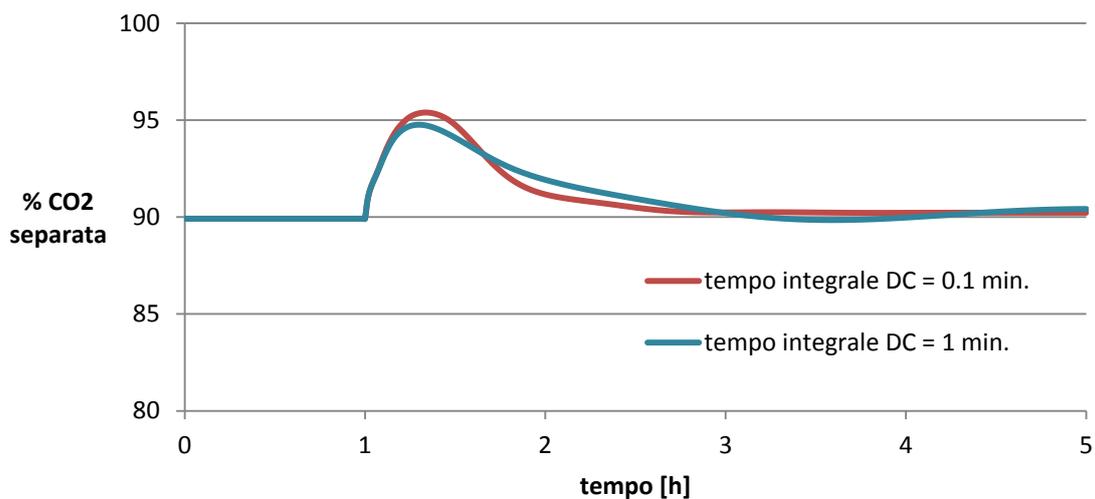


Figura 3.9: Prestazioni del sistema di controllo al variare del tempo integrale del controllore DC. Al tempo $t = 1.0$ h la portata di fumi trattati è stata ridotta del 10%.

Il controllore TC2 ha il compito di mantenere la temperatura nel ribollitore al valore di *set-point* (121° C circa), in questo caso la variabile manipolata è la potenza termica fornita e la legge di controllo è di tipo

proporzionale-integrale. I parametri del controllore sono stati sintonizzati come nel caso del controllore TC2 ed i valori trovati sono pari a 5.9 per la costante di guadagno e 5.36 per il tempo integrale. In Figura 10 è riportata la performance del controllore TC1 come rappresentata in Aspen Plus Dynamics® con riferimento al caso in cui la portata di fumi trattati subisca una riduzione a gradino del 10%. Come è possibile vedere dalla Figura 3.10 il controllore TC1, in questa situazione, è in grado di riportare la temperatura al suo valore di *set-point* in circa tre ore.

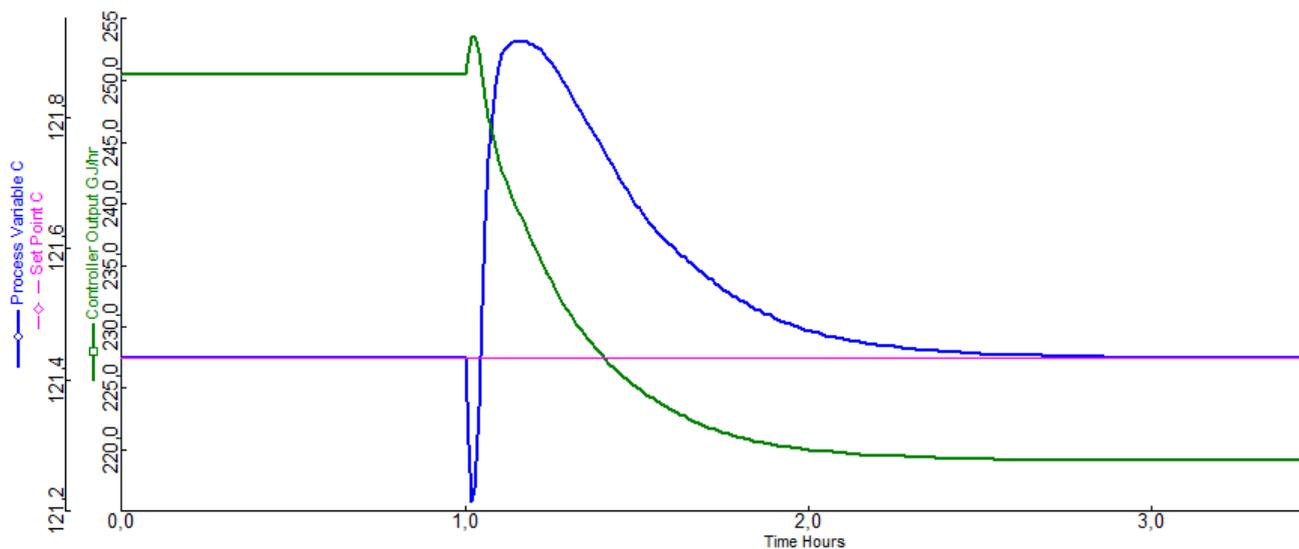


Figura 3.10: Prestazione del controllore TC1 come rappresentata in ambiente Aspen Plus Dynamics®; i grafici si riferiscono al caso in cui la portata di fumi subisca una riduzione del 10%.

3.5 Prestazioni della configurazione di controllo 1

Come già visto nei precedenti paragrafi la configurazione di controllo 1 è stata testata imponendo una variazioni a gradino della portata di fumi entranti nell’impianto di separazione della CO₂.

In Figura 3.11 è riportato il profilo temporale della portata massica dei fumi: come si vede dal grafico è stata imposto un disturbo a gradino di -10% della durata di 10 h a partire dalla prima ora di operazione.

Sempre nella Figura 3.11 è rappresentata la percentuale della CO₂ dove si può vedere che il sistema di controllo sopprime il disturbo in circa tre ore.

Oltre che con lo *step-test* rappresentato in Figura 3.11, la configurazione di controllo 1 è stata testata con disturbi sinusoidali sia della portata di fumi trattati che della frazione di CO₂ in essi contenuta.

In Figura 3.12 sono rappresentate le prestazioni dell’impianto nel caso in cui la portata di gas vari nel tempo con andamento sinusoidale di ampiezza $\pm 3\%$ rispetto al valore di progetto e periodo di 0.5 e 1.0 h; come si può vedere dai grafici anche in questo caso si ha una buona soppressione del disturbo e le oscillazioni nella percentuale di CO₂ hanno ampiezza che non superano il 2% rispetto al valore di progetto.

In Figura 3.13 sono riportati i risultati ottenuti a seguito di un disturbo sinusoidale sulla frazione molare di CO₂ trattata e dai grafici è possibile vedere che le oscillazioni non superano il 2% rispetto al valore di progetto; anche in questo caso i disturbi sinusoidali hanno periodo pari a 0.5 e 1.0 h ed ampiezza di $\pm 3\%$ rispetto al valore di stazionario.

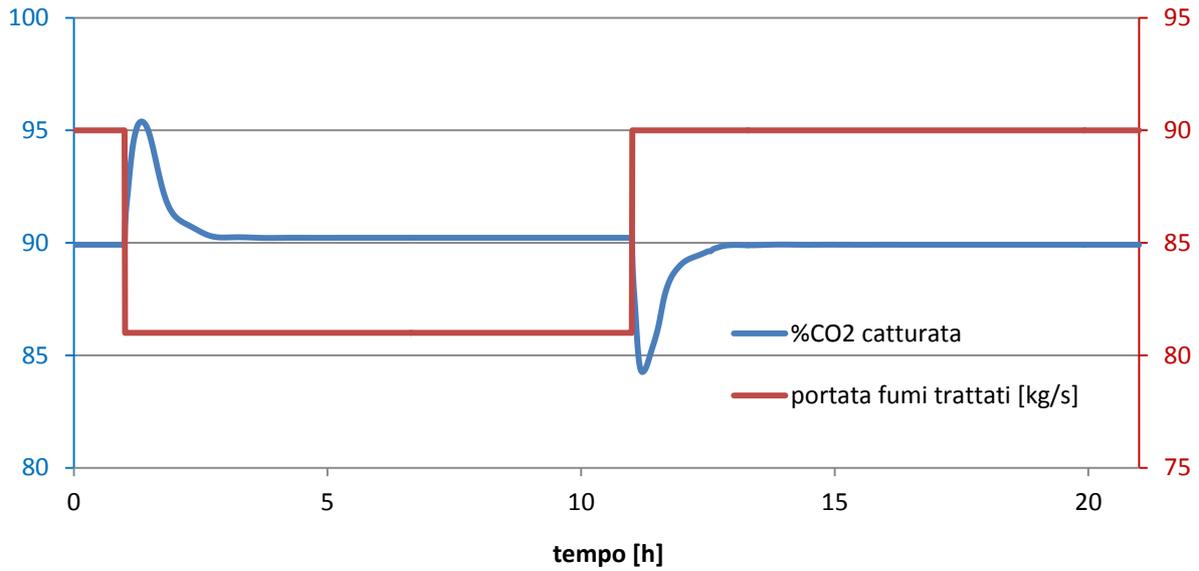


Figura 3.11: La curva rossa rappresenta la portata di gas trattato, mentre la curva blu rappresenta la percentuale di CO₂ separata.

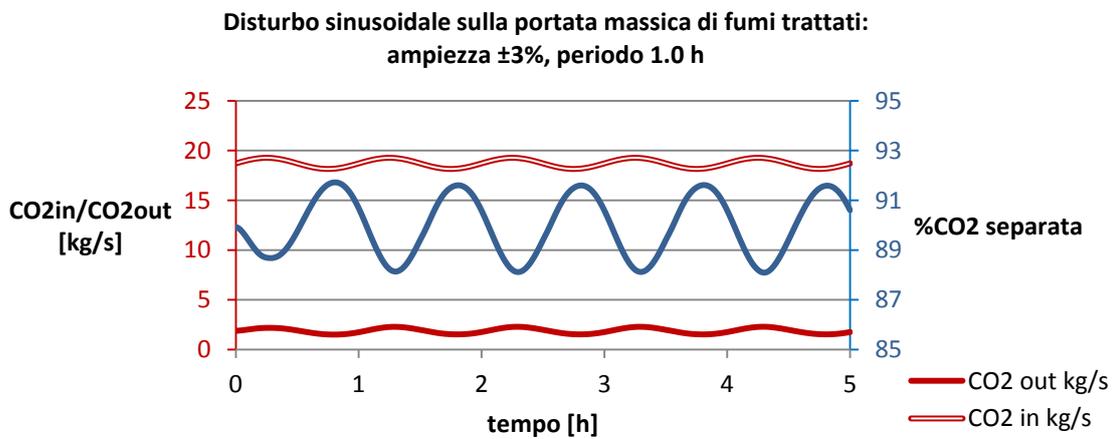
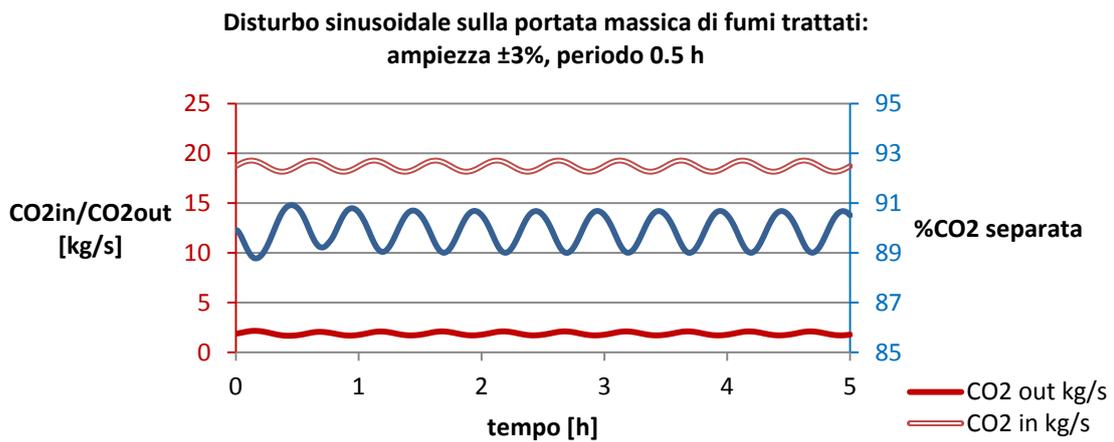


Figura 3.12: Prestazioni della configurazione di controllo 1 nel caso in cui sia abbiano variazioni sinusoidali della portata di fumi trattati.

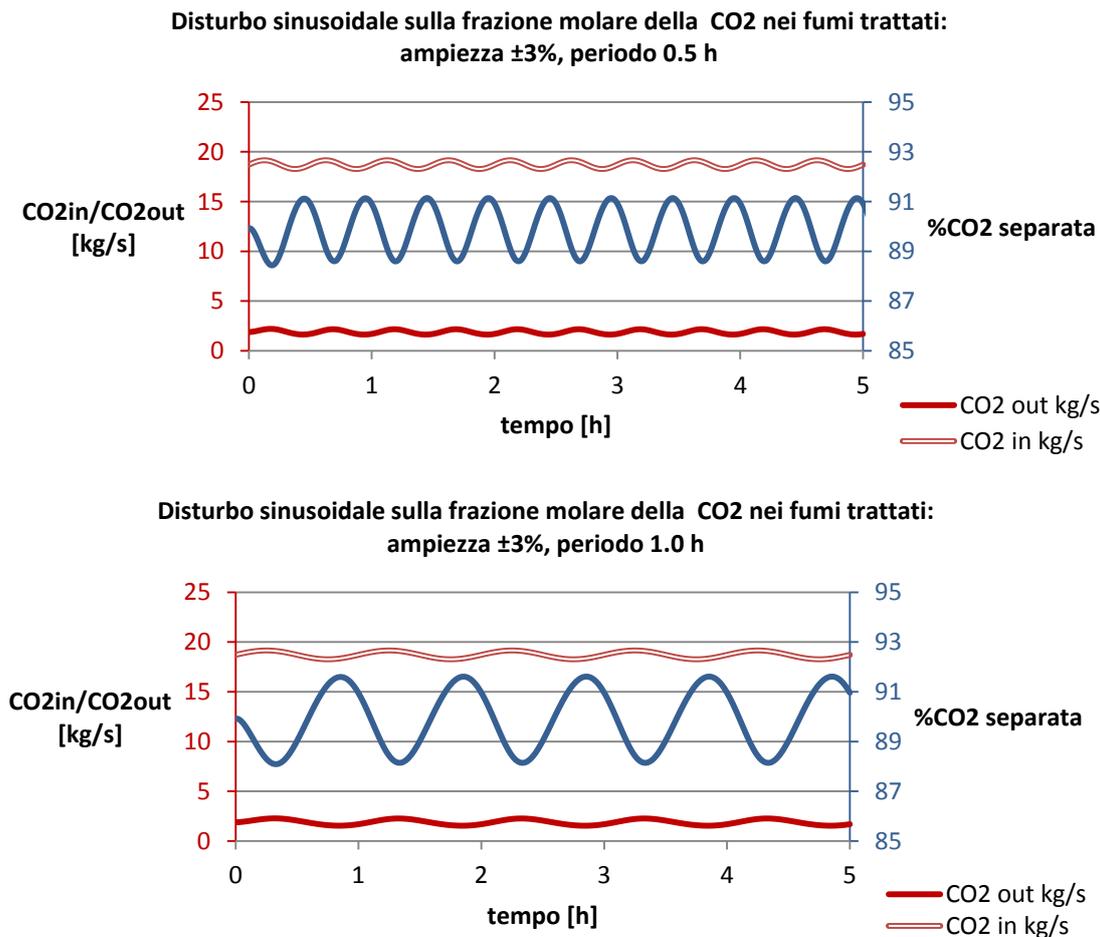


Figura 3.13: Prestazioni della configurazione di controllo 1 nel caso in cui sia abbiano variazioni sinusoidali della frazione molare di CO₂ presente nei fumi trattati.

3.6 Configurazione di controllo 2

La configurazione di controllo 2 è molto simile alla configurazione di controllo 1 e si differenzia da quest'ultima per il modo in cui la quantità di acqua presente nell'impianto è controllata. In Figura 3.14 è riportata la configurazione di controllo 2 come rappresentata in ambiente Aspen Plus Dynamics®; anche in questo caso i tre controllori aggiunti alla configurazione di base sono stati evidenziati in rosso.

Come per la configurazione 1, la temperatura nel ribollitore è controllata dal controllore proporzionale-integrale TC1 che manipola la potenza fornita al ribollitore; allo stesso modo la temperatura del solvente pulito è controllata con il controllore proporzionale-integrale TC2 la cui variabile manipolata è rappresentata dalla potenza termica fornita allo scambiatore H1.

Il controllore LC è deputato alla gestione della quantità di acqua presente nell'impianto le cui variazioni, seguendo quanto suggerito in letteratura (Yu-Jen Lin *et al.*, 2011), sono misurate indirettamente attraverso il livello del fondo *stripper*. È stata scelta una legge di controllo di tipo proporzionale e la variabile manipolata per il controllo di livello è la portata di *makeup*, in questo caso alimentata nel fondo della colonna di rigenerazione.

I parametri dei tre controllori sono stati calcolati con il *tool* di sintonizzazione fornito con Aspen Plus Dynamics® ed il metodo adoperato è quello IMC. Come si evince dalla Figura 3.14, una buona sintonizzazione dei controllori LC e TC1 è essenziale al fine di evitare una eventuale instabilità del sistema data dall'interferenza delle due azioni di controllo. A questo scopo il guadagno del controllore LC calcolato in fase di sintonizzazione è stato scalato rispetto al valore calcolato ed il valore adoperato è 0.1 %/%. Per quanto riguarda, invece, i parametri del controllore TC1, il loro valore è rimasto invariato rispetto a quanto

prodotti. Al fine di testare le prestazioni della configurazione 1 in condizione operative simili a quelle descritte, la portata massica entrante nell'impianto è stata fatta variare con oscillazioni sinusoidali di ampiezza pari $\pm 10\%$ rispetto al valore di progetto e periodo di 24.0 h. Come si può vedere dai risultati riportati in Figura 3.16 anche in questo caso il sistema di controllo riesce a conferire stabilità all'impianto e la percentuale della CO₂ separata varia al più di un'unità percentuale rispetto al valore di progetto. La configurazione dei controllo 2, invece, non è stata progettata per far fronte a grosse variazioni di carico e, come già visto nella Figura 3.15, ha delle buone prestazioni solo per disturbi di piccola ampiezza. È opportuno dire, pertanto, che l'impiego di tale configurazione sarebbe più adeguato nel caso in cui la centrale elettrica associata alla sezione di abbattimento CO₂ lavorasse a regimi di potenza sostanzialmente costanti.

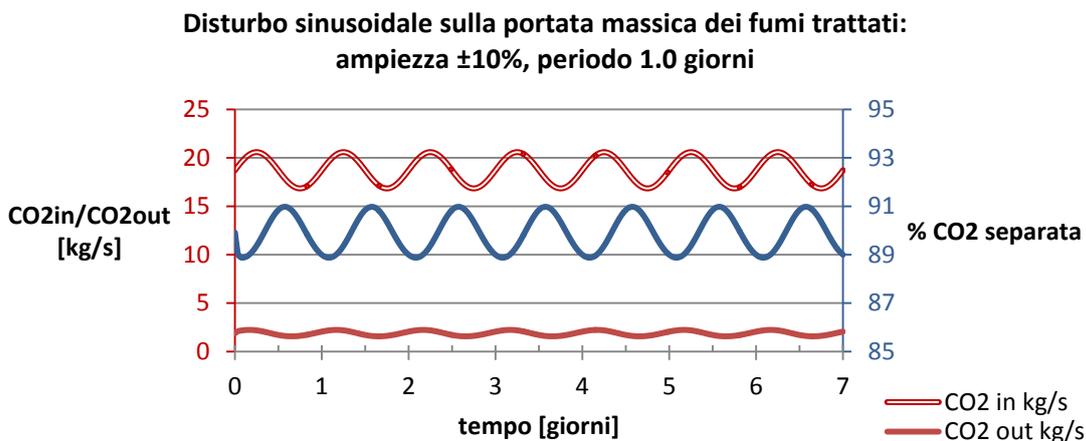


Figura 3.16: Prestazioni della configurazione di controllo 1 nel caso in cui sia abbiano variazioni sinusoidali della portata di fumi trattati. L'ampiezza del disturbo è pari a $\pm 10\%$ del valore di progetto ed il periodo di oscillazione è di un giorno.

Conclusioni

In questo lavoro di ricerca è stato studiato ed implementato il modello dinamico di un impianto per la cattura con MEA della CO₂ prodotta da una centrale elettrica USC alimentata con polverino di carbone e di taglia 250 MWe post-cattura.

Nel Capitolo 1 è stata mostrata la simulazione di un impianto di cattura associato ad una centrale elettrica USC da 660 MWe pre-cattura. Il modello, implementato in Aspen Plus®, è stato adoperato per il dimensionamento e l'ottimizzazione dei consumi energetici associati alla rigenerazione del solvente. Si è visto che le variabili che più influenzano la separazione della CO₂ sono il *loading* e la portata del solvente pulito alle quali, fissata la percentuale di cattura, corrisponde un unico valore della potenza che deve essere fornita al ribollitore della colonna di rigenerazione. Dai calcoli effettuati è stato possibile riscontrare che ad un impianto USC da 660 MWe pre-cattura ed a una separazione del 90% della CO₂ corrispondono sei distinte sezioni di abbattimento, ciascuna caratterizzata da *loading* pari a 3.2 e portata di solvente pari a 758 kg/s.

Nel Capitolo 2 è stata mostrata la procedura iterativa adottata per la progettazione della sezione di cattura CO₂ associata ad un impianto USC da 250 MWe post-cattura. Come si è visto, la stretta interconnessione tra sezione di abbattimento e centrale elettrica e l'assenza di un modello hanno reso necessaria l'implementazione della procedura iterativa mostrata. Dai calcoli effettuati si è visto che in questo caso le sezioni di abbattimento necessarie sono tre, ciascuna caratterizzata *loading* 0.36 e potenza impiegata per la rigenerazione pari a 70 MWt circa.

Nel Capitolo 3 è stato mostrato il modello dinamico dell'impianto descritto nel Capitolo 2 assieme alle scelte ed alle semplificazioni adoperate per la sua implementazione. Dai test effettuati è stato possibile riscontrare che in assenza di un adeguato sistema di controllo l'impianto è globalmente soggetto ad instabilità e non è possibile garantire una separazione percentuale della CO₂ conforme al valore di progetto. Sono state presentate, per questo, due configurazioni di controllo: la prima progettata per far fronte a grosse variazioni nella qualità e quantità dei fumi trattati e la seconda, invece, più adatta al caso in cui l'intensità dei disturbi associati all'impianto siano di lieve intensità. Come si è visto dai risultati riportati, entrambe le configurazioni consentono di operare un buon controllo della percentuale di anidride carbonica separata e conferiscono stabilità all'impianto di cattura nella sua globalità.

Possibili sviluppi legati a questo lavoro possono riguardare il superamento dei limiti del modello dinamico implementato che, come detto, ha validità solo nella condizione in cui il *loading* del solvente pulito ed il rapporto L/G associato all'assorbitore rimangano costanti. Per fare questo, sarebbe necessario sviluppare un modello rigoroso dell'assorbitore nel quale l'interazione tra il solvente ed il gas fosse descritta, anche nel caso dinamico, attraverso la teoria dei due film o un qualunque altro modo che tenga conto dei limiti cinetici che caratterizzano il fenomeno in esame.

Da un punto di vista di controllo, invece, sarebbe interessante lo sviluppo di un sistema inferenziale per la stima della CO₂ in uscita dall'assorbitore sia per il monitoraggio del processo che per un eventuale impiego in schemi di controllo avanzato che garantiscano non solo stabilità ed una corretta separazione, ma facciano questo nel minor tempo e con il minor costo possibile.

Riferimenti bibliografici

Alie, C. (2004). *CO₂ Capture With MEA: Integrating the Absorption Process and Steam Cycle of an Existing Coal-Fired Power Plant*. University of Waterloo.

Alie, C., Backham, L., Croiset, E., & Douglas, P. L. (2005). Simulation of CO₂ capture using MEA scrubbing: a flowsheet decomposition method. *Energy Conversion E Management* , 475-487.

Douglas, R. (2006). *Pilot Plant Study of Carbon Dioxide Capture by Aqueous Monoethanolamine*. Revision of M.S.E. Thesis, The University of Texas at Austin.

ENEA - Lungotevere Thaon di Revel, 76 - 00196 ROMA – Italia - Partita IVA 00985801000 - Codice Fiscale 01320740580 . (2012). http://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/ricerca-di-sistema-elettrico. Retrieved 2012 йил Settembre from <http://www.enea.it>.

Figueroa, J. D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., & Srivastava, R. D. (2008). Advances in CO₂ capture technology- The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *Journal of Greenhouse Gas Control* , 2, 9-20.

Gaspà, J., & Cormos, A. M. (2012). Dynamic modeling and absorption capacity assessment of CO₂ capture process. *International Journal of Greenhouse Gas Control* , 45-55.

Gaspà, J., & Cormos, A. M. (2011). Dynamic modeling and validation of absorber and desorber columns for post-combustion CO₂ capture. *Computers and Chemical Engineering* (35), 2044-2052.

Harun, N., Nittaya, T., Douglas, P. L., Croiset, E., & Ricardez-Sandoval, L. A. (2012). Dynamic simulation of MEA absorption process for CO₂ capture from power plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control* (10), 295-309.

Kothandaraman, A. (2010). *Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption. A solvent Comparison Study*. Massachusetts Institute of Technology.

Kvamsdal, H. M., & Rochelle, G. T. (2008). Effects of the temperature bulge in CO₂ absorption from flue gas by aqueous monoethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 47 (3), 867-875.

Lin, Y.-J., Thian-Hong, P., Wong, D. S.-H., & Jang, S.-S. (2011). Plantwide Control of CO₂ Capture by Absorption and Stripping Using Monoethanolamine Solution . *2011 American Control Conference on O'Farrell Streett*, (pp. 5067-5172). San Francisco, CA, USA.

Øi, L. E. (2007). Aspen HYSYS Simulation of CO₂ Removal by Amine Absorption from a Gas Based Power Plant. *SIMS2007 Conference*, (pp. 73-81). Gøteborg.

Plaza, J., Van Wagener, D., & Rochelle, G. T. (2009). Modelling CO₂ capture with aqueous monoethanolamine. *Energy Procedia* , 1174-1178.

Strube, R., & Manfrida, G. (2011). CO₂ capture in coal-fired power plants-Impact on plant performance. *Journal of Greenhouse Gas Control* , 5, 710-726.

Tola, V., & Cau, G. (2011). *Analisi e modellazione dei processi di conversione termica del carbone con trattamento e conversione degli effluenti gassosi prodotti*. Università degli Studi di Cagliari - Dipartimento di Ingegneria Meccanica. Enea.

Ziaii, S., Rochelle, G. T., & Edgar, T. F. (2009). *Dynamic modelling to minimize energy use for CO₂ capture in power plants by aqueous monoethanolamine*. Retrieved 2012 йил Settembre from <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie801385q>

Abbreviazioni ed acronimi

| | |
|----------------|---|
| CCS | <i>Carbon Capture and Storage</i> |
| <i>loading</i> | rapporto molare di CO ₂ e MEA nel solvente |
| MEA | monoetanolamina |
| MWt | megawatt termici |
| MWe | megawatt elettrici |
| P | controllore proporzionale |
| PI | controllore proporzionale-integrale |
| Q | potenza fornita al ribollitore della colonna di rigenerazione |
| RdS | Ricerca di Sistema Elettrico |
| USC | ultrasupercritico |

Appendice A

Di seguito, con riferimento alla Figura 1.2, sono riportati i dati relativi alle correnti presenti in una delle sei unità di cattura della CO₂ come calcolati nel caso in cui le due colonne sono state simulate con RadFrac modalità *rate based*.

| | | FLUEGAS | H20COND | H3COLDIN | H3OUT | INGASAB | INH4 | INLIQSTR |
|-------------------------------|--------|---------|---------|----------|--------|---------|--------|----------|
| Portata molare | | | | | | | | |
| CO ₂ | kmol/s | 0.71 | 0 | 0 | 0 | 0.71 | 0 | 0.18 |
| N ₂ | kmol/s | 3.72 | 0 | 0 | 0 | 3.72 | 0 | 0 |
| O ₂ | kmol/s | 0.19 | 0 | 0 | 0 | 0.19 | 0 | 0 |
| AR | kmol/s | 0.04 | 0 | 0 | 0 | 0.04 | 0 | 0 |
| H ₂ O | kmol/s | 0.38 | 0.1 | 29.06 | 28.69 | 0.28 | 29.41 | 29.11 |
| MEA | kmol/s | 0 | 0 | 0.23 | 1.37 | 0 | 1.37 | 0.56 |
| MEA ⁺ | kmol/s | 0 | 0 | 1.84 | 1.2 | 0 | 1.2 | 1.65 |
| H ₃ O ⁺ | kmol/s | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MEACOO ⁻ | kmol/s | 0 | 0 | 1.65 | 1.15 | 0 | 1.15 | 1.52 |
| HCO ³⁻ | kmol/s | 0 | 0 | 0.17 | 0.03 | 0 | 0.03 | 0.13 |
| CO ₃ ²⁻ | kmol/s | 0 | 0 | 0.01 | 0.01 | 0 | 0.01 | 0 |
| OH ⁻ | kmol/s | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Frazione molare | | | | | | | | |
| CO ₂ | | 0.14 | 0 | 0 | 0 | 0.14 | 0 | 0.01 |
| N ₂ | | 0.74 | 0 | 0 | 0 | 0.75 | 0 | 0 |
| O ₂ | | 0.04 | 0 | 0 | 0 | 0.04 | 0 | 0 |
| AR | | 0.01 | 0 | 0 | 0 | 0.01 | 0 | 0 |
| H ₂ O | | 0.08 | 1 | 0.88 | 0.88 | 0.06 | 0.89 | 0.88 |
| MEA | | 0 | 0 | 0.01 | 0.04 | 0 | 0.04 | 0.02 |
| MEA ⁺ | | 0 | 0 | 0.06 | 0.04 | 0 | 0.04 | 0.05 |
| H ₃ O ⁺ | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MEACOO ⁻ | | 0 | 0 | 0.05 | 0.04 | 0 | 0.03 | 0.05 |
| HCO ³⁻ | | 0 | 0 | 0.01 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CO ₃ ²⁻ | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| OH ⁻ | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Portata massica | | | | | | | | |
| CO ₂ | kg/s | 31.19 | 0 | 0.06 | 0 | 31.19 | 0 | 8.04 |
| N ₂ | kg/s | 104.19 | 0 | 0 | 0 | 104.19 | 0 | 0 |
| O ₂ | kg/s | 6.1 | 0 | 0 | 0 | 6.1 | 0 | 0 |
| AR | kg/s | 1.69 | 0 | 0.01 | 0 | 1.69 | 0 | 0.01 |
| H ₂ O | kg/s | 6.83 | 1.72 | 523.61 | 516.79 | 5.1 | 529.88 | 524.48 |
| MEA | kg/s | 0 | 0 | 14.25 | 83.44 | 0 | 83.47 | 33.99 |
| MEA ⁺ | kg/s | 0 | 0 | 114.26 | 74.61 | 0 | 74.64 | 102.46 |
| H ₃ O ⁺ | kg/s | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MEACOO ⁻ | kg/s | 0 | 0 | 171.6 | 120.17 | 0 | 120.08 | 157.75 |
| HCO ³⁻ | kg/s | 0 | 0 | 10.16 | 1,6 | 0 | 1.63 | 7,75 |
| CO ₃ ²⁻ | kg/s | 0 | 0 | 0.75 | 0.63 | 0 | 0.65 | 0.23 |
| OH ⁻ | kg/s | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

| Frazione massica | | | | | | | | |
|-------------------------------|--------|------|------|-------|--------|--------|--------|-------|
| CO ₂ | | 0.21 | 0 | 0 | 0 | 0.21 | 0 | 0.01 |
| N ₂ | | 0.69 | 0 | 0 | 0 | 0.7 | 0 | 0 |
| O ₂ | | 0.04 | 0 | 0 | 0 | 0.04 | 0 | 0 |
| AR | | 0.01 | 0 | 0 | 0 | 0.01 | 0 | 0 |
| H ₂ O | | 0.05 | 1 | 0.63 | 0.65 | 0.03 | 0.65 | 0.63 |
| MEA | | 0 | 0 | 0.02 | 0.1 | 0 | 0.1 | 0.04 |
| MEA ⁺ | | 0 | 0 | 0.14 | 0.09 | 0 | 0.09 | 0.12 |
| H ₃ O ⁺ | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MEACOO ⁻ | | 0 | 0 | 0.21 | 0.15 | 0 | 0.15 | 0.19 |
| HCO ³⁻ | | 0 | 0 | 0.01 | 0 | 0 | 0 | 0.01 |
| CO ₃ ⁻⁻ | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| OH ⁻ | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Portata molare totale | kmol/s | 5.04 | 0,1 | 32.97 | 32.45 | 4.94 | 33.17 | 33.15 |
| Portata massica totale | kg/s | 150 | 1.72 | 834.7 | 797.24 | 148.28 | 810.35 | 834.7 |
| Temperatura | °C | 72 | 35 | 54.01 | 64.01 | 35 | 63.46 | 101.2 |
| Pressione | bar | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 |
| Frazione di vapore | | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0.01 |
| Frazione del liquido | | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0,99 |

| | | LEAN | MUPH20 | MUPMEA | OTGASAB | OTGASSTR | OTLIQSTR | RICHOUT |
|-------------------------------|--------|-------|--------|--------|---------|----------|----------|---------|
| Portata molare | | | | | | | | |
| CO ₂ | kmol/s | 0 | 0 | 0 | 0.07 | 0.64 | 0 | 0 |
| N ₂ | kmol/s | 0 | 0 | 0 | 3.72 | 0 | 0 | 0 |
| O ₂ | kmol/s | 0 | 0 | 0 | 0.19 | 0 | 0 | 0 |
| AR | kmol/s | 0 | 0 | 0 | 0.04 | 0 | 0 | 0 |
| H ₂ O | kmol/s | 29.41 | 0.73 | 0 | 0.49 | 0.52 | 28.67 | 29.23 |
| MEA | kmol/s | 1.36 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.4 | 0.08 |
| MEA ⁺ | kmol/s | 1.21 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.19 | 1.83 |
| H ₃ O ⁺ | kmol/s | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MEACOO ⁻ | kmol/s | 1.15 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.13 | 1.81 |
| HCO ³⁻ | kmol/s | 0.02 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.05 | 0.01 |
| CO ₃ ⁻⁻ | kmol/s | 0.02 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| OH ⁻ | kmol/s | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Frazione molare | | | | | | | | |
| CO ₂ | | 0 | 0 | 0 | 0.02 | 0.55 | 0 | 0 |
| N ₂ | | 0 | 0 | 0 | 0.82 | 0 | 0 | 0 |
| O ₂ | | 0 | 0 | 0 | 0.04 | 0 | 0 | 0 |
| AR | | 0 | 0 | 0 | 0.01 | 0 | 0 | 0 |
| H ₂ O | | 0.89 | 1 | 0 | 0.11 | 0.45 | 0.88 | 0.89 |
| MEA | | 0.04 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0.04 | 0 |
| MEA ⁺ | | 0.04 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.04 | 0.06 |

| | | | | | | | | |
|-------------------------------|--------|--------|-------|------|--------|-------|--------|--------|
| H_3O^+ | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $MEACOO^-$ | | 0.03 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.03 | 0.06 |
| HCO^{3-} | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CO_3^{--} | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| OH^- | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Portata massica | | | | | | | | |
| CO_2 | kg/s | 0 | 0 | 0 | 3.11 | 28.07 | 0.21 | 0.03 |
| N_2 | kg/s | 0 | 0 | 0 | 104.19 | 0 | 0 | 0 |
| O_2 | kg/s | 0 | 0 | 0 | 6.1 | 0 | 0 | 0 |
| AR | kg/s | 0 | 0 | 0 | 1.68 | 0.01 | 0 | 0.01 |
| H_2O | kg/s | 529.87 | 13.11 | 0 | 8.83 | 9.38 | 516.44 | 526.56 |
| MEA | kg/s | 82.85 | 0 | 0.01 | 0.01 | 0 | 85.68 | 4.89 |
| MEA^+ | kg/s | 75.31 | 0 | 0 | 0.01 | 0 | 73.82 | 113.54 |
| H_3O^+ | kg/s | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $MEACOO^-$ | kg/s | 120.01 | 0 | 0 | 0.01 | 0 | 117.67 | 188.75 |
| HCO^{3-} | kg/s | 1.01 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3.28 | 0.89 |
| CO_3^{--} | kg/s | 1.3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.14 | 0.02 |
| OH^- | kg/s | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Frazione massica | | | | | | | | |
| CO_2 | | 0 | 0 | 0 | 0.03 | 0.75 | 0 | 0 |
| N_2 | | 0 | 0 | 0 | 0.84 | 0 | 0 | 0 |
| O_2 | | 0 | 0 | 0 | 0.05 | 0 | 0 | 0 |
| AR | | 0 | 0 | 0 | 0.01 | 0 | 0 | 0 |
| H_2O | | 0.65 | 1 | 0 | 0.07 | 0.25 | 0.65 | 0.63 |
| MEA | | 0.1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0.11 | 0.01 |
| MEA^+ | | 0.09 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.09 | 0.14 |
| H_3O^+ | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $MEACOO^-$ | | 0.15 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.15 | 0.23 |
| HCO^{3-} | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CO_3^{--} | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| OH^- | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Portata molare totale | kmol/s | 33.17 | 0.73 | 0 | 4.51 | 1.16 | 32.45 | 32.97 |
| Portata massica totale | kg/s | 810.35 | 13.11 | 0.01 | 123.94 | 37.46 | 797.24 | 834.7 |
| Temperatura | °C | 35 | 35 | 35 | 49.16 | 97.02 | 119.47 | 54.15 |
| Pressione | bar | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 |
| Frazione di vapore | | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| Frazione del liquido | | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 |

Curriculum scientifico del gruppo di lavoro

L'attività di ricerca è stata eseguita presso il Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali (DIMCM) dell'Università degli Studi di Cagliari (www.dimcm.unica.it).

Il DIMCM è stato fondato nel Gennaio 2012 dall'unione dei Dipartimenti di Ingegneria Meccanica e di Ingegneria Chimica e Materiali. Il personale del Dipartimento è costituito da 50 persone di cui 44 docenti ai quali si aggiungono vari dottorandi e borsisti.

Il lavoro descritto in questo Rapporto Tecnico è stato svolto dall'unità di ricerca coordinata dal prof. Baratti che nel corso della sua attività ha acquisito competenze nel campo delle operazioni unitarie dell'Ingegneria Chimica, della fisica dei processi di trasporto/reazione, dell'ottimizzazione e delle problematiche di controllo avanzato, svolgendo un'attività di ricerca rivolta all'analisi, all'identificazione, al monitoraggio ed all'ottimizzazione di processi.

La più recente attività svolta dall'unità di ricerca concerne prevalentemente i seguenti campi:

- Controllo di processo.
- Modellazione di reattori eterogenei.
- Modellazione stocastica.

L'attività sul controllo di processo è rivolta allo sviluppo di sistemi di monitoraggio sia strutturati (EFK e GO) che non strutturati (Reti Neurali Artificiali, RNA), modelli ridotti (RNA) per applicazioni di controllo avanzato e previsione e sviluppo di modelli ridotti sia basati su principi primi che ibridi.