



Ricerca di Sistema elettrico

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

D. Pinna, M. Porru, M. Errico, R. Baratti



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

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

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Obiettivo: Sviluppo e test di nuovi solventi liquidi per la cattura della CO₂ in impianti alimentati a gas e carbone

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: "Attività di modellistica dei sistemi
CCS" – Parte A

Responsabile scientifico ENEA: Paolo Deiana

Responsabile scientifico Università di Firenze: R. Baratti

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 LE UNITÀ DI SCAMBIO DI MATERIA: L'ASSORBITORE E LO STRIPPER	6
2.1.1 <i>Termodinamica</i>	7
2.1.2 <i>Chimica del sistema MEA-CO₂-H₂O</i>	8
2.1.3 <i>Cinetica delle reazioni</i>	9
2.2 MODELLO MATEMATICO DELL'ASSORBITORE E DELLO STRIPPER	12
2.2.1 <i>Modello della Colonna di Assorbimento</i>	13
2.2.2 <i>Equazioni del trasferimento materiale</i>	14
2.2.3 <i>Equazioni del trasferimento di calore</i>	15
2.2.4 <i>Hold-up per la colonna con riempimento random</i>	16
2.2.5 <i>Bilanci Normalizzati</i>	16
2.2.6 <i>Modello della Colonna di Stripping</i>	17
2.2.7 <i>Risultati ottenuti</i>	18
2.3 STIMA DELLE CONCENTRAZIONI PER LA COLONNA DI ASSORBIMENTO CON MISURE DI TEMPERATURA	21
2.3.1 <i>Introduzione</i>	21
2.3.2 <i>Il problema di stima per la colonna di assorbimento con reazione</i>	21
2.3.3 <i>Stati innovati e condizione di detettabilità per la colonna di assorbimento con reazione</i>	22
2.3.4 <i>Scelta della posizione del sensore</i>	23
2.3.5 <i>Il modello semplificato</i>	25
2.3.6 <i>L'algoritmo di stima</i>	25
3 CONCLUSIONI.....	25
4 APPENDICE.....	27
4.1 MODELLO IN ACM.....	27
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	38
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	39
7 NOMENCLATURA	39
8 CURRICULA SCIENTIFICI	41

Sommario

Nel secondo anno di attività del progetto, riguardante la modellazione e il controllo di un impianto di tipologia CCS Post-Combustione dimensionato per trattare la portata di fumi uscente da una centrale di potenza USC di taglia 250 MWe (Benchmark), si è focalizzata l'attenzione al miglioramento del modello dell'impianto, con particolare riguardo all'assorbitore e allo stripper.

In particolare lo studio si è sviluppato secondo tre linee principali:

1. La definizione del numero di stadi ottimale sia dell'assorbitore che dello stripper,
2. Lo sviluppo di un modello dinamico utilizzando il software Aspen Custom Modeler
3. Realizzazione di un sensore software per la stima della quantità di CO₂ uscente dai gas trattati

Lo sviluppo del progetto ha subito posto in evidenza una grande disuniformità nella letteratura tecnica nel modo in cui il problema dell'assorbimento/rigenerazione viene affrontato.

Per questo motivo nel primo punto si è definita una metodologia alternativa per la definizione del numero di stadi ottimali, in particolare il metodo sviluppato prescinde dall'analisi classica dell'esame della sola efficienza di rimozione del componente considerato, ma analizza anche l'influenza sul profilo di temperatura.

Nel secondo punto ci si è occupati dello sviluppo di un modello dinamico rigoroso che descriva accuratamente il processo. Le due fasi, liquido e vapore, sono state trattate separatamente e, per ognuna di esse sono state considerate le equazioni di bilancio globale di materia, i bilanci per ciascun componente e le equazioni di bilancio energetico. Inoltre, con particolare attenzione, è stato rappresentato il trasferimento di materia con simultanee reazioni chimiche e cinetiche. Tale effetto è stato modellato attraverso il fattore di esaltazione (*enhancement factor*) che è definito come il flusso in presenza di reazione chimica e il flusso puramente diffusivo.

Infine nell'ultima parte del rapporto ci si è dedicati alla progettazione di un sensore con il quale è possibile avere un controllo "stretto" del processo ed ottimizzarne così le performance dinamiche.

1 Introduzione

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

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

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

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

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

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

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

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

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

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

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

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

Nel presente lavoro, l'assorbitore e lo stripper sono stati simulati in ambiente Aspen Plus® utilizzando il modello RadFrac™ nella modalità RateBased. Questa particolare modalità introduce nel modello la descrizione dell'interfaccia liquido-vapore in condizioni di non equilibrio, basata sulla teoria dei due film di Lewis e Whitman (1924). Oltre a questo, per una corretta descrizione del processo di assorbimento e di stripping è necessario considerare che la chimica del sistema è regolata da un modello cinetico [4].

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

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

In riferimento alle condizioni in ingresso calcolate da Baratti & Mistretta [5] sono previste tre diverse colonne di assorbimento sulle quali viene equamente suddivisa la portata di fumi uscente dalla centrale di potenza USC. La singola unità di assorbimento è rappresentata da una colonna impaccata, dimensionata in modo tale che le portate operative rimangano al di sotto dell'80% del valore limite corrispondente alle condizioni di flooding. Le caratteristiche tecniche relative all'assorbitore sono riportate in Tabella 2.1.

Tabella 2.1: Caratteristiche dell'Assorbitore

	<i>Valori</i>	<i>Unità di misura</i>
Loading solvente rigenerato	0.36	Moli CO ₂ /Moli MEA
Portata fumi in ingresso	90.0	kg/s
Portata di solvente	571.97	kg/s
Diametro	8.10	m
Altezza	20	m

Tipo di riempimento: SELLE BERL NORTON (50 mm)

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

Tabella 2.2: Caratteristiche dello Stripper

	<i>Valori</i>	<i>Unità di misura</i>
Loading solvente ricco	0.47	Moli CO ₂ /Moli MEA
Carico Termico al Ribollitore	72.67	MW
Diametro	5.8	m
Altezza	6.0	m

Tipo di riempimento: SELLE BERL NORTON (50 mm)

2.1.1 Termodinamica

Per la descrizione termodinamica del sistema MEA, CO₂ e H₂O, il modello elettrolitico ENRTL è quello che in letteratura viene ritenuto più affidabile per la modellazione della fase liquida [6, 7, 8, 9]. Per quanto riguarda invece la fase gassosa, è stato utilizzato il modello di Reidlich-Kwong.

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

L'energia libera in eccesso è definita come:

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

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

Il modello ENRTL [10, 11] consente una più accurata rappresentazione termodinamica delle soluzioni acquose elettrolitiche rispetto all'equazione di Pitzer che, essendo di natura viriale, si porta dietro le limitazioni di tale modello.

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

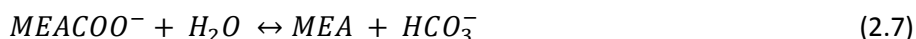
$$G^E = G^{E,lc} + G^{E,pdh} \quad (2.2)$$

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

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

2.1.2 Chimica del sistema MEA-CO₂-H₂O

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



Sia il set di reazioni, sia le costanti, già presenti nel database del software Aspen Plus®, derivano dal modello di equilibrio ricavato da Austgen [12]. La costante di equilibrio presenta una dipendenza dalla temperatura descritta dalla seguente espressione:

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

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

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

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

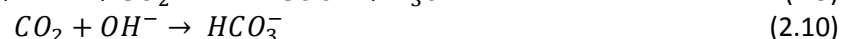
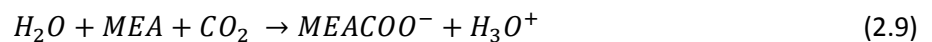
La dipendenza dalla temperatura della (2.8) è la stessa utilizzata per il calcolo della costante di Henry e i relativi parametri [6] sono riportati di seguito in Tabella 2.4.

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

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

2.1.3 Cinetica delle reazioni

Per la descrizione rigorosa della chimica del sistema le reazioni non possono essere considerate all'equilibrio. Infatti, il sistema è fortemente influenzato dalla cinetica delle reazioni. In particolare sono state proposte due reazioni [4] che tengono conto di queste limitazioni cinetiche: la reazione di formazione di carbammato e la reazione di formazione dello ione bicarbonato.



Queste reazioni sono caratterizzate da una cinetica diretta del tipo:

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

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

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

I parametri relativi alla cinetica diretta e della costante di equilibrio, [4] sono riportati di seguito in Tabella 2.5:

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

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

Tuttavia la costante pre-esponenziale della reazione (2.9) è stata stimata nuovamente da Baratti & Mistretta [5], simulando i dati relativi all’impianto pilota studiato da Dugas [9] in Texas. Il valore di tale costante è risultato:

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

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

Tabella 2.6: Parametri per la determinazione delle reazioni inverse

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

Sulla base delle considerazioni termodinamiche e cinetiche illustrate è stata realizzata la simulazione utilizzando il software Aspen Plus® di cui in Figura 2.1 si riporta l’interfaccia con l’utente.

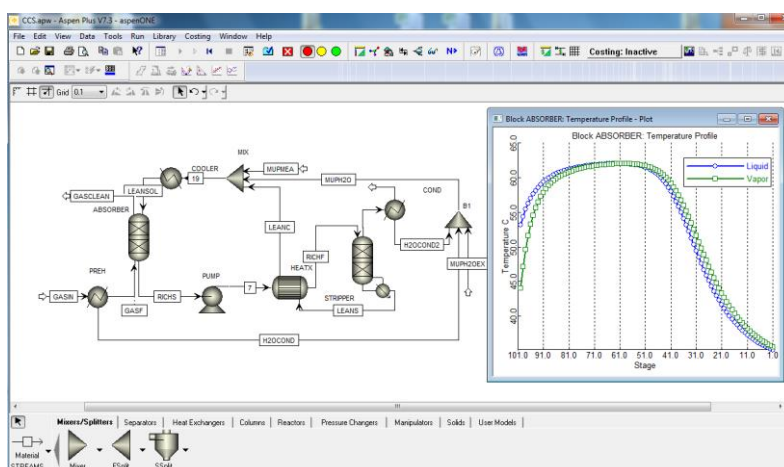


Figura 2.1: Rappresentazione del Flowsheet in ambiente Aspen Plus®.

Per poter apprezzare meglio i diversi risultati ottenuti è stato considerato in modo particolare il profilo termico ottenuto nella colonna al variare del numero di stadi con il quale viene simulata la colonna. La Figura 2.2 e la Figura 2.3 mostrano rispettivamente la variazione profilo termico dell'assorbitore e dello stripper in relazione al numero di stadi con cui la specifica unità è stata simulata.

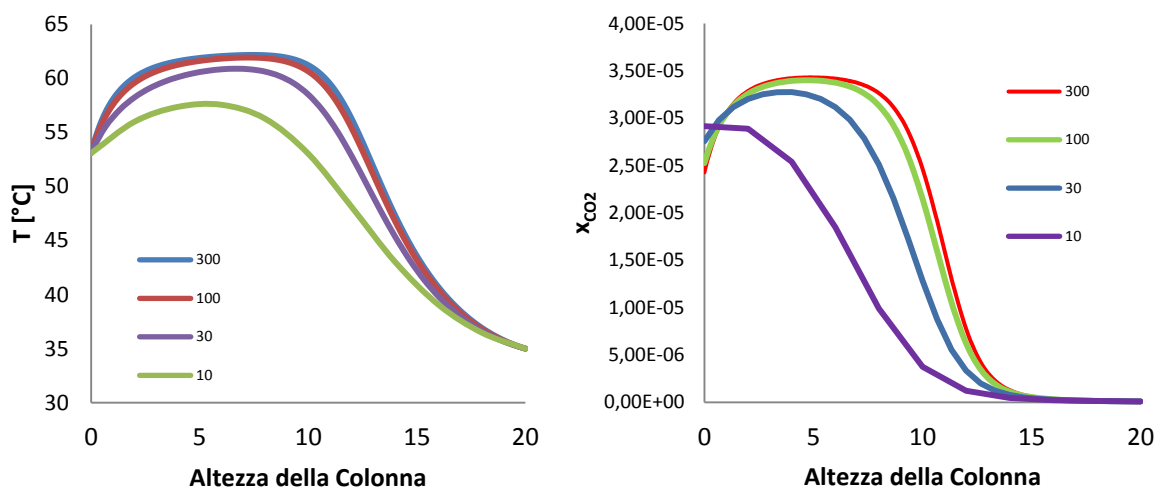


Figura 2.2: Effetto del numero di stadi dell'assorbitore sul suo profilo termico (sinistra) e di concentrazione della CO₂ (destra).

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

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

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

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

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

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

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

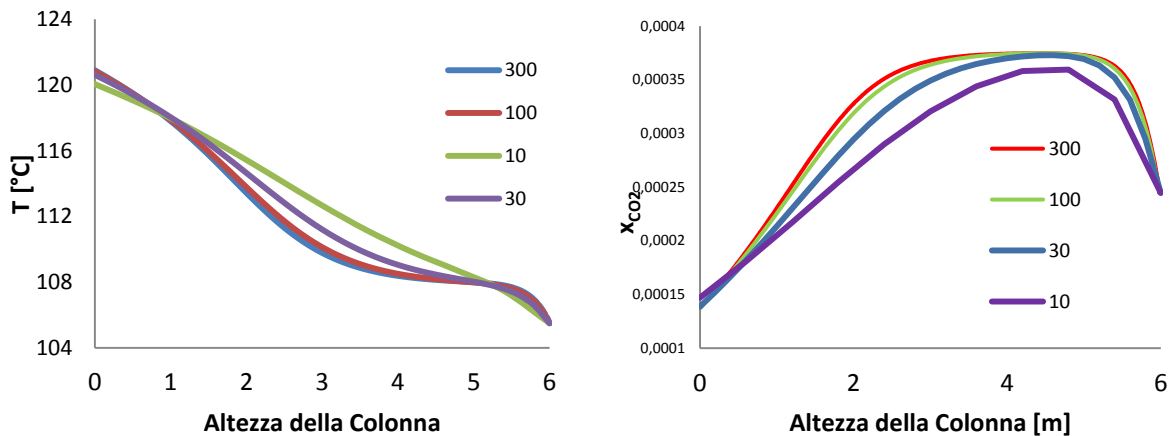


Figura 2.3: Effetto del numero di stadi dello stripper sul suo profilo termico (sinistra) e di concentrazione della CO₂ (destra).

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

2.2 Modello Matematico dell’Assorbitore e dello Stripper

Il modello matematico è stato sviluppato considerando un elemento infinitesimo orientato positivamente nella direzione del moto del vapore e di superficie S , corrispondente alla sezione di passaggio della colonna, come rappresentato nella Figura 2.4.

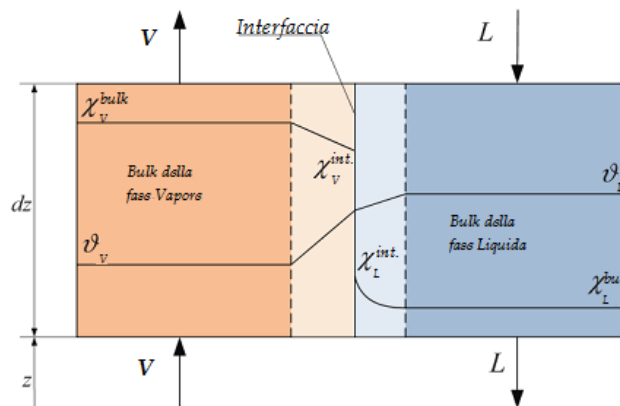


Figura 2.4: Rappresentazione di un generico stadio della colonna.

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

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

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

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

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

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

2.2.1 Modello della Colonna di Assorbimento

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

$$\epsilon h_L S \frac{\partial \rho_L}{\partial t} = \frac{\partial(L M_{mix})}{\partial z} + \sum_{i=1}^{NC} \frac{(N_i M_i)}{dz} \quad (2.15)$$

$$\epsilon h_V S \frac{\partial \rho_V}{\partial t} = - \frac{\partial(V M_{mix})}{\partial z} - \sum_{i=1}^{NC} \frac{(N_i M_i)}{dz} \quad (2.16)$$

Dove L e V rappresentano rispettivamente la portata molare di liquido e di vapore, ρ indica la densità massica della miscela, ϵ il grado di vuoto, h l'hold-up, M_i è il peso molecolare dell' i -esimo componente e N_i le relative moli trasferite attraverso le fasi. Sotto le stesse condizioni sono stati derivati i bilanci relativi ai singoli componenti per entrambe le fasi. Tali bilanci sul componente presentano il termine dinamico di accumulo, il contributo convettivo e il contributo di scambio attraverso le fasi, all'interno del quale sono state considerate le reazioni cinetiche per mezzo del "enhancement factor". I bilanci in fase liquida presentano un'ulteriore termine che rappresenta le reazioni che continuano a evolvere in fase bulk. Detti bilanci sono riportati di seguito:

$$\epsilon h_L S \rho_L^m \frac{\partial x_i}{\partial t} = \frac{\partial(L x_i)}{\partial z} + \frac{N_i}{dz} + \frac{\epsilon h_L}{dz} R_i \quad (2.17)$$

$$\epsilon h_V S \rho_V^m \frac{\partial y_i}{\partial t} = - \frac{\partial(V y_i)}{\partial z} - \frac{N_i}{dz} \quad (2.18)$$

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

$$\epsilon h_L S \rho_L^m C_{p,L} \frac{\partial T_L}{\partial t} = \frac{\partial(L H_L)}{\partial z} + [h_{l/v} a_w (T_L - T_V) - \sum_{j=1}^{NR} ((-\Delta H_{R,j}) N_j^R) - \sum_{i=1}^{NC} (\Delta H_{v,i} N_i)] \quad (2.19)$$

$$\epsilon h_V S \rho_V^m C_{p,V} \frac{\partial T_V}{\partial t} = -\frac{\partial(V H_V)}{\partial z} - [h_{l/v} a_w (T_L - T_V) - \sum_{i=1}^{NC} (\Delta H_{v,i} N_i)] \quad (2.20)$$

Dove T_L e T_V sono rispettivamente la temperatura della fase liquida e della fase vapore, H_L e H_V sono l'entalpia specifica relativa ad entrambe le fasi e C_p il calore specifico. $(-\Delta H_{R,j})$ è il l'entalpia relativa alla j -esima reazione, $\Delta H_{v,i}$ è l'entalpia di vaporizzazione dell' i -esimo componente, $h_{l/v}$ è il coefficiente di scambio termico tra le fasi ricavato in base alle analogie di Chilton-Colburn [13].

2.2.2 Equazioni del trasferimento materiale

Per la descrizione del trasferimento materiale tra le fasi sono stati utilizzati dei coefficienti in accordo con le correlazioni di Onda [14]. Con l'assunzione che la superficie bagnata di un unità di riempimento corrisponde all'interfaccia liquido-vapore egli ricavò delle relazioni empiriche per il calcolo dei coefficienti di trasferimento materiale in fase liquida, $k_{m,L}$, e in fase vapore, $k_{m,V}$. La superficie bagnata per unità di volume del riempimento è calcolato con la correlazione seguente:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dove E è il fattore di esaltazione, il quale è definito come rapporto tra il valore del flusso in presenza di reazione chimica e il flusso puramente diffusivo. La sua espressione matematica, in accordo con Harun et al. [15], è riportata nell'equazione (2.24c) per la colonna di assorbimento e nell'equazione (2.24d) per la colonna di stripping.

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

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

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

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

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

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

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

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

2.2.3 Equazioni del trasferimento di calore

Infine per il calcolo del contributo energetico dovuto al trasferimento tra le fasi ci si è serviti delle analogie di Chilton & Colburn [13] per calcolare i relativi coefficienti di trasferimento termico, riportate di seguito.

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

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

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

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

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

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

$$h^s_{fase} = \sum_{i=1}^{NC} z_i \cdot h^s_{fase,i} \quad (2.29)$$

$$h^s_T = \frac{1}{\frac{1}{h^s_L} + \frac{1}{h^s_V}} \quad (2.30)$$

2.2.4 Hold-up per la colonna con riempimento random

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

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

Poiché sono presenti pochissime correlazioni per il calcolo dell'hold-up statico e dato che è di peso limitato rispetto all'hold-up dinamico, l'hold-up totale può essere considerato pari a quest'ultimo. Il calcolo dell'hold-up dinamico è stato fatto attraverso le correlazioni di Billet & Schultes [16] riportata di seguito:

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

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

2.2.5 Bilanci Normalizzati

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

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

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

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

I bilanci globali normalizzati sono espressi dalle equazioni sotto riportate:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.2.6 Modello della Colonna di Stripping

Le condizioni operative dello stripper sono state definite in modo tale da invertire le reazioni avvenute nella sezione di assorbimento. Poiché il calore di assorbimento di CO_2 in MEA è circa il doppio rispetto a quello dell' H_2O , dalla legge termodinamica di Clausius-Clapeyron (2.40) si ricava che, all'aumentare della temperatura, la tensione di vapore della CO_2 aumenta più rapidamente rispetto a quella dell' H_2O . Come conseguenza di quanto appena detto, lo stripper deve lavorare a pressioni più elevate rispetto alla colonna di assorbimento (circa 1.5-2.5 bar) per far sì che si raggiunga una temperatura tale per cui la quantità di CO_2 risulti maggiore rispetto a quella dell' H_2O , maggiore.

$$\frac{\ln(P_S)}{dT} = \frac{\Delta H_{l-v}}{dRT^2} \quad (2.40)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.2.7 Risultati ottenuti

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

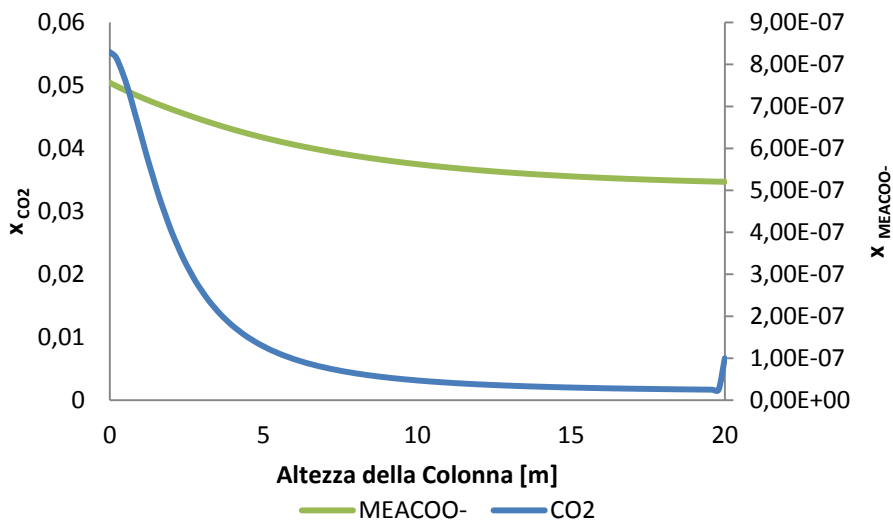


Figura 2.5: Composizione in Fase Liquida per la CO2 e la MEACOO-.

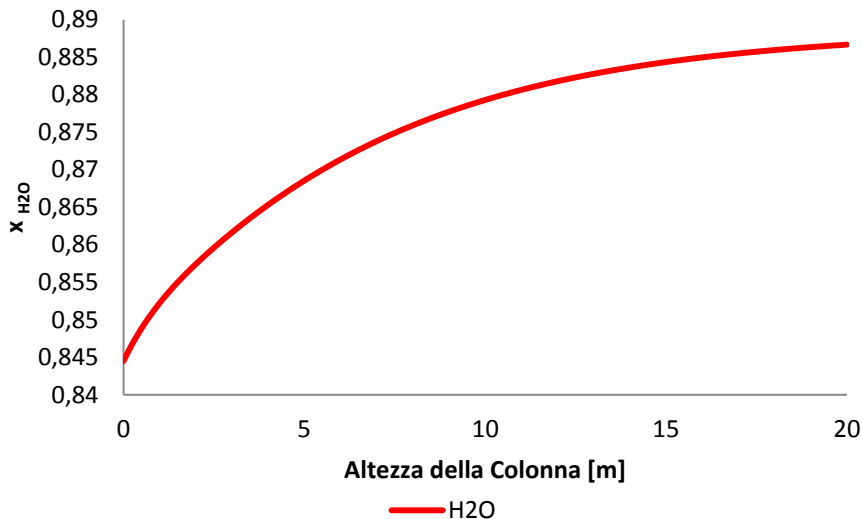


Figura 2.6: Composizione in Fase Liquida per l'acqua.

Le Figure 2.5 e 2.6 rappresentano le composizioni in fase liquida delle specie principali. L'unità di assorbimento è stata inizialmente simulata separatamente dal resto dell'impianto e, come condizioni al contorno, le sono state date quelle calcolate con Aspen Plus. Questo spiega il comportamento della CO₂ in testa alla colonna. Successivamente, in Figura 2.7 e 2.8, sono riportati gli andamenti delle composizioni in fase vapore. Questi variabili sono quelle che in tutto il sistema hanno una norma minore e di conseguenza convergono più velocemente. Tale comportamento è dovuto all'effettiva semplicità di modellazione di questa fase in quanto i termini essenziali relativi al moto convettivo e trasferimento di materia senza reazione chimica riproducono accuratamente il profilo.

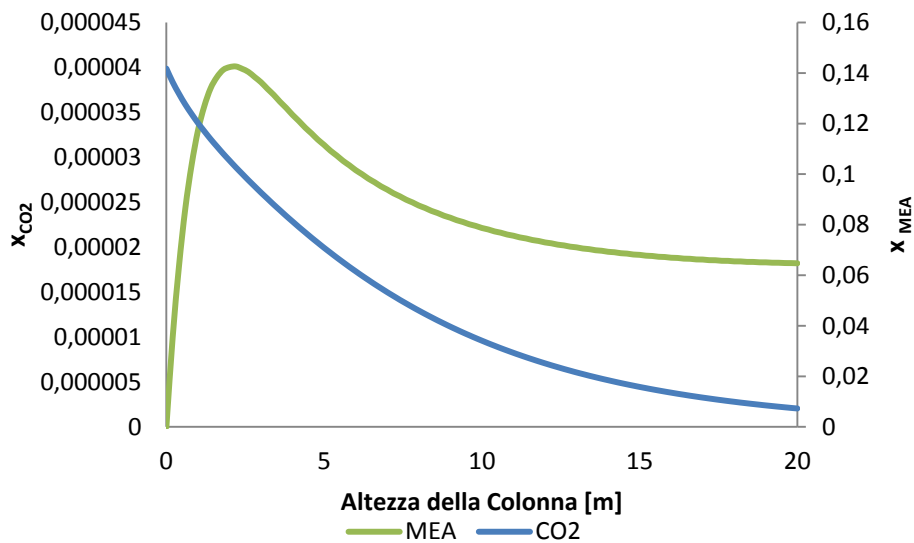


Figura 2.7: Composizioni in Fase Vapore per la CO₂ e la MEA.

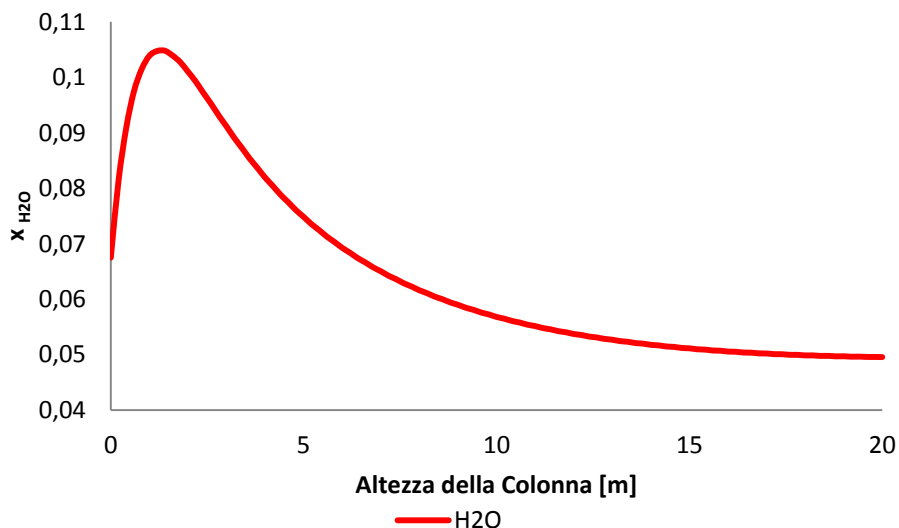


Figura 2.8: Composizione in Fase Vapore dell'acqua.

Infine, in Figura 2.9, è riportato l'andamento di temperatura in fase liquida. Dal grafico risulta evidente come la reazione e i fenomeni di trasferimento di materia, come condensazione ed evaporazione, avvengono prevalentemente sul fondo della colonna, ovvero dove i gradienti sono maggiori.

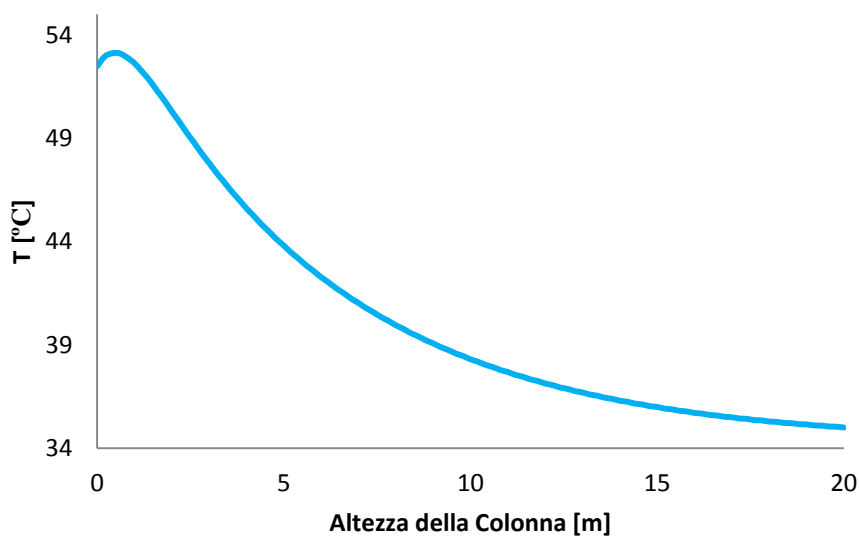


Figura 2.9: Temperatura in Fase Liquida.

Per quanto riguarda la fase vapore invece, nonostante il bilancio risulti molto più semplice dal punto di vista matematico rispetto a quello relativo alla fase liquida non si sono ottenuti valori stabili ed è attualmente un punto su cui si concentreranno studi futuri per aumentare l'affidabilità e la robustezza del modello.

In risposta a questo problema il gruppo di ricerca sta valutando diverse alternative per verificare se il problema sia imputabile a dei limiti del simulatore. Allo stato attuale dello studio sono stati intrapresi contatti con lo staff di AspenTech per verificare alcune modifiche nel codice come già riportato nel caso dell'implementazione delle reazioni chimiche.

Inoltre, a causa di problemi con la licenza del software, le simulazioni sono state sospese per un periodo di tempo di circa 2 mesi di conseguenza i risultati per la colonna di stripping sono attualmente in fase di analisi.

2.3 Stima delle concentrazioni per la colonna di assorbimento con misure di temperatura

2.3.1 Introduzione

Ad oltre vent'anni dal Pollution Prevention Act, il problema delle emissioni in atmosfera di CO₂ rimane irrisolto. L'impiego di combustibili fossili per i trasporti e per la produzione di energia elettrica, genera un sempre crescente rilascio di CO₂ in atmosfera che, insieme alle altre emissioni antropiche di gas serra, contribuisce al conseguente peggioramento del fenomeno di surriscaldamento terrestre noto come effetto serra.

Il settore energetico è quello che maggiormente concorre alle emissioni di CO₂. Non potendo agire solamente sull'origine del problema (vale a dire l'impiego di fonti energetiche di origine carboniosa) il sequestro della CO₂ prodotta sembra essere una valida soluzione. Ad oggi, la cattura della CO₂ in uscita da impianti di potenza con l'utilizzo del processo di assorbimento mediante soluzione acquosa di ammine, è considerata la tecnologia di rimozione più matura. Dal momento che la normativa vigente non prevede la misurazione analitica della CO₂ emessa e gli strumenti di misura sono generalmente poco affidabili, la valutazione delle emissioni di CO₂ da impianti di potenza è effettuata sulla base di bilanci di materia a partire dalle portate di combustibile in ingresso e le efficienze di combustione e separazione. Sulla base di questa pratica, la realizzazione di un sistema di stima della concentrazione di CO₂ potrebbe dimostrarsi uno strumento ben più efficace di quelli ad oggi in uso per il monitoraggio delle emissioni. Infatti, un sistema di stima strutturato impiega un modello dell'unità anche semplificato e misure di temperatura a diverse altezze della colonna elaborate da un algoritmo integrato in tempo reale, al fine di rilevare le concentrazioni delle specie di interesse. Se la conoscenza del processo è buona e le misure di temperatura sono sufficientemente correlate alla concentrazione della CO₂, allora la realizzazione del sistema di stima si rivela una tecnica vantaggiosa per il monitoraggio delle emissioni dell'unità produttiva.

Sebbene il problema di stima delle concentrazioni nelle unità di assorbimento della CO₂ con ammine non sembra essere trattato in letteratura, esso si inquadra all'interno della classe più ampia della stima di concentrazione per sistemi di stima a stadi [17] e può essere associato per alcune analogie alla distillazione multicomponente, e per altre ai reattori tubolari. Al fine di chiarire le problematiche associate allo sviluppo dell'estimatore è sufficiente riportare che, per colonne multicomponente la metodologia di design della struttura del sistema di stima (scelta della posizione e del numero di sensori, scelta del numero degli stati da modellare nel modello ridotto e scelta degli stati da innovare) proposta da Frau et al. [18], e successivamente testata con esito positivo per colonne multicomponente industriali [19] si basa (i) sull'analisi dei gradienti di temperatura con contributo per componente e (ii) la deduzione che la misura di temperatura è per lo più una manifestazione del componente che contribuisce maggiormente al gradiente. Tale metodologia può essere estesa alla colonna di assorbimento della CO₂, se si considera che la temperatura è, in quest'unità, una manifestazione del calore sviluppato dalla reazione chimica della CO₂ in fase liquida. Nel prosieguo verrà trattato il problema della scelta degli stati innovati, del numero e della posizione dei sensori di temperatura presentando i primi risultati ottenuti, mentre quello della semplificazione del modello a principi primi da adoperare on-line dovrà ancora essere affrontato.

2.3.2 Il problema di stima per la colonna di assorbimento con reazione

Si consideri il sistema dinamico nella forma (2.46).

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, u), \mathbf{y} = [y_1, \dots, y_k]^T; \dim(\mathbf{x}) = NS \quad (2.46)$$

in cui \mathbf{x} è il vettore degli stati del sistema, \mathbf{y} il vettore delle misure, k il numero di sensori ed NS il numero degli stati. Senza entrare nei dettagli teorici, la condizione di osservabilità definisce l'abilità di determinare gli stati \mathbf{x} dalla misure \mathbf{y} [20] e dagli ingressi u .

Una condizione meno restrittiva è quella di detettabilità. Un sistema si dice detettabile se è parzialmente osservabile (cioè se da y e u è possibile determinare alcuni stati del sistema) e gli stati non osservabili hanno una dinamica stabile [21]. La condizione di detettabilità risulta particolarmente utile nel caso in cui l'indice di osservabilità (cioè il numero di misure e di loro derivazioni successive necessarie per determinare gli stati del sistema) diventa elevato. Infatti, elevati indici di osservabilità generano un sistema di stima mal-condizionato, sensibile al rumore e agli errori di modellazione [21]. In questi casi si preferisce limitare il numero di misure e di sue derivate e stimare solo gli stati la cui manifestazione può essere efficacemente osservata attraverso la misura, detettando gli altri stati attraverso il modello dinamico, anche ridotto, del processo. Questa tecnica è efficacemente impiegata nella realizzazione di sistema di stima per colonne di distillazione [19] in cui il numero di stati cresce col numero dei componenti e degli stadi e può essere applicata al problema di stima delle concentrazioni nell'assorbitore in cui l'elevato numero di stadi di equilibrio, la presenza di due fasi e più componenti concorrono ad aumentare la dimensionalità del sistema [22].

L'unità di assorbimento dell'impianto CCS è costituita da una colonna a riempimento in cui la corrente di gas ricca in CO_2 incontra in contro-corrente una fase acquosa di monoetanolamina. Un assorbimento di tipo fisico e una reazione chimica concorrono all'abbattimento di CO_2 . Il monitoraggio dei livelli di cattura attraverso misure di temperatura della fase liquida può essere effettuato se la concentrazione di interesse può essere osservata o, al più, detettata con la misura disponibile.

L'analisi del modello del processo permette di valutare quali stati del sistema possono essere osservati attraverso misure di semplice accessibilità, ossia le misure di temperatura della fase liquida. Fra le specie presenti nella fase liquida, la variazione della concentrazione di CO_2 ad opera per lo più della reazione chimica esotermica sembra avere una chiara manifestazione nella variazione della temperatura, come si può osservare dalle affinità qualitative dei profili di temperatura e concentrazione di CO_2 nella fase liquida riportate in Figura 2.10.

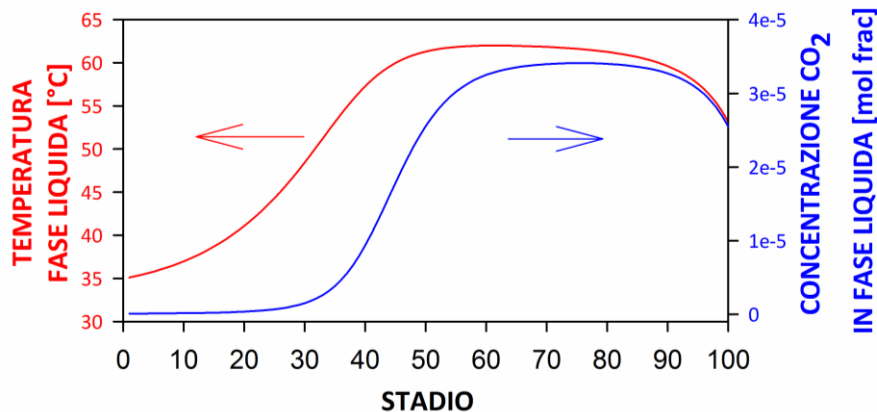


Figura 2.10: Profili di temperatura (linea rossa) e concentrazione di CO_2 (linea blu) nella fase liquida della colonna di assorbimento.

2.3.3 Stati innovati e condizione di detettabilità per la colonna di assorbimento con reazione

Trattando il problema di stima di composizioni con un approccio a singolo sensore [19] e alla luce delle osservazioni fatte, può essere ragionevole pensare di:

- (i) osservare la concentrazione di CO_2 nella fase liquida nel m -esimo stadio di separazione ($C_{CO_2}^m$),
- (ii) filtrare la temperatura del m -esimo stadio in fase liquida (T^m), a partire da una misura di temperatura dell' m -esimo stadio ($y=T^{L,m}$), e
- (iii) stimare gli altri stati con un modello matematico dinamico eventualmente semplificato, sapendo che le loro dinamiche temporali sono stabili.

Si consideri lo stadio m-esimo di cui è misurata la temperatura T^m . In questo stadio le equazioni differenziali degli stati $\mathbf{x}_t = [T^m, C_{CO_2}^m]^T$ che si intendono osservare sono:

$$\begin{aligned} \dot{T}^m &= f_{t,T^m}(x, u) = \\ &= \frac{L}{\varepsilon h_L S \rho_L^m} (T^m - T^{m-1}) - \frac{1}{\varepsilon h_L S \rho_L^m C_{p,L}} \cdot \left[h_{V/L} a_w (T^m - T^{G_m}) - \Delta H_R k_{o,CO_2} \exp\left(-\frac{E_{att}}{RT}\right) C_{CO_2} - \sum_{i=1}^{NC} H_{vap,i} N_i \right] \end{aligned} \quad (2.47a)$$

$$\begin{aligned} \dot{C}_{CO_2}^m &= f_{t,C_{CO_2}^m}(x, u) = \\ &= -\frac{u_L}{\varepsilon} (C_{CO_2}^m - C_{CO_2}^{m-1}) \pm \frac{a_w}{\rho_L^* \cdot \varepsilon} K_{0,CO_2} \exp\left(\frac{A_{CO_2}}{T}\right) \cdot [He_{CO_2} \alpha_{CO_2} (C_{CO_2} - C_{CO_2}^{eq})] + k_{0,CO_2} \exp\left(-\frac{E_{att}}{RT}\right) C_{CO_2} \end{aligned} \quad (2.47b)$$

che in notazione compatta possono essere scritte come:

$$\dot{\mathbf{x}}_t = \mathbf{f}_t(\mathbf{x}_t, \mathbf{x}_v, u), \dim(\mathbf{x}_t) = 2$$

mentre le (NS-2) dinamiche non osservate (o non-osservabili) degli stati \mathbf{x}_v sono genericamente riportate in forma vettoriale:

$$\dot{\mathbf{x}}_v = \mathbf{f}_v(\mathbf{x}_t, \mathbf{x}_v, u), \dim(\mathbf{x}_v) = NS - 2$$

Il vettore delle misure, di dimensioni pari ad 1 è dato da:

$$y = T^{L,m}$$

Lo studio preliminare per valutare la condizione di *detettabilità* per l'unità di assorbimento con reazione può essere effettuato a partire dalla mappa $\boldsymbol{\psi} = [T^{L,m}, \dot{T}^{L,m}]^T$, $\dim(\boldsymbol{\psi}) = (2 \times 1)$ dell'uscita e la matrice di detettabilità $\boldsymbol{\Phi} = \text{diag}(\partial \boldsymbol{\psi} / \partial \mathbf{x}_t)$, $\dim(\boldsymbol{\Phi}) = (2 \times 2)$. Se la matrice di detettabilità $\boldsymbol{\Phi}$ è invertibile, allora, gli stati \mathbf{x}_t sono detettabili attraverso la misura di temperatura $T^{L,m}$. La matrice di detettabilità se:

$$\text{abs}\left(\frac{\partial f_{t,T^m}}{\partial C_{CO_2}^m}\right) \approx \text{abs}\left(\frac{1}{h_L S \rho_L^m C_{p,L}} \Delta H_R k_{o,CO_2} \exp\left(-\frac{E_{att}}{RT}\right)\right) \geq \varepsilon_D \quad (2.48)$$

essendo ε_D un valore di soglia sufficientemente grande. Dalla condizione (2.42) (detta *condizione di detettabilità*) si può concludere che gli stati $\mathbf{x}_t = [T^m, C_{CO_2}^m]^T$ possono essere detettati attraverso la misura di temperatura $T^{L,m}$ se e solo se la reazione della CO_2 è sufficientemente esotermica.

2.3.4 Scelta della posizione del sensore

Si richiami l'equazione di bilancio termico nell'm-esimo stadio (2.47a). Allo stato stazionario, considerando trascurabili tutti i calori di evaporazione ad eccezione di quello dell' H_2O , può essere riscritta come:

$$\Delta T^m = +\alpha a_w h_{V/L} \Delta T^{L-V,m} - \alpha \Delta H_R k_{o,CO_2} \exp\left(-\frac{E_{att}}{RT^m}\right) C_{CO_2}^m - \alpha \Delta H_{vap} N_{H_2O}^m \quad (2.49)$$

$$\Delta T^m = T^m - T^{m-1}; \alpha = \frac{1}{LC_{p,L}}; \Delta T^{L-V,m} = (T^m - T^{V_m}) \quad (2.50)$$

Dalla (4) si osserva che il gradiente termico globale ΔT^m nello stadio m-esimo è dato dai contributi opportunamente pesati dati dovuti a:

- (i) la differenza di temperatura fra la fase liquida e la fase gassosa,
- (ii) il calore di reazione,
- (iii) il calore di evaporazione dell'acqua.

L'analisi dei gradienti globali in colonna riportati in Figura 2.11 e la conoscenza del processo permettono di affermare che:

- (i) l'effetto del raffreddamento dovuto al gradiente termico fra la fase gassosa e liquida, e del calore di evaporazione dell'acqua sono predominanti nella sezione di fondo assorbitore,
- (ii) l'effetto del riscaldamento dovuto al calore sviluppato della reazione è predominante nella regione compresa fra la testa colonna e il 45-esimo stadio circa,
- (iii) nella sezione compresa fra il 45-esimo e il 75-esimo stadio gli effetti termici si compensano.

Dall'analisi si evince che la condizione di dettabilità è verificata nella regione di testa colonna dove i gradienti termici presentano il picco massimo.

Questo suggerisce di posizionare il sensore di temperatura nella regione in cui i gradienti sono massimi in maniera da garantire la massima assimilazione di informazioni. L'informazione è iniettata quindi agli stati innovati, e deve essere trasferita attraverso le dinamiche non innovative allo stato di interesse (concentrazione di CO_2 in uscita nella fase gas). Quando il numero di stadi non innovati fra il sensore e l'effluente è elevato, la capacità di trasmettere accuratamente l'informazione diminuisce. Queste considerazioni suggeriscono di posizionare il sensore in uno stadio sensibile sufficientemente prossimo all'effluente di interesse, al fine di garantire il minore off-set fra concentrazione di CO_2 stimata e reale. Gli stadi candidati sono quelli compresi fra il 25 e 32 e le performance dovranno essere valutate attraverso simulazioni.

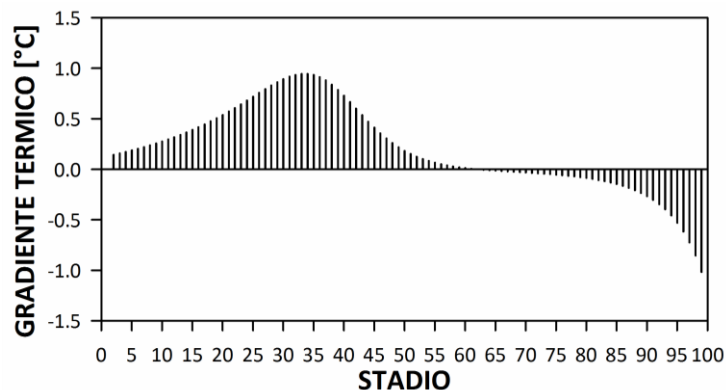


Figura 2.11: Gradienti di temperatura della fase liquida lungo la colonna di assorbimento.

L'inserimento di un secondo sensore, posizionato nello stadio a maggior gradiente termico, deve essere valutato considerando sia il costo associato alla sua installazione sia il beneficio in termini di aumento di velocità di convergenza della stima.

In conclusione, gli stadi candidati per il posizionamento del primo sensore sono quelli compresi fra il 25 e 32, un eventuale secondo sensore dovrebbe essere posizionato nello stadio 34 e le performance dovranno essere valutate attraverso simulazioni.

2.3.5 Il modello semplificato

Il design della struttura del sistema di stima si conclude con la scelta dei componenti e dei contributi termici da modellare nel modello semplificato da integrare in tempo reale. Essi devono essere scelti in modo tale che sia garantita una sufficiente ricostruzione del gradiente termico globale. Questa parte del design è tuttora in fase di studio.

2.3.6 L'algoritmo di stima

L'algoritmo di stima ha il compito di processare le misure di temperatura al fine di correggere la previsione della concentrazione da parte del modello matematico semplificato. La scelta dell'algoritmo è indipendente dal design della struttura del sistema di stima.

In questo lavoro è proposto l'impiego dell'estimatore geometrico GE con innovazione passiva [21] con meccanismo di innovazione di tipo proporzionale-integrale. Con il termine innovazione passiva si intende l'innovazione di alcuni (pochi) stati per ogni misura, sulla base della condizione di detettabilità definita nelle sezioni 2.3.2 e 2.3.3. In alternativa può essere impiegato il Filtro di Kalman semplificato [23]

Il GE con innovazione passiva è dato da (2.51a-c)

$$\hat{\mathbf{x}}_t = \hat{\mathbf{f}}_t(\hat{\mathbf{x}}_t, \hat{\mathbf{x}}_v, u) + \Phi^{-1}[\mathbf{K}_p(y - \hat{T}^m) + \hat{i}] \quad (2.51a)$$

$$\hat{i} = K_I(y - \hat{T}^m) \quad (2.51b)$$

$$\hat{\mathbf{x}}_v = \hat{\mathbf{f}}_v(\hat{\mathbf{x}}_t, \hat{\mathbf{x}}_v, u) \quad (2.51c)$$

essendo K_p e K_I i guadagni proporzionali e integrale dell'osservatore, da settare secondo le regole di Alvarez and Lopez, [24]:

$$\mathbf{K}_p = [(2\xi + 1)\omega, (2\xi + 1)\omega^2]^T, K_I = \omega^3, \xi = 1 - 3, \omega \approx 10 - 30\lambda_c$$

essendo ξ e ω il fattore di attenuazione e il tempo caratteristico del sistema di stima e λ_c il tempo caratteristico del processo. Le equazioni degli stati innovati (2.51a) sono espresse in forma estesa in (2.52):

$$\hat{T}^m = \hat{f}_{i,T^m}(\hat{\mathbf{x}}_t, \hat{\mathbf{x}}_v, u) + [(2\xi + 1)\omega(y - \hat{T}^m) + \hat{i}] \quad (2.52a)$$

$$\hat{C}_{CO_2}^m = \hat{f}_{i,CO_2^m}(\hat{\mathbf{x}}_t, \hat{\mathbf{x}}_v, u) + [(2\xi + 1)\omega^2(y - \hat{T}^m) + \hat{i}] \left/ \left[\frac{1}{h_L S \rho_L^m C_{p,L}} \Delta H_R k_{o,CO_2} \exp\left(-\frac{E_{att}}{R\hat{T}^m}\right) \right] \right. \quad (2.52b)$$

3 Conclusioni

La rimozione della CO_2 attraverso assorbimento con soluzioni amminiche rappresenta una soluzione concreta sia nella fase di design di nuovi impianti, sia quando realtà industriali esistenti devono essere modificate per soddisfare stringenti limiti normativi. Disporre di strumenti affidabili che consentano di analizzare il processo e ottimizzarlo risultano essenziali per la valutazione delle performance economiche dell'intera produzione.

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

Nella prima parte del presente studio si è quindi analizzata l'influenza di uno dei più comuni parametri di design, il numero di stadi, sulla modellazione dinamica del sistema assorbitore-stripper. Utilizzando come riferimento il profilo termico di un'unità modellata con 300 stadi, sono state valutate le differenze di

temperatura per diversi valori del parametro. E' stato scelto il numero di stadi corrispondente ad una differenza di temperatura con il profilo di riferimento inferiore al grado. Questo metodo di selezione del numero di stadi risulta nuovo e completamente differente dall'impostazione classica in cui la selezione viene fatta considerando esclusivamente le performances dell'unità espresse, ad esempio, come concentrazione della CO₂ nella corrente gassosa uscente dall'assorbitore. L'analisi della procedura proposta verrà presentata al "European Symposium on Computer Aided Process Engineering" (ESCAPE-24) che si terrà a Budapest dal 15 al 18 Giugno 2014.

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

Durante l'implementazione del modello, la contemporanea presenza di cinetiche di reazione e di reazioni di equilibrio ha generato particolari problemi di convergenza. Infatti anche usando la sezione dedicata all'implementazione delle reazioni presente nel software, il sistema continuava a non convergere. Dopo numerosi tentativi, grazie all'assistenza di AspenTech si è risolto il problema.

La soluzione adottata prevede che la relazione di equilibrio venga moltiplicata per una costante. Più è elevata tale costante minore è il discostamento dall'equilibrio.

Questa soluzione ricorda la forma di un controllore proporzionale dove il rapporto tra detta costante e quella di equilibrio rappresenta il guadagno, la produttoria delle concentrazioni è la variabile di processo e la costante di equilibrio il set-point.

Nonostante ciò i profili ricavati con ACM differiscono da quelli ricavati in stato stazionario con Aspen Plus e, per questo motivo, attualmente il gruppo di ricerca si sta occupando di verificare le cause di tale differenza e conferire al modello una maggiore robustezza in modo che ACM possa integrarlo commettendo il minimo errore numerico possibile. Una modifica da sviluppare nel prossimo futuro può essere quella di inserire nel modello il bilancio sul solido, non tanto per il calcolo dello scambio con l'esterno [25], quanto perché il riempimento, avendo un'elevata capacità termica ($m \cdot C_p$), funge da moderatore termico stabilizzando le variazioni, soprattutto nella simulazione dinamica.

Il nuovo metodo di selezione del numero di stadi, capace di modellare con maggiore accuratezza il profilo termico nelle apparecchiature, costituisce una solida base su cui effettuare il design di un sistema di stima delle composizioni da misure di temperatura nell'unità di assorbimento con ammine, avente lo scopo di inferire la concentrazione di CO₂ in uscita dall'unità. Il sistema di stima permette così di monitorare le performance dell'unità. L'innovativa metodologia di design della struttura del sistema di stima proposta si basa sull'analisi (i) delle condizioni di dettabilità e (ii) dei diversi contributi termici al gradiente di temperatura globale. Gli stadi candidati al prelievo delle misure di temperatura sono quelli compresi fra il 25 e il 32, mentre gli stati candidati all'innovazioni nello stadio della misura sono la temperatura e la concentrazione della CO₂ in fase liquida. Il gruppo di ricerca si sta attualmente occupando della realizzazione del modello ridotto che, integrato online insieme all'algoritmo, sarà in grado di "guidare" il sistema di stima. Le performance dovranno essere valutate attraverso simulazioni.

4 Appendice

4.1 Modello in ACM

Model Absorber

```

dz      as      length      (0.2, fixed);

//===== DOMAIN DEFINITION =====
      Ax      as LengthDomain
(DiscretizationMethod:"CFD2",HighestOrderDerivative: 1, Length: 20.0,
NumSections:1, SpacingPreference:dz);
      AxR     as LengthDomain
(DiscretizationMethod:"CFD2",HighestOrderDerivative: 1, Length: 20.0,
NumSections:1, SpacingPreference:dz);
//=====
//          -- PORTS --
//=====
Gas_in      as input  MaterialPort;
Sol_in      as input  MaterialPort;
Gas_out     as output MaterialPort;
Sol_out     as output MaterialPort;

Top         as input  ControlPort;
Bott       as input  ControlPort;
//=====
//          -- DISTRIBUTIONS --
//=====

Ln          as      Distribution1D(XDomain is AxR)    of RealVariable ;
Vn          as      Distribution1D(XDomain is Ax)     of RealVariable ;

L           as      Distribution1D(XDomain is AxR)    of flow_mol ;
V           as      Distribution1D(XDomain is Ax)     of flow_mol ;

X(ComponentList) as      Distribution1D(XDomain is AxR)    of
Molefraction;
Y(ComponentList) as      Distribution1D(XDomain is Ax)     of
Molefraction;

RL          as      Distribution1D(XDomain is AxR)    of dens_mass
(Rateinitial);
RV          as      Distribution1D(XDomain is Ax)     of dens_mass
(Rateinitial);

RHOMl      as      Distribution1D(XDomain is AxR)    of dens_mass
(Rateinitial);
RHOMv      as      Distribution1D(XDomain is Ax)     of dens_mass
(Rateinitial);

TL          as      Distribution1D(XDomain is AxR)    of Temperature;
TV          as      Distribution1D(XDomain is Ax)     of Temperature;

Ol          as      Distribution1D(XDomain is AxR)    of Temperature;

```

```

Ov          as          Distribution1D(XDomain is Ax)      of Temperature;
//=====
//
//          -- STRING SETS --
//=====
=
PDEL        AS          StringSet(["CO2","MEA","MEACOO-","HCO3-","H2O","OH-
","H3O+","CO3--","MEA+"]); // Components in Liquid PDE
PDEv AS StringSet(["CO2","H2O","MEA","O2","AR"]); // Components
in Vapour PDE (Numercal Error relieve in N2)
EI AS StringSet(ComponentList-["CO2","H2O","MEA"]); // Insieme di
Elettoliti ed Inerti
IR AS StringSet(["AR","O2","N2"]); // Inerti
CHM AS StringSet(["CO2","H2O","MEA"]);
//=====
//          -- DISTRIBUTIONS AND PARAMETERS DECLARATION --
//=====
D          as          Length          (8.1, fixed,
description : "Colum diameter" );
Delp      as          Pressure;
F          as          INPUT,OUTPUT flow_mol;
EqiEqn    as          IntegerSet([1:3]);
Rxn       as          IntegerSet([1:2]);
Reac      as          IntegerSet([1:5]);

Activ(ComponentList)
([0:AxR.EndNode]) as Act_coeff_liq;
AW([0:Ax.EndNode]) as notype(100.0);
ASW       as          PackSpecArea (105.0, fixed);
ConcProd(EqiEqn) ([0:Ax.EndNode]) as RealVariable;
Cpl([0:AxR.EndNode]) as Cp_mol_liq;
Cpv([0:Ax.EndNode]) as Cp_mol_vap;
CL(ComponentList)
([0:Ax.EndNode]),
CV(ComponentList)
([0:Ax.EndNode]) as Conc_mole;
D_liq(ComponentList)
([0:AxR.EndNode]) as Diffus_liq;
D_vap(ComponentList)
([0:Ax.EndNode]) as Diffus_vap;
dp        as          length (0.050,
description : "Size of packing", fixed);
dhR       as          DeltH (82000,
description : "[kJ/kmol]", fixed);
dhV(ComponentList) ([0:Ax.EndNode]) as DeltH (description :
"[kJ/kmol]");
fug(ComponentList)
([0:Ax.EndNode]) as Fuga_vap;
E(ComponentList) ([0:Ax.EndNode]) as RealVariable;
gr        as          RealParameter (9.81,
description : "Gravity acceleration");
He([0:AxR.EndNode]) as RealVariable;
hL([0:AxR.EndNode]) as HUP;
hV([0:AxR.EndNode]) as HUP;
hsl(ComponentList)
([0:Ax.EndNode]),
hsv(ComponentList)

```

```

([0:Ax.EndNode])          as          RealVariable;
hs([0:Ax.EndNode])        as          RealVariable;
hsltot([0:Ax.EndNode]),
hsvtot([0:Ax.EndNode])    as          RealVariable;
K(CHM)
([0:Ax.EndNode])          as          RealVariable;

kc(Rxn,[0:Ax.EndNode]),kov([0:Ax.EndNode]),
Keq(Reac,[0:Ax.EndNode]),A([0:Ax.EndNode]),
B([0:Ax.EndNode])          as          RealVariable;

K5                          as          RealParameter (5.23,
description : "size of packing above 15 mm, for size below -> 2.00");
kL(ComponentList)
([0:Ax.EndNode]),
kV(ComponentList)
([0:Ax.EndNode])          as          notype;
Iq([0:Ax.EndNode])        as          Flow_vol;
Le_l(Componentlist)
([0:Ax.EndNode]) ,
Le_v(ComponentList)
([0:Ax.EndNode])          as          RealVariable;
Load                        as          RealVariable;
LRif                        as          Flow_mol(24.0,fixed);
Lw([0:Ax.EndNode]) ,
Vw([0:Ax.EndNode])        as          flux_mass;
MRL                         as          molweight(25.0,fixed);
MRV                         as          molweight(28.0,fixed);
Ni(ComponentList)
([0:Ax.EndNode])          as          Fluxhr;
Nl(ComponentList)
(0+Ax.Interior+Ax.EndNode) as          RealVariable;
Nv(ComponentList)
(0+Ax.Interior+Ax.EndNode) as          RealVariable;
P([0:Ax.EndNode])          as          Pressure;
Pi(ComponentList)
([0:Ax.EndNode])          as          Pressure;
pig                          as          RealParameter (3.14159,
description : "pi greco");
PM(ComponentList)          as          Molweight;
PML([0:Ax.EndNode])        as          Molweight(24.0);
PMV([0:Ax.EndNode])        as          Molweight(28.0);
Pp(ComponentList)
([0:Ax.EndNode])          as          Pressure;
Ps(ComponentList)
([0:Ax.EndNode])          as          Pressure;
Rate(Reac,[0:Ax.EndNode]) as          RealVariable;
Ri(ComponentList)
([0:Ax.EndNode])          as          Reachr;
Rd(Rxn,[0:Ax.EndNode]) ,
Rin(Rxn,[0:Ax.EndNode])    as          Reachr;
Rgas                        as          RealParameter (0.08314,
description : "Gas Constant [bar m3 /kmol K]");
Re([0:Ax.EndNode]) ,
Fr([0:Ax.EndNode]) ,

```



```

We ([0:Ax.EndNode])      as      Adim;
RH01 ([0:AxR.EndNode])  as      dens_mol;
RH0v ([0:Ax.EndNode])   as      dens_mol;
S                         as      Area(51.0);
Sigc                      as      Surf_tens (0.061,
description: "Ceramic",fixed);
surfL ([0:AxR.EndNode]) as      Surf_tens;
T_cond_l ([0:AxR.EndNode]) as      Cond_liq;
T_cond_v ([0:Ax.EndNode]) as      Cond_vap;
TRif                      as      Temperature (35.0,fixed);
Vq ([0:Ax.EndNode])     as      Flow_vol;
visL ([0:AxR.EndNode])  as      Visc_liq(1.2);
visV ([0:Ax.EndNode])   as      Visc_vap(0.018);
VRif                     as      Flow_mol(3.0,fixed);
ep                       as      RealParameter(0.72);
xi(ComponentList)
(0+Ax.Interior+Ax.EndNode) as      Conc_mole;

```

```

//=====
//                               -- Procedure --
//=====

```

```

// INITAIL VALUE
TL : 35; TV : 35; P : 1;
X(["AR","O2","N2"]):      0.0          ; X("MEA")      :      0.0          ;
X("H2O") :      0.8866785          ; X("CO2")      :      9.99584E-
08          ; X("HCO3-") :      0.000496209          ;
X("MEA+") :      0.0364022          ; X("H3O+") :      7.51E-
12          ; X("OH-") :      2.08223E-06          ; X("MEACOO-") :
0.0346857          ; X("CO3--") :      0.00060911          ;

Y("AR") :      0.0084; Y("MEA") :      0.0378          ; Y("H2O") :
0.0752          ; Y("CO2") :      0.1406          ; Y("O2") :      0.0378          ;
Y("N2") :      0.738          ; Y(["H3O+","OH-","MEACOO-","CO3--","HCO3-
","MEA+"]) :      0.00E+00          ;

```

```

Xi(ComponentList):X(ComponentList); Pi("CO2"):0.05; Pi("H2O"):0.1;
Pi("MEA"):1.0e-4;
L : 25.0; V : 3.0;
Re: 84; Fr: 1.E-3; We: 1.E-2;

```

```

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

```

```

For i in [0:AxR.EndNode] do
// input units (°C,bar,Kmol/Kmol)
Call (D_liq(componentlist)(i)) = pDiffus_Liq (TL(i), P(i),
x(componentlist)(i)); // Liquid diffusion coefficients
[cm2/s]=10E-4 m2/s
Call (Activ(componentlist)(i)) = pAct_Coeff_Liq (TL(i), P(i),
x(componentlist)(i)); // Activity coefficients
Call (visL(i)) = pVisc_Liq (TL(i), P(i),
x(componentlist)(i)); // Liquid Viscosity 0.001Cp = > kg/m s
Call (surfL(i)) = pSurf_Tens (TL(i), P(i),
x(componentlist)(i)); // Liquid surface tension [N/m]
Call (RH01(i)) = pDens_Mol_Liq (TL(i), P(i),
x(componentlist)(i)); // Liquid Molar Density [Kmol/m3]

```

```

Call (RHOML(i)) = pDens_Mass_Liq (TL(i), P(i),
x(componentlist)(i)); // Liquid Mass Density [Kg/m3]
Call (Cpl(i)) = pCp_Mol_Liq (TL(i), P(i),
x(componentlist)(i)); // Heat Capacity (liquid) [kJ/kmol/K]
Call (T_cond_l(i)) = pCond_Liq (TL(i), P(i),
x(ComponentList)(i)); //Liquid phase thermal conductivity
(kW/m/K)
Call (Ps(ComponentList)(i)) = pVap_Pressures (TL(i));
He(i)=EXP(159.1996745-8477.711000/(TL(i)+273.15)-
21.95743000*LOGE((TL(i)+273.15))+5.78074800E-3*(TL(i)+273.15));
EndFor

```

```

For i in [0:Ax.EndNode] do
// input units (°C,bar,Kmol/Kmol)

```

```

Call (D_vap(componentlist)(i)) = pDiffus_Vap (TV(i), P(i),
y(componentlist)(i)); // Vapor diffusion coefficients
[cm2/s]=10E-4 m2/s
Call (fug(componentlist)(i)) = pFuga_Vap (TV(i), P(i),
y(ComponentList)(i)); // Fugacity coefficients
Call (visV(i)) = pVisc_Vap (TV(i), P(i),
y(componentlist)(i)); // Vapor Viscosity 0.001Cp = > kg/m s
Call (RHOV(i)) = pDens_Mol_Vap (TV(i), P(i),
y(componentlist)(i)); // Vapor Molar Density [Kmol/m3]
Call (RHOMV(i)) = pDens_Mass_Vap (TV(i), P(i),
y(componentlist)(i)); // Vapor Mass Density [Kg/m3]
Call (Cpv(i)) = pCp_Mol_vap (TV(i), P(i),
y(componentlist)(i)); // Heat Capacity (vapor) [kJ/kmol/K]
Call (T_cond_v(i)) = pCond_Vap (TV(i), P(i),
y(ComponentList)(i)); //Vapor phase thermal conductivity
(kW/m/K)
EndFor

```

```

For i in [0:Ax.EndNode] do
CL(ComponentList)(i)=X(ComponentList)(i)*RHOL(i);
EndFor

```

```

//=====
// -- Equilibrium and Kinetics --
//=====
Kt as realparameter(1.0E5);

```

```

// EQUILIBRIUM COSTANTS
For i in [0+AxR.interior] do;
// CO2 + H2O + MEA <-> MEACOO- + H3O+
Keq(1,i)=6.0E-9*EXP(2856.0/(TL(i)+273.15));
// CO2 + OH- <-> HCO3-
Keq(2,i)=0.084 *EXP(6177.0/(TL(i)+273.15));
// 2 H2O <-> H3O+ + OH-
Keq(3,i)=EXP(132.89888-13445.9/(TL(i)+273.15)-
22.477301*LOGE(TL(i)+273.15));
// MEA+ + H2O <-> MEA + H3O+
Keq(4,i)=EXP(-3.038325-7008.3569/(TL(i)+273.15)-
0.003135*(TL(i)+273.15));
// HCO3- + H2O <-> CO3-- + H3O+

```

```

Keq(5,i)=EXP(216.050446-12431.7/(TL(i)+273.15)-
35.481899*LOGE(TL(i)+273.15));
EndFor

For i in [0+AxR.interior] do;
ConcProd(1,i)=X("H3O+") (i) *X("OH-") (i) / (X("H2O") (i) *X("H2O") (i));
ConcProd(2,i)=X("MEA") (i) *X("H3O+") (i) / (X("MEA+") (i) *X("H2O") (i));
ConcProd(3,i)=X("CO3--") (i) *X("H3O+") (i) / (X("HCO3-") (i) *X("H2O") (i));
EndFor

// KINETICS
For i in [0+AxR.interior] do;

kc(1,i)=4.32E6 *EXP(-
1797.1/(1.987*(TRif+273.15))) *EXP(1797.1/(1.987*(TRif+273.15))) * (1.0-
1.0/Ol(i));
kc(2,i)=4.32E13*EXP(-
13249./(1.987*(TRif+273.15))) *EXP(13249./(1.987*(TRif+273.15))) * (1.0-
1.0/Ol(i));

Rd(1,i)=kc(1,i) *CL("CO2") (i) *CL("MEA") (i);
Rd(2,i)=kc(2,i) *CL("CO2") (i) *CL("OH-") (i);

Rin(1,i)=(kc(1,i)/Keq(1,i)) *CL("MEACOO-") (i) *CL("H3O+") (i);
Rin(2,i)=(kc(2,i)/Keq(2,i)) *CL("HCO3-") (i);

For j in Rxn do
rate(j,i)=Rd(j,i)-Rin(j,i);
EndFor

For j in EqiEqn do
rate(j+2,i) = Kt * (Keq(j+2,i) - concProd(j,i))/Keq(j+2,i);
EndFor

Ri("CO2") (i) = -S*dz*(rate(1,i)+rate(2,i));
Ri("H2O") (i) = -S*dz*(rate(1,i));
Ri("MEA") (i) = -S*dz*(rate(1,i));
Ri("MEACOO-") (i)= S*dz*(rate(1,i));
Ri("HCO3-") (i) = S*dz*(rate(2,i));
Ri("OH-") (i) = S*dz*(rate(3,i));
Ri("H3O+") (i) = S*dz*(rate(4,i));
Ri("MEA+") (i) = -S*dz*Kt*(X("MEACOO-") (i)+X("HCO3-") (i)+2*X("CO3--")
(i)+X("OH-") (i)-X("MEA+") (i)-X("H3O+") (i));
Ri("CO3--") (i) = S*dz*(rate(5,i));
Ri(IR) (i)=0;

EndFor

//=====
// -- Parameters --
//=====
S=pig*D^2/4; // Cross Sectional Area

DelP=abs(P(0)-P(Ax.EndNode))/100;

For i in [Ax.Interior] do

```

```

P(i)=P(i-1)-DelP;
EndFor

//Molweight calculation

For i in [0:Ax.EndNode] do
PML(i)=(MAX(SIGMA(foreach(J in ComponentList) PM(j)*X(j)))+
MIN(SIGMA(foreach(J in ComponentList) PM(j)*X(j))))/200; //
Media Aritmetica
PMV(i)=SIGMA((PM(ComponentList)*Y(ComponentList)(i)));
EndFor

Load=(X("CO2")(0)+X("HCO3-")(0)+X("CO3--")(0)+X("MEACOO-")(0))/
(X("MEA")(0)+X("MEA+")(0)+X("MEACOO-")(0));

Lw : 11.5; Vw : 1.6;
For i in [0:Ax.EndNode] do
Lw(i)=L(i)*PML(i)/S; // [kg/m2 s]
Vw(i)=V(i)*PMV(i)/S;
EndFor

For i in [0+Ax.Interior+Ax.EndNode] do

Re(i)=Lw(i)/ASW/(1.E-3*visL(i));
Fr(i)=Lw(i)^2.0*ASW/(RHOMl(i)^2.0)/gr;
We(i)=Lw(i)^2.0/ASW/RHOMl(i)/surfL(i);

AW(i)=ASW*(1.0-EXP(-1.45*(Sigc/surfL(i))^0.75*Re(i)^0.1*Fr(i)^(-
0.05)*We(i)^0.2));

kL(ComponentList)(i)*(RHOMl(i)/(1.E-
3*visL(i)*gr))^(1/3)=0.0051*(Lw(i)/(AW(i)*1.E-3*visL(i)))^(2.0/3.0)
*(1.E-
3*visL(i)/(RHOMl(i)*1.E-4*D_liq(ComponentList)(i)))^(-0.5)*(ASW*dp)^0.4;

kV(CHM)(i)*Rgas*(TV(i)+273.15)/(ASW*1.E-
4*D_vap(CHM)(i))=K5*(Vw(i)/(ASW*1.E-3*visV(i)))^0.7*
(1.E-
3*visV(i)/(RHOMV(i)*1.E-4*D_vap(CHM)(i)))^(0.333)*(ASW*dp)^(-2.0);

EndFor

//=====
// -- Global Transfer Coefficients & Fluxes --
//=====
Pp (EI-IR) ([0:Ax.EndNode]): 1e-29, fixed;
Ni("CO2") : 14; Ni("H2O") : 3.5; Ni("MEA") : -0.0015;
For i in [0:Ax.EndNode] do;
Pp (CHM+IR) (i)=P(i)*Y(CHM+IR)(i)*fug(CHM+IR)(i);

// INTERFACIAL COMPOSITION METHOD
Pi(["H2O","MEA"])(i) =Ps(["H2O","MEA"])(i)*Xi(["H2O","MEA"])(i)
*Activ(["H2O","MEA"])(i);
Pi("CO2")(i) =He(i) *Xi("CO2")(i)
*Activ("CO2")(i) ;

```

```

// ENHANCEMENT FACTOR
A(i)=4.32E6 *EXP(-1797.1/(1.987*(TL(i)+273.15)));//4.3E13*EXP(-
6668.0/(TL(i)+273.15));
B(i)=4.32E13*EXP(-13249/(1.987*(TL(i)+273.15))) //4.4E11*EXP(-
5400.0/(TL(i)+273.15));

kov(i)=(A(i)*CL("OH-")(i)+B(i)*CL("MEA")(i));

E("CO2")(i)=sqrt((1.E-
4*D_liq("CO2")(i)*kov(i)*RH01(i)*X("MEA")(i)))/kL("CO2")(i);
E("H2O")(i)=1.0;//sqrt((1.E-
4*D_liq("H2O")(i)*kov(i)*RH01(i)*X("MEA")(i)))/kL("H2O")(i);
E("MEA")(i)=1.0;
E(ComponentList-CHM)(i)=1.0;

Nl(CHM)(i)=E(CHM)(i)*kL(CHM)(i)*RH01(i)*(Xi(CHM)(i)-X(CHM)(i));
Nv(CHM)(i)=kV(CHM)(i)*(Pp(CHM)(i)-Pi(CHM)(i));

Nl(ComponentList-CHM)(i)=E(ComponentList-CHM)(i)*kL(ComponentList-
CHM)(i)*RH01(i)*
(Xi(ComponentList-CHM)(i)-
X(ComponentList-CHM)(i));
Nv(ComponentList-CHM)(i)=0;

Nl(ComponentList)(i)=Nv(Componentlist)(i);
Ni(CHM)(i)=AW(i)*S*dz*(Nv(CHM)(i));

EndFor

Ni(EI)([0:Ax.EndNode]) : 0.0, fixed;

//=====
// Heat Transfer Coefficient
//=====

For i in [0+Ax.Interior+Ax.EndNode] do

Le_l(ComponentList-IR,i)=1.0E-3*T_cond_l(i)/(RH01(i)*Cpl(i)*1.0E-
4*D_liq(componentlist-IR)(i));
Le_l(IR)(i)=0.0;
Le_v(ComponentList-EI,i)=1.0E-3*T_cond_v(i)/(RH0v(i)*Cpv(i)*1.0E-
4*D_vap(componentlist-EI)(i));
Le_v(EI)(i)=0.0;

hsl(ComponentList-IR,i)=kL(ComponentList-
IR,i)*(RH01(i)*Cpl(i)*(Le_l(ComponentList-IR,i))^(2/3)); // su
ming pamelaa ooi
hsv(CHM)(i)=(kV(CHM)(i)*Rgas*(Tv(i)+273.15))*(RH0v(i)*Cpv(i)*(Le_v(CHM)(
i))^(2/3)); // [=] di kg

hsltot(i)=sigma(hsl(ComponentList-IR,i)*x(ComponentList-IR,i));
hsvtot(i)=sigma(hsv(CHM)(i)*y(CHM)(i));

hs(i)=(1.0/(1.0/hsltot(i)+1.0/hsvtot(i))); //kJ/hr m2 K

```

```
dhV("H2O") (i)=40655*((1.0-TL(i)/374.15)/(1.0-100.0/374.15))^(0.3106);
dhV("MEA") (i)=54835.8*((1.0-TL(i)/340.85)/(1.0-126.67/340.85))^(0.3288-
0.0857*(1.0-TL(i)/340.85));
```

```
EndFor
```

```
//=====
//                                     -- Liquid Holdup (Billet&Sc.) --
//=====
```

```
For i in [0+Ax.Interior+Ax.EndNode] do
hL(i)=(12.0*0.001*visL(i)*((L(i)*PML(i)/RHOMl(i)/S)*asw^2/(gr*RHOMl(i)))
)^(1/3)*(aw(i)/asw)^(2/3);
hV(i)=(1.0-hL(i));
EndFor
```

```
//=====
//                                     -- BC --
//=====
```

```
RL(AxR.EndNode)=RHOML(AxR.EndNode)/LRif/MRL;
RV(0)=RHOMV(0)/VRif/MRV;
```

```
L(AxR.EndNode)          =      84309.3/3600      ; Ln(AxR.EndNode)          =
84309.3/3600/Lrif ;
V(0)                    =      10796.49/3600    ; Vn(0)                    =
10796.49/3600/Vrif ;
```

```
P(Ax.EndNode)          =      1.0 ;
P(0)                   =      1.1 ;
```

```
TL(AxR.EndNode)        =      35.0; Ol(AxR.EndNode)        =      1.0 ;
TV(0)                  =      35.0; Ov(0)                  =      1.0 ;
```

```
X("H2O") (AxR.EndNode) :      0.8866785      ,fixed; X("CO2") (AxR.EndNode) :
9.99584E-8      ,fixed;
X("MEA") (AxR.EndNode) :      0.0411260      ,fixed; X("AR") (AxR.EndNode) :
0.0      ,fixed;
X("O2") (AxR.EndNode) :      0.0      ,fixed; X("N2") (AxR.EndNode) :
0.0      ,fixed;
X("MEACOO-") (AxR.EndNode) :      0.0346857,fixed; X("HCO3-") (AxR.EndNode) :4.96209E-4,fixed;
X("CO3--") (AxR.EndNode) : 6.09110E-4      ,fixed; X("MEA+") (AxR.EndNode) :
0.0364022      ,fixed;
X("H3O+") (AxR.EndNode) :7.5066E-12      ,fixed; X("OH-") (AxR.EndNode) :
2.08223E-6      ,fixed;
```

```
Y("H2O") (0) : 0.0674884,fixed; Y("CO2") (0) : 0.1417724 ,fixed;
Y("MEA") (0) : 0.0      ,fixed; Y("AR") (0) : 8.47004E-3,fixed;
Y("O2") (0) : 0.0381152,fixed; Y("N2") (0) : 0.7441539 ,fixed;
Y("MEA+") (0) : 0.0      ,fixed; Y("H3O+") (0) : 0.0      ,fixed;
Y("OH-") (0) : 0.0      ,fixed; Y("MEACOO-") (0) : 0.0      ,fixed;
Y("HCO3-") (0) : 0.0      ,fixed; Y("CO3--") (0) : 0.0      ,fixed;
```

```
//=====
//                                     -- PDE --
//=====

// Liquid Phase

For i in [0+AxR.Interior] do
RL(i)=RHOML(i)/LRif/MRL;

Global_Balance:
$RL(i)=(PML(i)*Ln(i).ddx)+SIGMA(Ni(ComponentList)(i)*PM(ComponentList))
/(LRif*dz)/(MRL*S*ep*hL(i));

Component_Balance:
$X(PDEL)(i)=(Lrif*(Ln(i)*X(PDEL)(i).ddx+X(PDEL)(i)*Ln(i).ddx)
+Ni(PDEL)(i)/(dz)+ep*hL(i)*Ri(PDEL)(i)/(dz))/(S*ep*hL(i)*RHOL(i));
L(i)=Ln(i)*LRif;

Energy_Balance:
$Ol(i)=(Ln(i)*Ol(i).ddx+Ol(i)*Ln(i).ddx)*LRif*Cpl(i)
+dhR*(Ni("CO2")(i))/(TRif*dz)
+SIGMA(foreach(j in ["H2O","MEA"])
dhV(j,i)*Ni(j,i))/(TRif*dz)
-hs(i)*AW(i)*(Ol(i)-
Ov(i)))/(S*ep*hL(i)*RHOL(i)*Cpl(i));
TL(i)=Ol(i)*TRif;

EndFor

X(IR)(0+AxR.Interior): 0.0, fixed;

// Vapour Phase

For i in [Ax.Interior+Ax.EndNode] do

RV(i)=RHOMV(i)/VRif/MRV;

Global_Balance:
$RV(i) = ((-PMV(I)*Vn(i).ddx-
Vn(i)*SIGMA(PM(ComponentList)*Y(ComponentList)(i).ddx))
-
SIGMA(Ni(ComponentList)(i)*PM(ComponentList))/(VRif*dz))/(MRV*S*ep*hV(i)
);

Component_Balance:$Y(PDEv)(i)=(-
(VRif*(Vn(i)*Y(PDEv)(i).ddx+Y(PDEv)(i)*Vn(i).ddx))-
Ni(PDEv)(i)/(dz))/(S*ep*hV(i)*RHOV(i));

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

V(i)=Vn(i)*VRif;

Energy_Balance:
$Ov(i)=(-
(Vn(i)*Ov(i).ddx+Ov(i)*Vn(i).ddx)*Vrif*Cpv(i)
-
SIGMA(foreach(j in ["H2O","MEA"]) dhV(j,i)*Ni(j,i))/(dz*Trif)

```

```
+hs(i)*AW(i)*(Ol(i)-Ov(i)))/(S*ep*hV(i)*RHOv(i)*Cpv(i));  
TV(i)=Ov(i)*TRif;  
EndFor
```

```
Y(EI-IR)(Ax.Interior+Ax.Endnode) : 0.0, fixed;
```

```
//=====   
// -- IC --   
//=====
```

```
/*  
Le condizioni iniziali sono state inserite punto per punto per ogni  
variabile, ed è possibile visualizzarle all'interno del file. Nel codice  
sorgente, inserito nel presente documento, sono state omesse per  
questioni di spazio.  
*/
```

```
End
```


5 Riferimenti bibliografici

- [1] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried e R. Srivastava, «Advances in CO₂ capture technology- The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program,» *Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, pp. 9-20, 2008.
- [2] S. M. N. S. Nestor Rodriguez, «Optimization of post-combustion CO₂ process using DEA_MDEA mixtures,» *Chemical Engineering Research and Design*, pp. 1763-1773, 2011.
- [3] U. Desideri e A. Paolucci, «Performance modelling of a carbon dioxide removal system for power plants,» *Energy Conversion & Management*, vol. 40, pp. 1899-1915, 1999.
- [4] H. M. Kvamsdal e G. T. Rochelle, «Effects of the temperature bulge in CO₂ absorption from flue gas by aqueous monoethanolamine,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, n. 3, pp. 867-875, 2008.
- [5] R. Baratti e G. Mistretta, «Analisi e modellazione dinamica di impianti di cattura postcombustione,» ENEA-Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile, 2012.
- [6] M. Hilliard, «Predictive Thermodynamic Model for an Aqueous Blend of Potassium Carbonate, Piperazine and Monoethanolamine for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas,» Austin, Texas, 2008.
- [7] C. F. Alie, «CO₂ Capture With MEA: Integrating the Absorption Process and Steam Cycle of an Existing Coal-Fired Power Plant,» Ontario, Canada, 2004.
- [8] A. Kothandaraman, «Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study,» 2010.
- [9] R. E. Dugas, «Pilot Plant Study of Carbon Dioxide Capture by Aqueous Monoethanolamine,» Austin, Texas, 2006.
- [10] C. Chen, H. Britt, J. Boston e L. Evans, «Extension and application of the pitzer equation for vapor-liquid equilibrium of aqueous electrolyte systems with molecular solutes,» *AIChE Journal*, vol. 25, n. 5, pp. 820-831, 1979.
- [11] C. Chen, H. Britt, J. Boston e L. Evans, «Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems,» *AIChE Journal*, vol. 28, n. 4, pp. 588-596, 1982.
- [12] D. M. Austgen, «A model of vapor-liquid equilibria for acid gas-alkanolamine-water systems,» Austin, Texas, 1989.
- [13] P. O. Su Ming, «Development and Demonstration of a New Non-Equilibrium Rate-Based Process Model for the Hot Potassium Carbonate Process,» 2008.
- [14] K. T. H. O. Y. Onda, «Mass Transfer Coefficients between Gas and Liquid Phases in Packed Columns,» *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 1, n. 1, p. 56-62, 1968.
- [15] N. Harun, T. Nittaya, P. Douglas, E. Croiset e L. A. Ricardez-Sandoval, «Dynamic simulation of MEA absorption process for CO₂ capture from power plants,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 10, pp. 295-309, 2012.
- [16] R. Billet e M. Schultes, «Prediction of mass transfer columns with dumped and arranged packings - Updated Summary of the Calculation Method of Billet and Schultes,» *Trans IChemE*, vol. 77, pp. 498-504, 1999.
- [17] C. Fernandez, J. Alvarez, R. Baratti e A. Frau, «Estimation structure design for staged systems,» *Journal of process control*, vol. 22, pp. 2038-2056, 2012.
- [18] A. Frau, R. Baratti e J. Alvarez, «Measurement structure design for multicomponent distillation column with specific estimation objective,» in *9th Symposium on Dynamics and Control Process Systems*, Leuven, Belgium, 2010.
- [19] M. Porru, J. Alvarez e R. Baratti, «Composition Estimator Design for Industrial Multicomponent Distillation Column,» in *Chemical Engineering Transaction*, 2013.

- [20] A. Gelb, Applied optimal estimation, MIT Press, 1974.
- [21] J. Alvarez, «Nonlinear state estimation with robust convergence,» *Journal of Process Control*, vol. 10, pp. 59-71, 2000.
- [22] S. Tronci, F. Bezzo, M. Barolo and R. Baratti, “Geometric observer for a distillation column: development and experimental testing,» *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 44, pp. 9884-9893, 2005.
- [23] J. Alvarez e C. Fernandez, «Geometric estimation of nonlinear process system,» *Journal of process control*, vol. 19, pp. 247-260, 2009.
- [24] J. Alvarez e T. Lopez, «Robust dynamic state estimation of nonlinear plants,» *AIChE Journal*, vol. 45, n. 1, pp. 107-123, 1999.
- [25] S. Posch e M. Haider, «Dynamic modeling of CO₂ absorption from coal-fired power plants into a aqueous monoethanolamine solution,» *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 91, pp. 977-987, 2013.

6 Abbreviazioni ed acronimi

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

7 Nomenclatura

a	Area superficiale di riempimento per unità di volume [m^2 / m^3].
a_w	Area superficiale effettiva di riempimento per unità di volume [m^2 / m^3].
C	Concentrazione [$kmol/m^3$].
c_p	Calore specifico [$kJ / (mol K)$].
D	Diffusività [m^2 / s].
d_p	Dimensione del materiale di riempimento [m].
d_z	Altezza dello stadio discretizzato [m].
h	Hold up [m^3 / m^3].
H	Entalpia specifica [$kJ/kmol$].
H_e	Costante di Henry [$bar/molefraction$].
L	Portata Molare del liquido [$kmol / s$].
\tilde{L}	Portata Molare del liquido normalizzata.
Le	Numero di Lewis.
L_s	Portata massica di liquido per unità di area della sezione di attraversamento [$kg / (m^2 s)$].
M	Peso molecolare [$kg/kmol$].
\tilde{M}	Peso molecolare normalizzato.
N_i	Portata molare di trasferimento tra le fasi [$kmol/s$].

$h_{l/v}$	Coefficiente di scambio termico all'interfaccia liquido vapore [$kW / (m^2 K)$].
K_5	Costante: 5.23 per dimensioni del riempimento superiori a 15 mm.
k_m	Coefficiente di trasferimento materiale [$kmol / (m^2 s bar)$].
K_p	Costante di guadagno proporzionale.
K_I	Costante di guadagno integrale.
P_i	Pressione parziale [bar].
P^s	Pressione di saturazione [bar].
Q_{reb}	Duty al ribollitore [MW].
R_i	Velocità di generazione/scomparsa [$kmol/s$]
R	Costante dei Gas [($bar m^3$) / ($kmol K$)].
T	Temperatura [°C].
u^*	Velocità attraverso la colonna vuota [m/s].
V	Portata molare del vapore [$kmol / s$].
\tilde{V}	Portata molare normalizzata.
V_s	Portata massica di vapore per unità di area della sezione di attraversamento [$kg / (m^2 s)$].
x_i	Composizione in fase liquida.
y_i	Composizione in fase vapore.

Lettere Greche

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

Pedici/Apici

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

8 Curricula scientifici

Daniele PINNA

Daniele PINNA si è laureato in Ingegneria Chimica presso l'Università degli Studi di Cagliari dove attualmente lavora come collaboratore. Nel corso della sua attività si è interessato di modellazione di processi industriali con particolare riferimento ai processi di cattura della CO₂.

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

Marcella PORRU

Marcella PORRU si è laureata in Ingegneria Chimica presso l'Università degli Studi di Cagliari dove attualmente frequenta il corso di Dottorato in Ingegneria Industriale, finanziato dalla raffineria Saras, occupandosi della modellazione e dello sviluppo di sistemi di controllo e di stima per colonne di distillazione multicomponente. La sua permanenza presso il dipartimento di ingegneria di processo e di idraulica dell'università UAM-I di Città del Messico ha favorito l'apprendimento di approfondite conoscenze teoriche e lo sviluppo di metodologie di design nell'ambito del controllo e stima delle composizioni per processi a stadi, mentre la collaborazione con la raffineria le ha permesso di testare tali metodologie e di confrontarsi con le problematiche relative all'ambiente industriale.

Massimiliano ERRICO

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

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

Roberto BARATTI

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

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