



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Analisi e modellazione del processo di cattura della CO₂ contenuta nel syngas da carbone

G. Mura



ANALISI E MODELLAZIONE DEL PROCESSO DI CATTURA DELLA CO₂ CONTENUTA NEL SYNGAS
DA CARBONE

Giampaolo Mura, Università di Cagliari, Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Tecnologie di gassificazione del carbone con cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA



INDICE

1. INTRODUZIONE.....	3
2. ATTIVITÀ SVOLTA E RISULTATI OTTENUTI	5
2.1 Sezione di rigenerazione (colonna a riempimento).....	6
2.2 Sezione di assorbimento (colonna a riempimento)	14
2.3 Sezione di assorbimento (gorgogliatore)	21
3. PRINCIPALI SOGGETTI COINVOLTI	28
4. MODIFICHE E VARIANTI AL PROGETTO	29
5. DIFFUSIONE DEI RISULTATI.....	30
6. BIBLIOGRAFIA	31



1. INTRODUZIONE

Il lavoro descritto in questo rapporto si inserisce negli studi tuttora condotti sia in forma teorica che sperimentale sulle tecnologie di gassificazione del carbone. In particolare ci si riferisce qui agli impianti dotati di sistemi di cattura, a monte del sistema di combustione del gas di sintesi prodotto, della CO₂ e dei diversi composti gassosi contenenti zolfo. Questi sistemi risultano particolarmente appropriati dal punto di vista ambientale, in quanto costituiscono un sistema intrinsecamente pulito per la produzione di energia. Essi permettono inoltre di ridurre i costi di rimozione degli inquinanti gassosi dato che agiscono direttamente sul gas da inviare alla combustione.

La cattura della CO₂ e il suo successivo confinamento costituiscono un ulteriore contributo all'uso pulito di combustibili fossili. Lo studio del sistema nella sua globalità prevede la trattazione di due aspetti specifici e complementari. Il primo riguarda lo sviluppo di tecnologie di cattura della CO₂ a partire dalla formulazione di modelli di comportamento delle apparecchiature basati su principi primi e alla messa a punto di tecniche di calcolo numerico per la risoluzione di quei modelli. Il passo successivo sarà costituito dalla validazione dei modelli mediante il confronto dei risultati numerici con quelli ottenuti mediante apparecchiature sperimentali. Il secondo aspetto da trattare in questo tipo di studio è rappresentato dall'applicazione delle tecnologie di confinamento della CO₂. Particolarmente importanti sotto questo aspetto sono le attività connesse al confinamento negli strati profondi e non coltivabili di un bacino carbonifero oppure nelle falde sottostanti costituite da acque salmastre.

Il sistema globale a cui si tende è rappresentato dalla connessione fra un sistema di gassificazione di carbone ed un sistema di cattura della CO₂ e un sistema per il suo stoccaggio definitivo. Lo studio deve essere quindi indirizzato su tutte le tre linee citate con l'obiettivo finale di ottimizzare la produzione energetica a partire da carbone, dal punto di vista economico ma anche da quello ambientale.

Una piccola parte di questo studio doveva essere svolta dal nostro gruppo di lavoro. L'attività che doveva essere condotta dal Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali dell'Università di Cagliari (DICM) durante il secondo anno del programma di ricerca, prevedeva essenzialmente lo sviluppo di un modello matematico di tipo numerico del processo di cattura della CO₂ presente nel syngas proveniente dalla gassificazione del carbone. Il modello doveva riguardare il processo di assorbimento della CO₂ mediante solventi liquidi costituiti da miscele contenenti ammine di diverso tipo. La modellazione doveva essere condotta sia su colonne a riempimento, apparecchiatura di larga diffusione nella più ampia scala presente in ambito industriale, sia con sistemi a gorgogliamento di gas (reattori a bolle) di più largo uso negli impianti pilota e nella piccola scala industriale. Il programma di lavoro prevedeva inoltre la modellazione di una colonna a riempimento per la rigenerazione dei solventi provenienti dalle apparecchiature di assorbimento.

In sintesi, si prevedeva che l'attività di ricerca potesse articolarsi nei seguenti punti.

- Sviluppo di un modello matematico a parametri distribuiti delle apparecchiature di assorbimento (reattore a bolle e colonna a riempimento) e di desorbimento (colonna a riempimento). Questo modello sarà costituito da equazioni di bilancio di materia e di entalpia e dalle relative equazioni di trasporto. Esso sarà capace di riprodurre le diverse condizioni di funzionamento degli impianti e potrà essere utilizzato per la caratterizzazione del processo e la predizione dei principali parametri di esercizio (efficienza di rimozione dei composti, sensitività ai principali parametri di processo, etc.).
- Valutazione di diverse possibili tecniche di risoluzione numerica del modello e individuazione della migliore anche attraverso la misura della rapidità di convergenza.



Tema di ricerca 5.2.5.2 “*Tecnologie innovative che consentono la riduzione dei costi di investimento nelle centrali a polverino di carbone.*”

“Analisi e modellazione del processo di cattura della CO₂ contenuta nel syngas da carbone”.

- Realizzazione, all'interno di software di simulazione di tipo commerciale, di un'interfaccia grafica utente che consenta anche a terzi un facile utilizzo del modello sviluppato.



2. ATTIVITÀ SVOLTA E RISULTATI OTTENUTI

I processi principali utilizzati per la rimozione dell’anidride carbonica sono processi di assorbimento, sia di tipo fisico che di tipo chimico.

L’assorbimento con acqua pura, per la sua semplicità, appare molto attraente anche se per ottenere una buona efficienza di rimozione è necessario lavorare a pressioni elevate. In un impianto industriale si possono raggiungere valori dell’efficienza anche superiori al 95%. Risultati anche migliori sono stati ottenuti in impianti pilota. Non si tratta di valori particolarmente elevati e pur tuttavia essi sono sufficienti per ottenere l’aumento del potere calorifico del gas di sintesi. Un altro aspetto positivo di questo processo è rappresentato dal fatto che la rigenerazione della corrente liquida viene effettuata semplicemente per desorbimento a bassa pressione e a temperatura relativamente bassa.

Per l’assorbimento della CO₂ si possono inoltre utilizzare soluzioni acquose di sostanze alcaline, spesso di origine organica. Tra questi composti sono largamente utilizzate le etanolammine. Questi composti sono capaci di fissare “tutti” i gas acidi, anche se con varie selettività. Le ammine primarie sono quelle a maggiore reattività, mentre per quelle terziarie è maggiore la selettività. La conseguenza è che, contrariamente a quanto succede per l’assorbimento dell’idrogeno solforato, per separare l’anidride carbonica è preferibile l’uso della MEA. I valori dell’efficienza di rimozione della CO₂ dipendono fortemente dal tipo di sorbente, ma sono comunque sempre molto elevati. Ad esempio, con apparecchiature industriali che trattano gas di sintesi con MEA si sono ottenute delle efficienze di rimozione comprese fra 0,9 e 0,98 con una concentrazione dell’anidride carbonica in uscita dalla colonna uguale a 0,4 % o anche inferiore. La separazione del gas assorbito e quindi la restituzione del sorbente puro avviene per stripping ad alta temperatura, di solito utilizzando vapore come sostanza desorbente.

Per quanto non abbiano una diffusione altrettanto ampia come le etanolammine, per la cattura della CO₂ possono essere utilizzati anche altri composti organici, pure questi in soluzione acquosa. Citiamo come esempio la Piperazina e l’Ammino-Metil-Propanolo (AMP) con i quali è stata condotta molta sperimentazione. Il composto AMP è stato testato anche in associazione con altre etanolammine per accentuarne la sensibilità.

Oltre ai composti citati, sono disponibili numerosi altri composti da utilizzare in soluzione acquosa. Possono essere ad esempio utilizzate soluzioni di ammoniaca per rimuovere sia H₂S che CO₂, anche in modo selettivo. Un’altra possibilità è costituita dall’uso di soluzioni acquose di Na₂CO₃ oppure di K₂CO₃ che reagiscono con la CO₂ per trasformarsi nel relativo bicarbonato. Con ambedue i carbonati si lavora ad alta temperatura e alta pressione. Talvolta le soluzioni di questi due sorbenti sono utilizzate per rimuovere l’anidride carbonica presente in piccola concentrazione in correnti di gas di sintesi già sottoposte ad altro trattamento (ad esempio con etanolammine) per la rimozione dei gas acidi. Un altro sorbente molto interessante è la soluzione di soda caustica, tuttavia essa raramente viene utilizzata allo stato puro, bensì in associazione a soluzioni di carbonato di sodio. Ovviamente, è possibile anche l’uso di soluzioni di idrossido e di carbonato di potassio. L’efficienza di rimozione dell’anidride carbonica in ciascuno di questi processi dipende in modo drastico dalla concentrazione della CO₂ in ingresso. Un valore indicativo di questa efficienza è compreso fra il 90 e il 95 %, ma si possono raggiungere anche valori superiori.

Per la rimozione della CO₂ possono essere utilizzati tutti i processi che si basano sull’assorbimento, normalmente destinati alla separazione di H₂S. Ad esempio, tutti i processi che utilizzano l’assorbimento di tipo fisico (Rectisol, Purisol, Selexol) possono essere utilizzati anche per la separazione dell’anidride carbonica. Infatti, durante il processo di rigenerazione, i diversi gas acidi vengono rilasciati in sequenza e in due sezioni separate dell’impianto. Si possono quindi ottenere



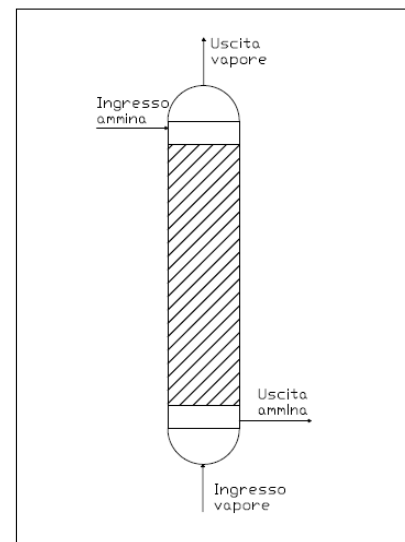
due correnti, una delle quali è molto ricca in CO₂ e l'altra è molto ricca in H₂S. Tra i processi cosiddetti di tipo chimico fisico (Sulfinol e Amisol) soltanto il secondo è capace di separare in modo efficace l'anidride carbonica.

In questa relazione saranno esaminati in modo specifico i processi di assorbimento che utilizzano soluzioni acquose di etanolammine. Saranno trattate due configurazioni impiantistiche: una colonna a riempimento e un gorgogliatore. Per la colonna a riempimento sarà descritto sia il modello relativo al processo di assorbimento che quello di desorbimento della CO₂.

2.1 Sezione di rigenerazione (colonna a riempimento)

Il metodo predominante nell'industria per la cattura della CO₂ da correnti gassose è l'assorbimento con soluzioni di ammine. Dato che queste soluzioni sono molto costose, è comprensibile che esse siano utilizzate più volte all'interno dello stesso impianto. Per poterlo fare è però necessario eliminare le sostanze gassose precedentemente assorbite o, almeno, ridurne la concentrazione. Nell'industria, questa operazione viene chiamata “stripping” oppure rigenerazione del solvente, mentre nel linguaggio delle operazioni unitarie si utilizza il termine di desorbimento. Per le ragioni appena dette, non sorprende che i due processi siano sempre presenti contemporaneamente negli impianti industriali.

Il desorbimento dei gas catturati si effettua utilizzando condizioni operative che sono sfavorevoli all'assorbimento. Pertanto, dato che l'assorbimento è favorito dalla bassa temperatura e dall'alta pressione, è facile intuire che l'operazione di stripping sarà favorita dall'alta temperatura e dalla bassa pressione. E' evidente, poiché non è conveniente lavorare a pressioni inferiori a quella atmosferica, che agire sulla pressione per la conduzione del desorbimento può essere utile tutte le volte in cui l'operazione di assorbimento è stata condotta a pressione superiore a quella atmosferica. Ciò accade ad esempio quando la sostanza assorbente è l'acqua pura. Si può invece lavorare sempre a temperatura elevata utilizzando come desorbente una corrente preventivamente riscaldata che agisce come fornitore di entalpia per il sistema. Una delle sostanze che presenta le migliori caratteristiche chimico-fisiche per questo impiego è il vapore d'acqua. A ciò si aggiunge che il vapore è sempre presente come fluido di servizio in un impianto industriale e quindi la sua scelta appare quasi obbligata. In alternativa si può utilizzare come desorbente lo stesso liquido della corrente in uscita che viene in parte vaporizzato in un ribollitore e quindi viene re-immesso nella colonna. Le apparecchiature che si utilizzano di norma sono colonne a riempimento come quella che abbiamo schematizzato nella figura accanto.



In questa parte della relazione viene descritto un modello matematico che simula il funzionamento di una colonna di stripping per la rigenerazione di soluzioni di ammine che erano state precedentemente utilizzate per l'assorbimento di CO₂, SO₂ e H₂S.

Come abbiamo detto nelle premesse precedenti, le ammine di maggiore interesse commerciale per l'assorbimento di gas ricchi di anidride carbonica e acido solfidrico sono Monoetanolammina (MEA), Dietanolammina (DEA) e Metil-Dietanolammina (MDEA). In questo lavoro abbiamo eseguito diverse simulazioni utilizzando soluzioni contenenti MEA o DMEA. Per incrementare la versatilità del modello abbiamo aggiunto, fra i composti da desorbire, anche la SO₂.



In tutti i casi abbiamo utilizzato come base una colonna impaccata che opera in controcorrente con vapore saturo surriscaldato.

Modello matematico

Descriviamo di seguito il modello fisico matematico utilizzato per la scrittura del programma di calcolo. Le ipotesi semplificative adottate sono le seguenti.

- ✓ Il comportamento fluidodinamico del reattore è di tipo plug-flow. I parametri chimico-fisici (temperatura, pressione e concentrazione) variano quindi soltanto nella direzione dell’asse verticale della colonna.
- ✓ Il trasporto diffusivo (dispersione) in direzione longitudinale (quella del moto) è trascurabile rispetto al trasporto convettivo.
- ✓ Le reazioni che avvengono in fase liquida fra i gas acidi e il sorbente sono molto veloci.
- ✓ La resistenza al trasporto di materia fra le due fasi gas e liquida è concentrata nei due film che si ritiene siano presenti nel lato gas e nel lato liquido.
- ✓ L’ammina non si trasferisce apprezzabilmente nella fase vapore.
- ✓ Viene inviato vapore saturo surriscaldato puro in controcorrente con il liquido da strappare.
- ✓ Le perdite di calore verso l’esterno sono trascurabili.

Dato che il modello matematico che può derivare da queste premesse sarà un modello monodimensionale, l’elemento su cui scrivere le equazioni caratteristiche del sistema dovrà essere scelto di dimensioni infinitesime nella direzione longitudinale della colonna e di dimensioni finite nelle altre due direzioni spaziali.

Si potranno quindi scrivere i bilanci di materia e di energia facendo riferimento al sistema geometrico descritto. I bilanci dovranno essere scritti per tutti i cinque componenti presenti nel sistema: CO₂, H₂S, SO₂, Ammina e H₂O. Nella stesura dei bilanci comparirà una generica Ammina, ma questa sarà costituita da una delle due su cui in questo lavoro si è immaginato di operare (MEA o MDEA).

I bilanci sono stati scritti separatamente per le due fasi, liquida e gas. Naturalmente questi bilanci sono legati fra loro dalle equazioni di trasporto di materia. Dall’elaborazione di questi bilanci di materia si ottengono infine le seguenti equazioni differenziali, scritte per ciascuno dei ‘j’ componenti (CO₂, H₂S, SO₂, MDEA o MEA e H₂O) presenti nel sistema.

$$\begin{cases} \frac{\partial n_j^g}{\partial z} = -K_g^j \cdot a \cdot S \cdot P_t \cdot [Y_j^g - Y_j^e] \\ \frac{\partial n_j^l}{\partial z} = K_g^j \cdot a \cdot S \cdot P_t \cdot [Y_j^g - Y_j^e] \\ Y_j^e = \frac{P_{vap}^j}{P_t} \cdot X_j^e \end{cases}$$

L’equazione algebrica in cui compaiono termini di concentrazione col pedice “e” sono le equazioni che esprimono l’equilibrio termodinamico esistente all’interfaccia fra le due fasi, liquida e gassosa.

Le condizioni ai limiti delle precedenti equazioni differenziali sono del tipo “al contorno”. Sono, infatti, conosciute le caratteristiche di tutti i componenti nella sezione di ingresso. Pertanto, le condizioni della corrente gassosa sono note nella sezione più bassa della colonna, mentre quelle della corrente liquida sono note nella parte alta.



Ai bilanci di materia ora descritti si deve aggiungere il bilancio di energia scritto, per ciascuna delle fasi (gas e liquido) nello stesso elemento spaziale, nel modo seguente:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T^g}{\partial z} = \frac{S \cdot U \cdot (T_l - T_g) + \sum_{j=1} \frac{\partial n_j^g}{\partial z} \cdot \Delta H_r^j}{\sum_{j=1} n_j \cdot H_j^g} \quad (\text{peril gas}) \\ \frac{\partial T_j^l}{\partial z} = \frac{S \cdot U \cdot (T_l - T_g) + \sum_j \frac{\partial n_j^l}{\partial z} \cdot \Delta H_r^j}{\sum_j n_j \cdot H_j^l} \quad (\text{peril liquido}) \\ H_j^l = \left[C_{pl}^j \cdot (T_l - T_0) \right] \\ H_j^g = \left[C_{pg}^j \cdot (T_g - T_0) + \lambda_j^g \right] \end{array} \right.$$

Nella tabella, insieme alle equazioni sono riportate anche le definizioni dell'entalpia molare dei singoli componenti, calcolate in ciascuna fase rispetto a una temperatura di riferimento T₀.

E' facile intuire che anche per queste equazioni differenziali le condizioni ai limiti sono del tipo “al contorno”.

Metodo numerico

Per la risoluzione delle equazioni differenziali che costituiscono il modello matematico si è utilizzato un metodo numerico alle differenze finite. La discretizzazione delle equazioni differenziali è stata effettuata con un metodo completamente esplicito.

Purtroppo il problema in esame presenta delle condizioni ai limiti che non sono date tutte nella stessa sezione (problema “al contorno”). Non è quindi possibile effettuare una risoluzione numerica diretta di tutte le equazioni differenziali. Il metodo di risoluzione sarà quindi di tipo iterativo. Uno schema logico essenziale del procedimento di calcolo è riportato qui di seguito.

1. Lettura dei dati.
2. Stima delle caratteristiche della corrente di liquido in uscita dalla colonna.
3. Integrazione di tutte le equazioni di bilancio di materia dal fondo fino alla testa colonna.
4. Confronto fra i valori calcolati e i valori effettivi dei parametri di composizione della corrente di liquido in ingresso.
5. Se il confronto è negativo vai a 3, altrimenti prosegui.
6. Integrazione delle equazioni di bilancio di entalpia fino alla testa colonna.
7. Confronto fra il valore calcolato e quello effettivo della temperatura della corrente di liquido in ingresso.
8. Se il confronto è negativo vai a 2, altrimenti prosegui.
9. Stampa dei risultati e fine programma.

Il programma di calcolo è stato scritto utilizzando il *linguaggio* FORTRAN[®]. Riportiamo di seguito alcune caratteristiche del programma.



I *dati di ingresso* relativi alla geometria della colonna e delle correnti sono riportati nel file ‘01 Dati’, mentre i dati relativi ai parametri del modello sono nel file ‘02 Dati - MDEA’.

I dati di equilibrio e dei calori specifici sono stimati in testa al programma, prima che siano integrati i bilanci di materia.

Il *controllo di convergenza* sui bilanci di materia viene effettuato su tutti i componenti. Questa scelta aumenta la precisione dei risultati, ma rallenta il raggiungimento della convergenza.

Quando i bilanci di materia e di energia convergono con la tolleranza voluta, i risultati ottenuti vengono stampati nel file ‘RisMDEA.txt’. Nel file sono riportati tutti i dati imputati nel programma, i profili delle portate molari per i singoli composti, le frazioni molari di tutti i composti, i profili di temperatura per la corrente di liquido e per quella di vapore e il salto motore fittizio $Y(j)-Y_{eq}(j)$ (composizione nel vapore e composizione che si raggiungerebbe all’equilibrio liquido-gas).

Nella configurazione attuale il programma raggiunge la convergenza con un numero molto alto di iterazioni. In alcuni casi, in relazione alle caratteristiche delle correnti in ingresso e a quelle della stima iniziale della corrente liquida uscente, possono essere necessarie diverse centinaia di iterazioni.

Sono state testate anche altri metodi di calcolo che apparivano, almeno in linea di principio, più semplici. In particolare, si è configurata una procedura di calcolo che prevede un unico ciclo iterativo alla fine del quale si effettua un unico controllo di convergenza sull’intero sistema di equazioni di bilancio di materia e di entalpia. La struttura del programma risulta più semplice, tuttavia risulta più difficile la convergenza. I risultati sono spesso oscillanti, talvolta sono divergenti e soltanto in casi molto casuali si ottiene una convergenza accettabile.

Nell’allegato A di questa relazione sono riportati i risultati di alcune simulazioni e il listato del programma di calcolo predisposto.

Nel seguito, nel paragrafo intitolato “risultati”, sono riportati in forma grafica, a scopo esemplificativo, alcuni fra i risultati ottenuti.

Parametri fisici

Per stabilire le dimensioni della colonna si è fatto riferimento ad un esempio riportato sul libro di Kohl nella sezione dedicata agli impianti industriali di stripping. I dati della colonna citata nel libro sono i seguenti: altezza 13 m, diametro 1,5 m, riempita con anelli *Pall* da 25 mm aventi quindi un’area superficiale di 205 m²/m³. La colonna opera a pressione atmosferica e a temperature dell’ordine del centinaio di gradi.

Le condizioni operative della colonna utilizzate per una simulazione in cui si prevede di operare la purificazione della DMEA, sono riportate nella tabella seguente.

Pressione totale	1	atm
Portata vapore	250	Kmol/h
Portata corrente liquida	20	m ³ /h
Conc. CO ₂ in	2,5	Kmol/m ³
Conc. SO ₂ in	0,156	Kmol/m ³
Conc. H ₂ S in	1,0	Kmol/m ³



Conc. ammina in	5,0	Kmol/m ³
T ammina in	105	°C
T vapore in	120	°C
K _G per CO ₂	5,65	Kmol/(m ² atm h)
K _G per H ₂ S	18,0	Kmol/(m ² atm h)

Il valore del coefficiente globale di scambio di calore è stato calcolato facendo riferimento a valori per vapori condensanti. Nelle nostre simulazioni è stato utilizzato un valore costante su tutta la colonna, che è stato posto uguale a 400 Kw/m²/K.

I coefficienti di trasporto di materia, uno per ogni composto, sono stati stimati componendo i valori parziali calcolati per il film gassoso e per il film liquido. Il coefficiente della fase gassosa è stato calcolato con la correlazione di Onda citata da molti autori quali Bolles, Perry, etc. Qui è stata utilizzata nella forma riportata da Perry's 7th edizione. Il coefficiente di trasporto in fase liquida è stato sempre calcolato, utilizzando una correlazione specifica (vedi sotto), tuttavia il valore trovato è sempre superiore di 2 – 3 ordini di grandezza rispetto all'analogo della fase gassosa e quindi risulta praticamente trascurabile. Il calcolo dei singoli coefficienti globali è stato eseguito con un foglio elettronico ed è riportato nel file excel “calcolo kg e kl – MDEA”. Riportiamo di seguito le equazioni utilizzate per il calcolo appena descritto.

$$\left\{ \begin{array}{l} k_l \cdot \left(\frac{\rho}{g \cdot \mu_l} \right)^{1/3} = 0.0051 \cdot \left(\frac{G_l}{a_w \cdot \mu_l} \right)^{2/3} \cdot S_c^{-0.5} \cdot \mu_p \cdot d_p^{0.4} \\ k_g \cdot \left(\frac{R \cdot T}{a_p \cdot D_v} \right)^{1/3} = 5.23 \cdot \left(\frac{G_v}{a_p \cdot \mu_g} \right)^{2/3} \cdot S_c^{1/3} \cdot \mu_p \cdot d_p^{0.2} \\ a_w = a_p \cdot \left[1 - \exp \left[-1.45 \cdot Re_l^{0.1} \cdot Fr_l^{-0.05} \cdot We_l^{0.2} \cdot \left(\frac{\sigma}{\sigma_c} \right)^{-0.75} \right] \right] \end{array} \right.$$

I coefficienti calcolati sono debolmente variabili nella colonna fra l'ingresso e l'uscita. Per evitare un'eccessiva pesantezza del calcolo, nella nostra simulazione abbiamo adottato dei valori mediati tra testa e fondo colonna. Questa mediazione è stata effettuata per ogni condizione di esercizio simulata.

Da questi coefficienti di trasferimento validi per la singola fase possono essere ottenuti i coefficienti di scambio globale utilizzando le relazioni seguenti. Da evidenziare che il coefficiente relativo al film liquido è moltiplicato per un coefficiente di innalzamento che tiene conto della presenza delle reazioni chimiche fra il gas acido e le ammine.



$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{I}{Kg^j} = \frac{I}{k_g^j} + \frac{m_j}{E k_l^j} \\ m_j = \frac{P_{vap}^j}{P_t} \end{array} \right.$$

Per il calcolo dei valori delle entalpie di reazione e dei calori di soluzione sono stati utilizzati i dati riportati da Posey.

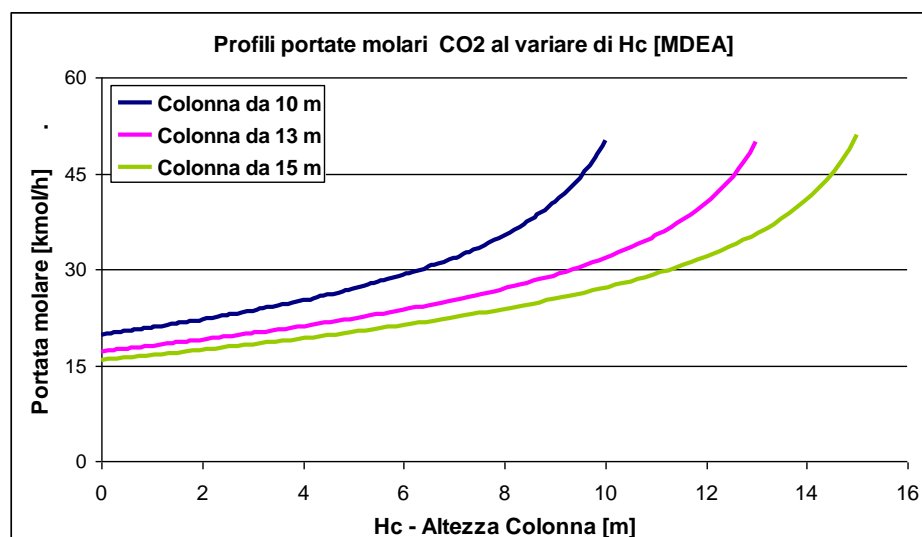
I calori specifici e i calori latenti di vaporizzazione dei singoli componenti vengono calcolati dal programma in apposite subroutine, utilizzando le correlazioni riportate da Perry.

L'equilibrio termodinamico del sistema gas – liquido per CO₂ e H₂S viene stimato utilizzando le relazioni proposte da Posey. Per la SO₂ e il vapore d'acqua si suppone che il sistema sia ideale e si usano quindi le correlazioni fra la pressione di vapore e la temperatura riportate da Perry.

Risultati

Riportiamo di seguito alcuni risultati ottenuti con il modello.

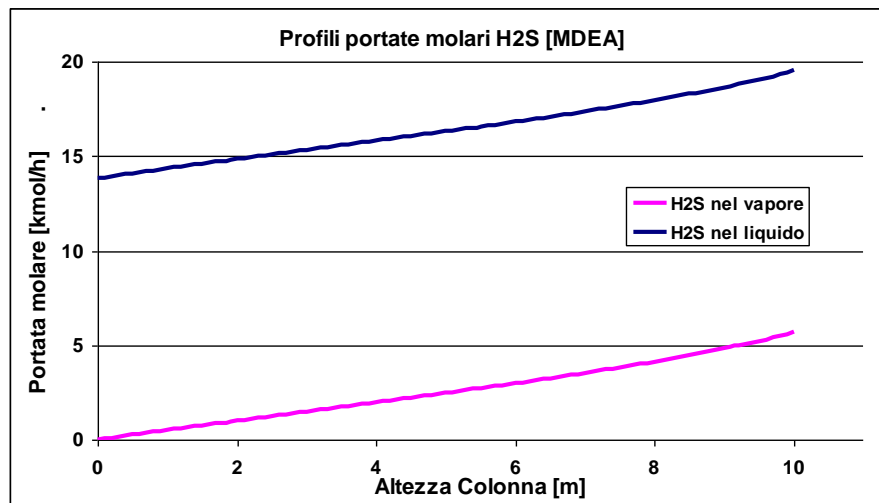
Il primo diagramma riporta l'andamento della concentrazione di CO₂ nella corrente di liquido lungo la colonna al variare dell'altezza totale della colonna. Come si è detto in precedenza, abbiamo preso a riferimento per il calcolo una colonna industriale dell'altezza di 13 metri descritta da Kohl. In questo diagramma abbiamo voluto mostrare come varia l'efficienza di rimozione della CO₂ facendo variare questa altezza e mantenendo invariate le condizioni di ingresso. Si vede in particolare che l'efficienza di rimozione non varia di molto in quanto la portata di CO₂ in uscita, che era di circa 18 nel caso base, si riduce a circa 17 per l'altezza di 15 metri e sale a circa 20 riducendo l'altezza a 10 metri.



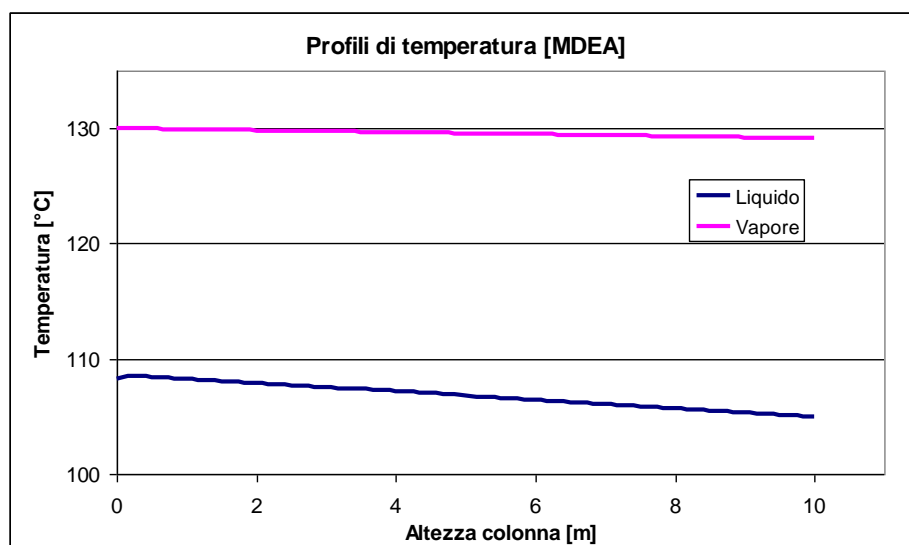
Nella figura successiva riportiamo come varia la concentrazione dell'H₂S sia nella corrente di liquido che in quella di vapore lungo la colonna quando l'altezza totale è di 10 metri. I risultati mostrano che l'efficienza di rimozione di questo composto non è particolarmente elevata, dato che circa 5 kmoli sulle 20 entranti con il liquido si trasferiscono nel vapore uscente. Il fatto non stupisce se si tiene conto dell'affinità della MDEA con l'acido solfidrico, tuttavia il risultato deve essere



trattato con prudenza perché ottenuto dal modello con dati di letteratura mentre sarebbe opportuna la validazione del metodo di calcolo mediante confronto con dati sperimentali.



L'ultima figura riguarda il profilo di temperatura che si stabilisce dentro la colonna nelle due correnti. E' opportuno evidenziare la scarsa variazione della temperatura del vapore. Ciò dipende dal fatto che lo scambio termico avviene essenzialmente sotto forma di calore latente.

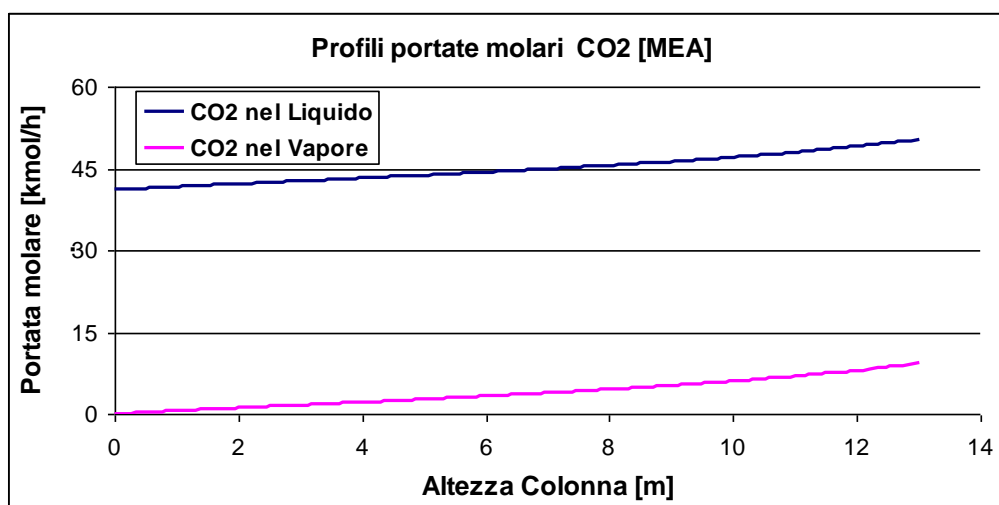


Nella tabella successiva sono riassunti i valori delle efficienze di rimozione dei tre gas acidi che abbiamo supposto essere presenti nella corrente liquida da stripping.



Rimozione composti, %			
Hc	CO ₂	SO ₂	H ₂ S
10	60.67	15.78	29.22
13	65.72	20.23	33.89
15	69.16	23.18	36.93

I risultati ottenuti con la stessa colonna di desorbimento, ma utilizzando la MEA come sostanza sorbente, sono qualitativamente molto simili a quelli ora discussi, anche se risultano molto diverse le efficienze di rimozione calcolate. Un esempio si desume dalla figura successiva dove sono riportate le due portate di CO₂ nella fase gas e nella fase liquida. La portata nella fase liquida passa da circa 50 a circa 41 kmol/h che corrisponde a un'efficienza di rimozione inferiore al 20%.



Le efficienze di rimozione calcolate per gli altri due componenti non sono molto differenti e sono riportate nella tabella seguente.

% rimozione composti		
CO ₂	SO ₂	H ₂ S
18.37	28.04	5.22

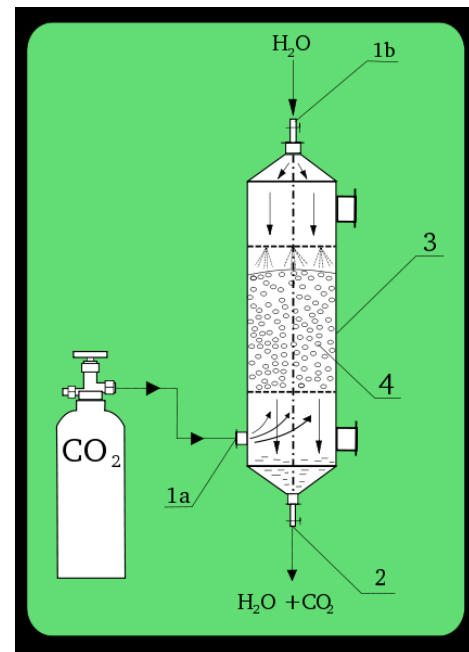


2.2 Sezione di assorbimento (colonna a riempimento)

Come abbiamo già accennato nell'introduzione iniziale, il metodo utilizzato correntemente nell'industria per la cattura della CO₂ da correnti gassose è l'assorbimento con soluzioni acquose contenenti ammine.

Le apparecchiature utilizzate per condurre questa operazione unitaria sono molto numerose. Esse si differenziano essenzialmente per il modo in cui si presentano le due fasi in gioco (liquida e gas) e quindi per la forma che assume la superficie di separazione fra queste fasi, superficie attraverso la quale avviene il trasferimento di materia. In alcune apparecchiature una delle fasi appare come continua e l'altra è presente in forma dispersa. Ad esempio, nel gorgogliatore la fase liquida costituisce una fase continua mentre il gas è presente in forma discontinua sotto forma di bolle generate da un sistema di dispersione posto sul fondo. Altro esempio di questo tipo sono i sistemi a spruzzo (“spray”) in cui la fase continua è il gas mentre il liquido è presente sotto forma di gocce. Tuttavia, le colonne a riempimento sono l'apparecchiatura di più largo uso. Nella figura riportata in questa pagina è rappresentata la schematizzazione di una colonna di assorbimento di CO₂ con acqua.

La scelta delle condizioni operative più favorevoli all'assorbimento deriva principalmente dalle caratteristiche dell'equilibrio fra i componenti nella fase gas e nella fase liquida. Questo equilibrio è favorito da una pressione e una temperatura relativamente alta e da una bassa temperatura. A rigore, nella scelta dei parametri operativi si dovrebbe tener conto anche della loro influenza sulla cinetica di trasferimento di materia. Questa risulta favorita da un aumento della temperatura, tuttavia l'influenza della temperatura sul trasferimento di materia è sempre molto inferiore rispetto a quella che essa ha nei confronti dell'equilibrio. Ne deriva che la temperatura alla quale viene di solito condotto l'assorbimento è, per quanto possibile, molto vicina a quella dell'ambiente. Anche la scelta della pressione deriva soprattutto dalle condizioni di equilibrio che sono sempre favorite dall'alta pressione. In molti casi, in particolare quando l'assorbimento è associato alla reazione chimica fra soluto e solvente, si può lavorare con alte efficienze anche a pressione atmosferica. Un'alta pressione è per esempio necessaria nell'assorbimento quando il solvente è acqua pura, mentre si lavora quasi sempre a pressione atmosferica se il solvente è un'ammina.



In questa parte della relazione viene descritto un modello matematico che simula il funzionamento di una colonna a riempimento per l'assorbimento di miscele gassose contenenti CO₂, H₂S e COS utilizzando soluzioni acquose contenenti MEA o DMEA. La corrente di gas ha composizione analoga a quella di un gas di sintesi proveniente da un gassificatore di carbone. Tra i componenti che vi sono contenuti, alcuni vengono assorbiti dalle ammine in quantità molto bassa, spesso praticamente nulla. Questi componenti sono stati accorpati tutti considerandoli compresi in un composto fittizio che abbiamo chiamato “Inerti” e che si suppone non venga per nulla assorbito dalle ammine. La presenza del COS è stata ipotizzata per verificare il comportamento del modello con componenti presenti a concentrazione molto bassa.



Per quanto riguarda la corrente di liquido, in tutte le simulazioni abbiamo fatto l’ipotesi che la soluzione acquosa dell’Ammina fosse pura. Il modello e il programma di calcolo che ne deriva sono però capaci di trattare problemi in cui l’Ammina provenga da un sistema di stripping e riciclo del solvente.

Modello matematico

Descriviamo di seguito il modello fisico matematico utilizzato per la scrittura del programma di calcolo. Le ipotesi semplificative adottate sono le seguenti.

- ✓ Il comportamento fluidodinamico del reattore è di tipo plug-flow. I parametri chimico-fisici (temperatura, pressione e concentrazione) variano quindi soltanto nella direzione dell’asse verticale della colonna.
- ✓ Il trasporto diffusivo in direzione longitudinale (quella del moto) è trascurabile rispetto al trasporto convettivo.
- ✓ Le reazioni che avvengono in fase liquida fra i gas acidi e il sorbente sono molto veloci.
- ✓ La resistenza al trasporto di materia fra le due fasi, gas e liquida, è concentrata nei due film che si ritiene siano presenti nel lato gas e nel lato liquido.
- ✓ L’ammina non si trasferisce apprezzabilmente nella fase vapore.
- ✓ La corrente liquida assorbente viene inviata, come soluzione pura, in controcorrente con il gas da depurare.
- ✓ Le perdite di calore verso l’esterno sono trascurabili.

Come si è scritto nella parte che riguarda la colonna di desorbimento, il modello matematico che deriva da queste premesse è un modello monodimensionale. I bilanci di materia sono stati scritti per tutti i sei componenti presenti nel sistema: CO₂, H₂S, COS, Ammina, Inerti e H₂O separatamente per le due fasi, liquida e gas. Questi bilanci sono legati fra loro dalle equazioni di trasporto di materia. Dall’elaborazione di questi bilanci di materia si ottengono infine due equazioni differenziali per ciascuno dei 5 componenti (CO₂, H₂S, SO₂, Inerti e H₂O) presenti nel sistema in fase gas più quelle relative all’ammina (MDEA o MEA) che è presente soltanto nella fase liquida. E’ inoltre presente un’equazione che esprime l’equilibrio termodinamico esistente all’interfaccia fra le due fasi, liquida e gassosa.

Dall’elaborazione di questi bilanci di materia si ottengono infine le seguenti equazioni differenziali, scritte per ciascuno dei ‘j’ componenti (CO₂, H₂S, SO₂, Inerti, MDEA o MEA e H₂O) presenti nel sistema.

$$\begin{cases} \frac{\partial n_j^g}{\partial z} = -K_g^j \cdot a \cdot S \cdot P_t \cdot [y_j^g - Y_j^e] \\ \frac{\partial n_j^l}{\partial z} = K_g^j \cdot a \cdot S \cdot P_t \cdot [y_j^g - Y_j^e] \\ Y_j^e = \frac{P_{vap}^j}{P_t} \cdot X_j^e \end{cases}$$

Anche per la colonna di assorbimento, dato il suo funzionamento in contro corrente, le condizioni ai limiti delle equazioni differenziali sono del tipo “al contorno”. Sono, infatti, conosciute le caratteristiche di tutti i componenti nella sezione in cui entrano in colonna. Pertanto, le condizioni della corrente gassosa sono note nella sezione più bassa della colonna, mentre quelle della corrente liquida sono note nella parte alta.



Ai bilanci di materia ora descritti si aggiunge il bilancio di energia scritto per ciascuna fase. Anche per queste equazioni differenziali le condizioni ai limiti sono del tipo “al contorno”.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T^g}{\partial z} = \frac{S \cdot U \cdot (T_l - T_g) + \sum_{j=1} \frac{\partial n_j^g}{\partial z} \cdot \Delta H_r^j}{\sum_{j=1} n_j \cdot H_j^g} \quad (\text{peril gas}) \\ \frac{\partial T_j^l}{\partial z} = \frac{S \cdot U \cdot (T_l - T_g) + \sum_j \frac{\partial n_j^l}{\partial z} \cdot \Delta H_r^j}{\sum_j n_j \cdot H_j^l} \quad (\text{perilliquido}) \\ H_j^l = [C_{pl}^j \cdot (T_l - T_0)] \\ H_j^g = [C_{pg}^j \cdot (T_g - T_0) + \lambda_j^g] \end{array} \right.$$

Metodo numerico

Per la risoluzione delle equazioni differenziali che costituiscono il modello matematico si è utilizzato il metodo numerico delle differenze finite. La discretizzazione delle equazioni differenziali è stata effettuata con un metodo completamente esplicito di tipo euleriano.

Poiché le condizioni ai limiti non sono date tutte nella stessa sezione (problema “al contorno”) la risoluzione numerica delle equazioni differenziali non sarà diretta ma dovrà essere di tipo iterativo. Uno schema logico essenziale del procedimento di calcolo, analogo a quello della colonna di stripping, è riportato qui di seguito.

1. Lettura dei dati.
2. Stima delle caratteristiche della corrente di liquido in uscita dalla colonna.
3. Integrazione delle equazioni di bilancio di materia dal fondo fino alla testa colonna.
4. Confronto fra i valori calcolati e i valori effettivi dei parametri di composizione della corrente di liquido in ingresso.
5. Se il confronto è negativo vai a 3, altrimenti prosegui.
6. Integrazione delle equazioni di bilancio di entalpia fino alla testa colonna.
7. Confronto fra il valore calcolato e quello effettivo della temperatura della corrente di liquido in ingresso.
8. Se il confronto è negativo vai a 2, altrimenti prosegui.
9. Stampa dei risultati e fine programma.

Il programma di calcolo è stato scritto utilizzando il *linguaggio* FORTRAN[®]. Riportiamo di seguito alcune caratteristiche del programma.

I *dati di ingresso* relativi alla geometria della colonna e delle correnti sono riportati, insieme ai dati relativi ai parametri del modello nel file ‘dammine_col_assorbimento’. Per rendere più amichevole la gestione del programma di calcolo è stata aggiunta una subroutine che effettua il controllo dei



dati in ingresso e permette l’eventuale modifica dei dati direttamente dallo schermo senza uscire dall’elaborazione. Si tratta di un sistema di domande e risposte nel quale il programma mostra i valori dei dati principali e permette la loro eventuale correzione. Si è introdotto questo sistema per simulare la presenza di un’interfaccia grafica.

Il *controllo di convergenza* sui bilanci di materia viene effettuato su tutti i componenti e sulla temperatura. Questa scelta aumenta la precisione dei risultati, ma rallenta il raggiungimento della convergenza. Nella configurazione attuale il programma raggiunge la convergenza con un numero di iterazioni che dipende essenzialmente dal rapporto fra le portate di liquido e di gas in entrata, tuttavia raramente si raggiunge il centinaio di iterazioni e i tempi di calcolo sono inferiori al secondo.

Sono stati testati anche altri metodi di calcolo che apparivano, almeno in linea di principio, più semplici. In particolare, si è configurata una procedura di calcolo che prevede un unico ciclo iterativo alla fine del quale si effettua un unico controllo di convergenza sull’intero sistema di equazioni di bilancio di materia e di entalpia. La struttura del programma risulta più semplice, tuttavia risulta più difficile la convergenza. I risultati sono spesso oscillanti, talvolta sono divergenti e soltanto in casi molto casuali si ottiene una convergenza accettabile.

Quando i bilanci di materia e di energia convergono con la tolleranza voluta, i risultati ottenuti vengono stampati sul file “rammine_col_assorbimento.txt”. Nel file sono riportati tutti i dati imputati nel programma, i profili delle portate molari per i singoli composti, le frazioni molari di tutti i composti, i profili di temperatura per la corrente di liquido e per quella di vapore e il salto motore fittizio $Y(j)-Y_{eq}(j)$ (composizione nel vapore e composizione che si raggiungerebbe all’equilibrio liquido-gas). I risultati sono anche stampati su un file adatto per il trasferimento dei dati su foglio elettronico “MS Excel”.

Nell’allegato B di questa relazione sono riportati i risultati di alcune simulazioni e il listato del programma di calcolo predisposto.

Nel seguito, nel paragrafo intitolato “risultati”, sono riportati in forma grafica, a scopo esemplificativo, alcuni fra i risultati ottenuti.

Parametri fisici

Per le dimensioni della colonna si è fatto ancora riferimento alla colonna citata da Kohl per gli impianti industriali: altezza 13 m, diametro 1,5 m, riempita con anelli *Pall* da 25 mm. La colonna opera a pressione atmosferica e a temperature comprese fra 25 e 40 °C.

Le condizioni operative della colonna utilizzate per una simulazione in cui si prevede di operare la purificazione della DMEA, sono riportate nella tabella seguente.

Pressione totale	1	atm
Portata corrente gassosa	10	Kmol/h
Portata corrente liquida	100	Kmol/h
Conc. CO ₂ in	0,0528	Fraz. molare
Conc. COS in	0,0009	Fraz. molare
Conc. H ₂ S in	0,0163	Fraz. molare
Conc. ammina in	5,0	Kmol/m ³



Tema di ricerca 5.2.5.2 “Tecnologie innovative che consentono la riduzione dei costi di investimento nelle centrali a polverino di carbone.”

“Analisi e modellazione del processo di cattura della CO₂ contenuta nel syngas da carbone”.

T ammina in	25	°C
T vapore in	40	°C
K _G per CO ₂	5	Kmol/(m ² atm h)
K _G per H ₂ S	18	Kmol/(m ² atm h)

Il valore del coefficiente globale di scambio di calore, calcolato facendo riferimento a valori per vapori condensanti, è costante in tutta la colonna ed è uguale a 400 Kw/m²/K.

I coefficienti di trasporto di materia, uno per ogni composto, sono stati stimati componendo i valori parziali calcolati per il film gassoso e per il film liquido. I coefficienti parziali relativi alle due fasi sono stati calcolati con la stessa metodologia utilizzata per il desorbimento. Il calcolo dei coefficienti globali è stato eseguito con un foglio elettronico. Riportiamo di seguito le equazioni utilizzate per il calcolo appena descritto.

$$\left\{ \begin{array}{l} k_l \cdot \left(\frac{\rho}{g \cdot \mu_l} \right)^{1/3} = 0.0051 \cdot \left(\frac{G_l}{a_w \cdot \mu_l} \right)^{2/3} \cdot S_c^{-0.5} \cdot \mu_p \cdot d_p^{-0.4} \\ k_g \cdot \left(\frac{R \cdot T}{a_p \cdot D_v} \right)^{1/3} = 5.23 \cdot \left(\frac{G_v}{a_p \cdot \mu_g} \right)^{2/3} \cdot S_c^{1/3} \cdot \mu_p \cdot d_p^{-0.2} \\ a_w = a_p \cdot \left\{ 1 - \exp \left[-1.45 \cdot Re_l^{0.1} \cdot Fr_l^{-0.05} \cdot We_l^{0.2} \cdot \left(\frac{\sigma}{\sigma_c} \right)^{-0.75} \right] \right\} \end{array} \right.$$

Da questi coefficienti di trasferimento validi per la singola fase possono essere ottenuti i coefficienti di scambio globale utilizzando le relazioni seguenti nelle quali si tiene conto del coefficiente di innalzamento conseguente alla presenza delle reazioni chimiche fra il gas acido e le ammine.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{K_g^j} = \frac{1}{k_g^j} + \frac{m_j}{E k_l^j} \\ m_j = \frac{P_{vap}^j}{P_t} \end{array} \right.$$

Per il calcolo dei valori delle entalpie di reazione e dei calori di soluzione sono stati utilizzati i dati riportati da Posey.

I calori specifici e i calori latenti di vaporizzazione dei singoli componenti vengono calcolati dal programma in apposite subroutine, utilizzando le correlazioni riportate da Perry.

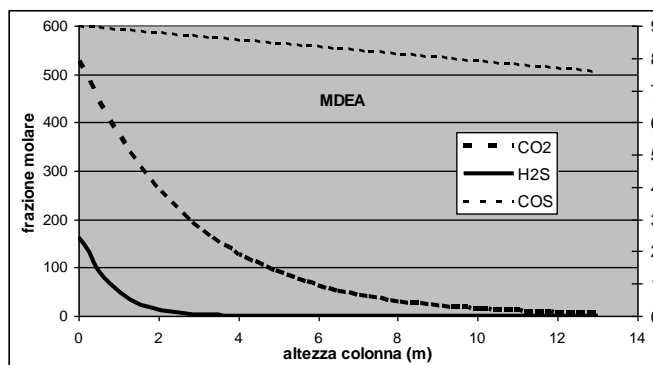
L'equilibrio termodinamico del sistema gas – liquido per CO₂ e H₂S viene stimato utilizzando le relazioni proposte da Posey. Per la COS e per il vapore d'acqua si suppone che il sistema sia ideale e si usano quindi le correlazioni fra la pressione di vapore e la temperatura riportate da Perry.



Risultati

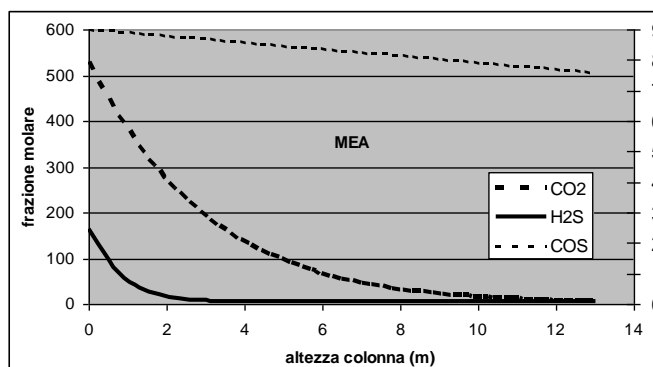
Descriviamo di seguito alcuni risultati ottenuti con il modello qui descritto.

Il diagramma riporta l'andamento della portata molare di CO₂, H₂S e COS nella corrente di gas lungo la colonna quando il solvente utilizzato è una soluzione acquosa di MDEA. Questo diagramma mostra il valore molto elevato raggiunto dall'efficienza di rimozione dei due gas acidi principali nella colonna studiata. Si vede in particolare che H₂S viene assorbito in modo quasi integrale già a 2/3 della colonna. La concentrazione della CO₂ è molto bassa in uscita pur essendo il suo valore residuo diverso da zero. Questi valori mostrano in modo molto evidente quanto riportato nella letteratura corrente e cioè che la MDEA è particolarmente selettiva nell'assorbimento di H₂S rispetto alla CO₂ presente nella stessa miscela (Kohl). La rimozione del COS non risulta invece altrettanto efficiente (i dati sono riportati nello stesso diagramma ma devono essere letti sull'asse secondario riportato alla destra del diagramma). I valori delle efficienze di rimozione per i tre gas sono riassunti nella tabella precedente.



Rimozione composti % (MDEA)		
CO ₂	H ₂ S	COS
99,1	≈100	15,7

Altri diagrammi sono stati ottenuti con lo stesso tipo di simulazione utilizzando soluzioni di MEA. I risultati ottenuti, sempre per le portate molari dei gas acidi presenti nella corrente di gas, sono riportati nel diagramma adiacente. Dal punto di vista qualitativo non si notano differenze sostanziali, dato che le efficienze di rimozione sono ancora molto elevate sia per la CO₂ che per H₂S, mentre il valore relativo al COS è anche stavolta molto basso. Già dall'osservazione dei diagrammi è evidente la diversa selettività della MDEA e della MEA. Questo comportamento è comunque ancora più chiaro facendo riferimento ai valori che riportiamo nella tabella adiacente.



Rimozione composti % (MEA)		
CO ₂	H ₂ S	COS
99,05	97,1	15,7

Per nessuno dei due casi abbiamo riportato i diagrammi relativi alla variazione della portata dei diversi componenti nella corrente liquida. Questi diagrammi, dato che riportiamo le portate molari e non, per esempio, le concentrazioni, sarebbero infatti perfettamente speculari a quelli qui riprodotti relativi alle correnti gassose.

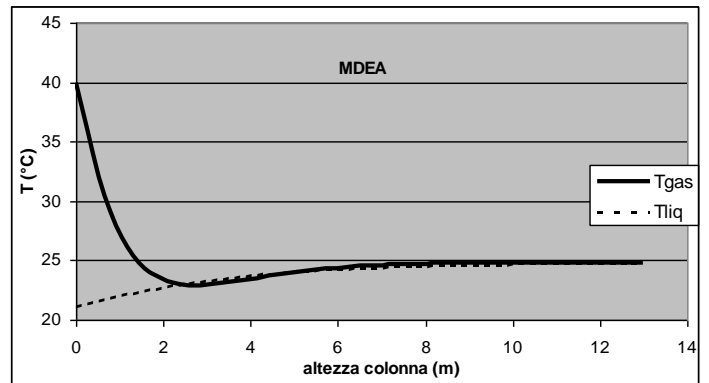
Altri diagrammi analoghi a quello sopra riportati sono stati ottenuti per diverse condizioni operative, in particolare facendo variare il rapporto fra le portate molari delle due correnti (gas e liquido) in ingresso.



Tema di ricerca 5.2.5.2 “*Tecnologie innovative che consentono la riduzione dei costi di investimento nelle centrali a polverino di carbone.*”

“Analisi e modellazione del processo di cattura della CO₂ contenuta nel syngas da carbone”.

L'ultima figura riguarda il profilo di temperatura che si stabilisce dentro la colonna nelle due correnti. E' opportuno evidenziare alcuni aspetti. Il primo è che la temperatura del gas, muovendosi esso verso l'uscita, tende asintoticamente a diventare uguale a quella del liquido in ingresso. La seconda è la scarsa variazione della temperatura della corrente liquida. Ciò dipende, oltre che dall'elevata capacità termica della corrente di liquido, soprattutto dal valore consistente (10 in questa simulazione) del rapporto L/G fra le portate di liquido e di gas.





2.3 Sezione di assorbimento (gorgogliatore)

In questa parte della relazione viene descritto un modello matematico che simula il funzionamento di un'apparecchiatura in cui il gas che contiene CO₂, H₂S e COS viene fatto gorgogliare nella massa liquida costituita da una soluzione acquosa contenente MEA o MDEA, in modo che i composti acidi siano assorbiti dall'ammina. Come nel caso della colonna, abbiamo fatto riferimento ad una corrente di gas con composizione analoga a quella di un gas di sintesi proveniente da un gassificatore di carbone. Nella simulazione si è però ipotizzato che il gas sia costituito da cinque componenti, i tre già citati più il vapore d'acqua e gli Inerti.

In tutte le simulazioni abbiamo fatto l'ipotesi che la corrente di liquido in ingresso sia una soluzione acquosa di Ammina pura. Il modello e il programma di calcolo che ne deriva sono però capaci di trattare problemi in cui l'Ammina provenga da un sistema di stripping con riciclo del solvente.

Le condizioni operative utilizzate in questo tipo di apparecchiatura (alta pressione e bassa temperatura) sono essenzialmente le stesse che vengono scelte per le colonne a riempimento. La scelta non è infatti determinata dalla meccanica dell'apparecchiatura, bensì deriva da considerazioni di equilibrio termodinamico e di cinetica chimica e di trasporto di materia. E' evidente che questi aspetti sono gli stessi per le due apparecchiature.

Modello matematico e metodi numerici utilizzati

Il modello fisico matematico utilizzato per la scrittura del programma di calcolo è analogo a quello descritto per la colonna di assorbimento, salvo alcune variazioni che riguardano la fluidodinamica della fase gas e della fase liquida. La fluidodinamica delle fasi del sistema non è infatti molto facile da predire in assenza di una verifica sperimentale. Si è quindi deciso di analizzare diverse situazioni che derivano dalla combinazione delle classiche fluidodinamiche CST e PF in modo da confrontare i risultati ottenuti dai diversi casi e potere, in ultima analisi, scegliere quale dei tre modelli dà risultati più aderenti ai risultati sperimentali che saranno utilizzati per la validazione. In particolare lo studio ha riguardato i seguenti tre casi:

- ✓ Fase liquida CST e fase gas CST.
- ✓ Fase liquida CST e fase gas PF.
- ✓ Fase liquida PF e fase gas PF.

I tre modelli sono ovviamente diversi fra loro, tuttavia sono derivati in maniera del tutto analoga. In ciascun caso si utilizzano due equazioni di bilancio di materia (una per ogni fase) per ogni componente, un'equazione di equilibrio termodinamico per ogni componente, un'equazione di bilancio entalpico per ogni fase. Il tipo di equazioni che si ottengono (algebriche o differenziali) dipende dal modello trattato.

Le ipotesi semplificative poste come base comune per i tre modelli sono le seguenti.

- ✓ Le reazioni che avvengono in fase liquida fra i gas acidi e il sorbente sono molto veloci.
- ✓ La resistenza al trasporto di materia fra le due fasi gas e liquida è concentrata nei due film che si ritiene siano presenti nel lato gas e nel lato liquido.
- ✓ L'ammina non si trasferisce apprezzabilmente nella fase gas.
- ✓ La corrente liquida assorbente viene inviata come soluzione pura.
- ✓ Le perdite di calore verso l'esterno sono trascurabili.
- ✓ Tutte le volte in cui si considerano variazioni longitudinali dei parametri termodinamici, il trasporto diffusivo in direzione longitudinale è trascurabile rispetto al trasporto convettivo.



Sono invece differenti nei tre casi gli elementi su cui eseguire i bilanci di materia e di energia e, di conseguenza, sono differenti le caratteristiche delle equazioni che si ottengono. Da ciò discende anche il metodo numerico che dovrà essere utilizzato per la risoluzione del modello. Di seguito riportiamo alcune considerazioni specifiche.

✓ Modello CST_CST.

Il modello è di ordine zero a parametri concentrati per ambedue le fasi. Le equazioni che si ottengono dai bilanci sono tutte algebriche. In questo problema sono note tutte le condizioni di ingresso e incognite quelle di uscita. Le equazioni cinetiche, come in tutti i modelli CST, contengono però i valori dei parametri all'uscita. Ne deriva che il sistema di equazioni è di tipo implicito e quindi che il metodo numerico da adottare deve essere di tipo iterativo. Abbiamo testato diversi metodi per arrivare a scegliere il più semplice fra essi: un metodo di sostituzione con la correzione del valore utilizzato nell'iterazione in funzione del valore calcolato e di quello di tentativo dell'iterazione precedente. Il problema va a convergenza con un numero di iterazioni che, a seconda del valore del rapporto L/G, varia fra 20 e 200 iterazioni con tempi di calcolo sempre inferiori ad un secondo.

✓ Modello CST_PF.

Il modello è di primo ordine per la fase gas e di ordine zero per la fase liquida. Le equazioni che si ottengono sono algebriche per la fase liquida e differenziali di primo ordine per la fase gas. La risoluzione di questo problema segue la metodologia del problema precedente. Tutte le equazioni di trasporto, sia di materia che di calore, devono essere scritte facendo riferimento alle caratteristiche della fase liquida o, meglio, alle sue condizioni nella corrente uscente. Ciò significa che la risoluzione è anche questa volta di tipo iterativo. Le caratteristiche della corrente gassosa in uscita devono essere però calcolate integrando le equazioni differenziali che le competono. L'integrazione viene effettuata con un metodo alle differenze finite completamente esplicito. Le iterazioni globali necessarie non superano quasi mai il numero di 100.

✓ Modello PF_PF.

Tutte le equazioni sono differenziali di primo ordine. Poiché la colonna di assorbimento tratta il caso dei fluidi in controcorrente, si è optato qui per la disposizione in equicorrente. Questo tipo di problema permette una risoluzione piuttosto semplice dato che le condizioni al contorno sono date tutte nella stessa sezione (problema alle condizioni iniziali). La risoluzione è quindi di tipo diretto e non iterativo. Anche in questo caso abbiamo utilizzato un metodo alle differenze finite di tipo completamente esplicito.

Il programma di calcolo è stato scritto utilizzando il *linguaggio* FORTRAN[®]. Riportiamo di seguito alcune caratteristiche del programma.

I *dati di ingresso* relativi alla geometria della colonna e delle correnti sono riportati, insieme ai dati relativi ai parametri del modello nel file ‘dammine_cst_cst’ oppure ‘dammine_cst_pf’ oppure ‘dammine_pf_pf’. Anche in questo programma, per renderne più amichevole la gestione è stata aggiunta una subroutine che effettua il controllo dei dati in ingresso e permette l'eventuale modifica dei dati direttamente dallo schermo senza uscire dall'elaborazione. Si tratta di un sistema di domande e risposte nel quale il programma mostra i valori dei dati principali e permette la loro eventuale correzione. Si è introdotto questo sistema per simulare la presenza di un'interfaccia grafica.

La scelta della fluidodinamica così come la scelta dell'ammina da utilizzare può essere fatta, anche questa, con un sistema a domanda e risposta che è analogo a quello descritto per i dati in ingresso.



Il *controllo di convergenza* sui bilanci di materia viene effettuato su tutti i componenti e sulla temperatura. Questa scelta aumenta la precisione dei risultati, ma rallenta il raggiungimento della convergenza. Le caratteristiche di questa metodologia sono state commentate in un paragrafo della parte che riguarda la modellazione della colonna di assorbimento e a quella rimandiamo.

Quando i bilanci di materia e di energia convergono con la tolleranza voluta, i risultati ottenuti vengono stampati su uno dei file seguenti: ‘rammine_cst_cst’ oppure ‘rammine_cst_pf’ oppure ‘rammine_pf_pf’. In questi file sono riportati tutti i dati imputati nel programma, le portate molari per i singoli composti, le frazioni molari di tutti i composti, la temperatura per la corrente di liquido e per quella di vapore e il salto motore fittizio $Y(j)-Y_{eq}(j)$. I risultati sono anche stampati su un file adatto per il trasferimento dei dati su foglio elettronico “MS Excel”.

Nell’allegato C di questa relazione sono riportati i risultati di alcune simulazioni e il listato del programma di calcolo predisposto.

Nel seguito, nel paragrafo intitolato “risultati”, sono riportati in forma grafica, a scopo esemplificativo, alcuni fra i risultati ottenuti.

Parametri fisici

Per il gorgogliatore sono state utilizzate le caratteristiche (altezza massima del battente liquido pari a 30 cm, diametro di 0,5 m) dell’apparecchiatura di questo tipo presente in Sotacarbo. Le condizioni operative sono riportate nella tabella seguente.

Pressione totale	1	atm
Portata corrente gassosa	1	Kmol/h
Portata corrente liquida	10	Kmol/h
Conc. CO ₂ in	0,0528	Fraz. molare
Conc. COS in	0,0009	Fraz. molare
Conc. H ₂ S in	0,0163	Fraz. molare
Conc. ammina in	5,0	Kmol/m ³
T ammina in	25	°C
T vapore in	40	°C
K _G per CO ₂	5	Kmol/(m ² atm h)
K _G per H ₂ S	18	Kmol/(m ² atm h)

Tutti i parametri fisici utilizzati in questa modellazione (coefficiente di scambio termico, coefficienti di trasporti di materia, entalpie di reazione, calori di soluzione e costanti di equilibrio gas – liquido, etc.) sono stati calcolati con le stesse relazioni utilizzate per la colonna di assorbimento e quindi rimandiamo a quella sezione per la descrizione dei metodi utilizzati.

Risultati



Descriviamo di seguito alcuni risultati ottenuti con i modelli che abbiamo appena descritto. Riportiamo in particolare due risultati ottenuti utilizzando come solvente l'ammina MDEA simulando il comportamento del gorgogliatore con le due fluidodinamiche di estremità: CST_CST e PF_PF. Non riportiamo i risultati relativi al caso CST_PF perché sono quasi identici a quelli trovati per il secondo caso per la fase gas e a quelli trovati nel primo caso per la fase liquida.

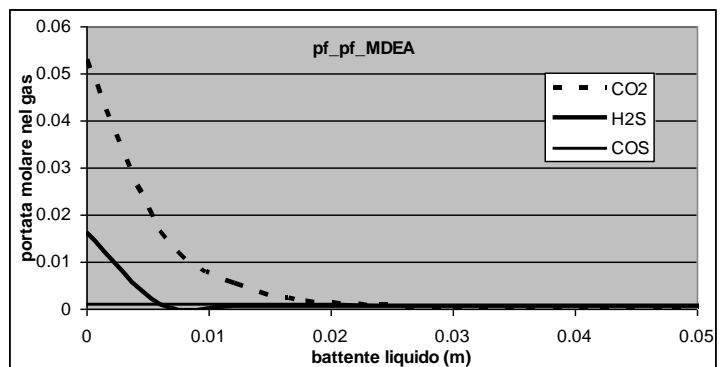
Il risultato relativo al sistema CST_CST è riassunto nella tabella riportata in questo paragrafo. Le efficienze di rimozione sono mediamente alte in quanto raggiungono il 94,6 per la CO₂ e il 96,4 % per l'H₂S, mentre si ferma al 78 % per il COS. Per quanto questi valori indichino un comportamento analogo a quello trovato con il pacchetto di simulazione Aspen Plus, i valori numerici sono molto differenti e poco confrontabili. In realtà le due simulazioni sono state condotte con dati abbastanza differenti. Innanzitutto su Aspen si è utilizzata una concentrazione di MDEA molto elevata, più di quella che viene solitamente utilizzata nei processi. Inoltre il valore del rapporto L/G è pari a uno nel caso di Aspen e pari a 10 nella nostra simulazione. I due parametri citati dovrebbero tendere a compensarsi, ma è ragionevole ritenere che il rapporto L/G abbia un'incidenza molto superiore. Riportiamo inoltre la tabella analoga ottenuta supponendo di utilizzare come solvente la MEA. Le efficienze di rimozione ottenute per questo caso sono ancora dello stesso ordine di grandezza, tuttavia risulta migliorata l'efficienza per la CO₂ (98 %) mentre diminuisce leggermente quella per H₂S (95 %) e rimane costante quella del COS (79 %).

CSTR/CSTR (Mura)				
	Gin	Lin	Lout	Gout
CO2	0.0528	0	0.04995	0.00285
H2S	0.0163	0	0.01572	0.00058
COS	0.0009	0	0.0007	0.0002
H2O	0.0303	8.85	8.84	0.04
Inerti	0.8997	0	0	0.8997
DMEA	0	1.15	1.15	0
Totale	1	10	10.05637	0.94333

CSTR/CSTR (Mura)				
	Gin	Lin	Lout	Gout
CO2	0.0528	0	0.05187	0.00093
H2S	0.0163	0	0.01549	0.00081
COS	0.0009	0	0.00071	0.00019
H2O	0.0303	8.85	8.84	0.04
Inerti	0.8997	0	0	0.8997
MEA	0	1.15	1.15	0
Totale	1	10	10.05807	0.94163

Riportiamo inoltre la tabella analoga ottenuta supponendo di utilizzare come solvente la MEA. Le efficienze di rimozione ottenute per questo caso sono ancora dello stesso ordine di grandezza, tuttavia risulta migliorata l'efficienza per la CO₂ (98 %) mentre diminuisce leggermente quella per H₂S (95 %) e rimane costante quella del COS (79 %).

Il secondo risultato che riportiamo riguarda il sistema PF_PF. Il diagramma riporta la variazione della portata molare di CO₂ H₂S e COS nella corrente di gas lungo il battente liquido. Questo diagramma mostra il valore molto elevato raggiunto dall'efficienza di rimozione dei tre gas acidi nel sistema studiato. Si vede in particolare che H₂S e CO₂ sono assorbiti in modo quasi integrale già nei primi centimetri del battente. Il risultato finale ottenuto con Aspen Plus mostra delle efficienze inferiori, tuttavia questo risultato può essere agevolmente spiegato mediante le considerazioni fatte in precedenza per il sistema CST_CST. Crediamo sia utile segnalare che il simulatore Aspen non restituisce un risultato analogo a quello riportato in diagramma, ma soltanto quello finale globale.



Altri diagrammi sono stati ottenuti per diverse ammine e per diverse condizioni operative.



Tema di ricerca 5.2.5.2 “Tecnologie innovative che consentono la riduzione dei costi di investimento nelle centrali a polverino di carbone.”

“Analisi e modellazione del processo di cattura della CO₂ contenuta nel syngas da carbone”.

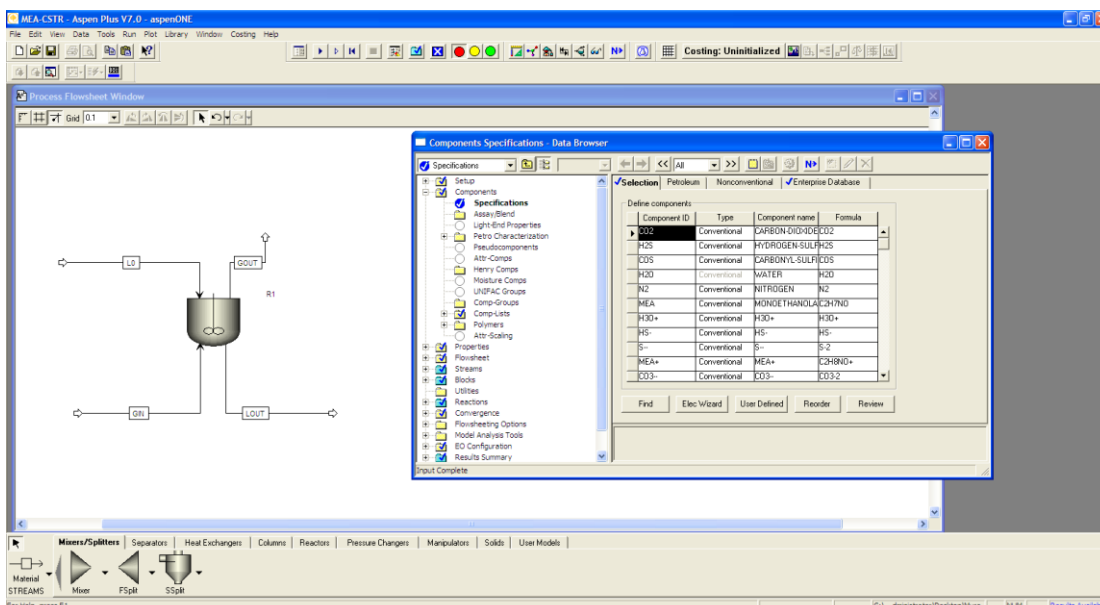
Poiché nel contratto era previsto che si dovesse affrontare una modellazione molto amichevole nei confronti dell’utente, abbiamo pensato di aggiungere alla modellazione effettuata sul sistema a gorgogliamento di gas con metodi auto-costruiti usando principalmente il linguaggio Fortran, anche una modellazione effettuata mediante l’uso di pacchetti di progettazione già disponibili. Si è pertanto scelto di condurre questo lavoro utilizzando i pacchetti di simulazione disponibili su Aspen.

Nel pacchetto di simulazione impiantistica Aspen Plus sono disponibili, per la modellazione di sistemi reagenti, 7 modelli principali denominati: RSTOIC, RYELD, REQUIL, RGIBBS, RPLUG, RCSTR e RBATCH.

I modelli RPLUG, RCSTR e RBATCH sono rigorosi ed applicabili rispettivamente per plug flow, CSTR e reattori batch. Il modello RSTOIC viene utilizzato invece nel caso in cui sia nota la stechiometria del sistema, ma sia trascurabile o sconosciuta la cinetica. Se invece sia la stechiometria che la cinetica non sono note viene utilizzato il modello RYELD. Nel caso di equilibrio di fase ed equilibrio chimico vengono utilizzati i modelli REQUIL e RGIBBS. Tutti i modelli ad eccezione di RPLUG e RBATCH possono essere alimentati con un numero qualsiasi di correnti.

Per quanto riguarda il problema da studiare in questo contesto, il primo sistema simulato è il caso in cui il comportamento sia della fase liquida che di quella gassosa sia assimilabile ad una fluidodinamica di tipo CSTR. L’alimentazione gassosa costituita da CO₂, H₂S, COS, H₂O e inerti e quella liquida contenente una soluzione acquosa di ammina, vengono alimentate al sistema secondo il flowsheet realizzato con il simulatore Aspen Plus di cui in Figura 1 è riportata l’immagine dell’interfaccia con l’utente.

Fig. 1: Flowsheet per il sistema cstr/cstr



Il modello utilizzato è denominato ELECNRTL. Questo consente la descrizione della fase liquida includendo la dissociazione totale o parziale delle molecole in ioni, prevedendo anche la possibile formazione di sali insolubili. Tutte le reazioni di dissociazione sono state considerate sufficientemente veloci affinché potessero essere considerate all’equilibrio. Nel pacchetto di



Tema di ricerca 5.2.5.2 “Tecnologie innovative che consentono la riduzione dei costi di investimento nelle centrali a polverino di carbone.”

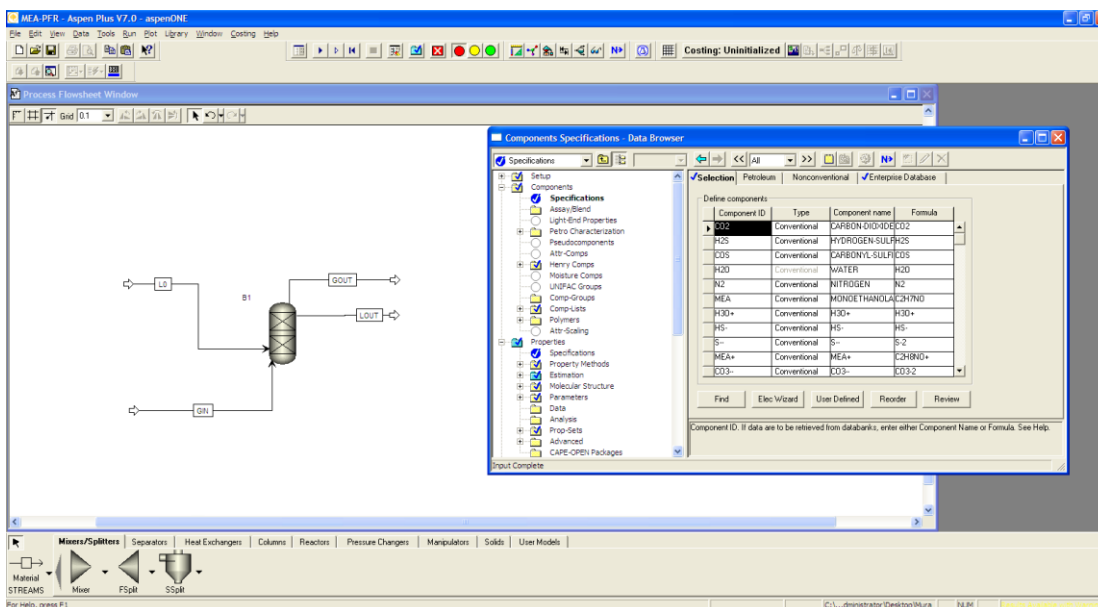
“Analisi e modellazione del processo di cattura della CO₂ contenuta nel syngas da carbone”.

simulazione Aspen Plus tutte le unità disponibili (reattori, colonne di distillazione o assorbimento, etc.) possono utilizzare il modello ELECNRTL.

Ovviamente la presenza di ioni nella fase liquida causa una forte non idealità della stessa ed è lasciata all'utente la decisione sulla scelta del modello termodinamico che meglio descrive il sistema in esame. Nel caso specifico si è utilizzato il modello NRTL.

Nel caso del sistema PFR/PFR non è possibile utilizzare il modello di reattore detto RPLUG perché questo non prevede la possibilità di due differenti correnti in alimentazione. Per questa ragione è stata utilizzata una colonna di assorbimento opportunamente settata. La Figura 2 mostra il flowsheet costruito con il simulatore. Per quanto riguarda la metodologia seguita, essa è analoga a quella del caso precedente.

Figura 2: Flowsheet per il sistema PFR/PFR



E' comunque opportuno fare alcune precisazioni. La prima è che nel simulatore Aspen i flowsheet rappresentano solo una visualizzazione grafica, che non necessariamente rispetta la fisicità del sistema. Pertanto le connessioni fra le correnti devono essere considerate solamente indicative. Allo stesso modo, anche la rappresentazione grafica delle unità operative (colonne, reattori, etc) è solo indicativa e non rispecchia necessariamente il modello matematico utilizzato.

Riguardo ai risultati ottenuti questi possono essere considerati un primo approccio al problema e possono essere integrati e confrontati con prove sperimentali atte a validare le assunzioni fatte specie per la scelta del modello termodinamico. Tuttavia essi costituiscono un valido punto di partenza su cui basare altre indagini future.

Nel seguito riportiamo alcuni risultati ottenuti.

Il primo è riassunto nella tabella riportata sulla destra e relativa ad un sistema in cui la sostanza assorbente è la MDEA in un

	PFR/PFR (Aspen)			
	Gin	Lin	Lout	Gout
CO2	5.28	0	3.0570	2.2230
H2S	1.63	0	1.6082	0.0218
COS	0.09	0	0.0039	0.0861
H2O	3.03	70	66.5608	6.4692
Inerti	89.97	0	0.0006	89.9694
DMEA	0	30	29.9984	0.0016
Totale	100	100	101.2289	98.77114



Tema di ricerca 5.2.5.2 “Tecnologie innovative che consentono la riduzione dei costi di investimento nelle centrali a polverino di carbone.”

“Analisi e modellazione del processo di cattura della CO₂ contenuta nel syngas da carbone”.

gorgogliatore in cui si assume che le correnti di gas e liquido seguano ambedue una fluidodinamica di tipo PF. Il dato principale è che l'efficienza di rimozione della CO₂ è prossima al 60 % mentre quella dell'H₂S raggiunge quasi il 99 %.

A titolo di confronto, riportiamo i risultati ottenuti per lo stesso sistema fisico, ma ipotizzando che la fluidodinamica di ambedue le correnti sia assimilabile a quella di mescolamento ideale. Il risultato è riportato nella tabella che si trova sulla destra. L'aspetto più appariscente di questo risultato è che le efficienze di rimozione sono in questo caso molto inferiori a quelle calcolate con il modello precedente (9 e 4 % rispettivamente). Per quanto questo risultato fosse prevedibile in linea di principio, lo scostamento fra i due risultati appare molto marcato.

CSTR/CSTR (Aspen)				
	Gin	Lin	Lout	Gout
CO2	5.28	0	0.463149	4.81684
H2S	1.63	0	0.072359	1.557638
COS	0.09	0	0.007658	0.082342
H2O	3.03	70	70.59809	2.431883
Inerti	89.97	0	0.14512	89.82488
DMEA	0	30	29.99966	0.000344
Totale	100	100	101.286	98.71393



3. PRINCIPALI SOGGETTI COINVOLTI

Il lavoro riportato in questa relazione è stato eseguito in maniera quasi integrale dal gruppo di lavoro coordinato dal titolare del contratto. Tuttavia, per una parte si è preferito chiedere la collaborazione di un soggetto di alta specializzazione esterno al gruppo.

La parte del lavoro per la quale si è chiesto il contributo riguarda la modellazione condotta utilizzando il pacchetto di simulazione Aspen Plus. La ragione per cui abbiamo preferito seguire questa linea deriva principalmente dalla necessità di utilizzare per il caso in studio dei modelli che non sono quelli di uso standard, ma derivano dalla composizione di un certo numero di opzioni standard. La persona alla quale abbiamo chiesto collaborazione ha maturato una forte esperienza nell'uso del pacchetto di simulazione citato, in quanto ha svolto sia la sua tesi di laurea specialistica, sia la sua tesi di dottorato di ricerca avvalendosi di questo strumento di calcolo.

Il risultato ottenuto è stato di pieno soddisfacimento.



4. MODIFICHE E VARIANTI AL PROGETTO

Nell'esecuzione del lavoro non sono state apportate varianti sostanziali al programma di lavoro preventivato.

Vogliamo tuttavia citare una piccola variazione nella forma in cui è stato eseguito il lavoro e che riguarda l'usabilità dei programmi di calcolo predisposti. Il problema deriva dalle caratteristiche del linguaggio Fortran per il quale la variazione dei dati in ingresso non risulta particolarmente semplice per un utente non abituato all'uso di questo linguaggio. Si era pensato di inserire un'interfaccia grafica, tuttavia questo risultato è apparso subito di difficile esecuzione. Essendo tuttavia evidente l'esigenza appena descritta, abbiamo optato per l'inserimento all'interno del programma sorgente di un sistema di variazione amichevole dei dati in ingresso. In ciascun programma è stato quindi inserito un blocco di programmazione (sotto forma di subroutine) che permette, dopo la lettura dei dati principali da un file di lettura e prima dell'esecuzione del programma, la loro eventuale modifica. Si tratta di un sistema del tipo a domanda e risposta in cui all'utente viene chiesto se intende modificare i dati appena letti e stampati a schermo. In caso di risposta negativa il programma viene avviato. In caso di risposta affermativa viene attivato un nuovo sistema a domanda e risposta che permette di modificare i dati uno per volta.



Tema di ricerca 5.2.5.2 *“Tecnologie innovative che consentono la riduzione dei costi di investimento nelle centrali a polverino di carbone.”*

“Analisi e modellazione del processo di cattura della CO₂ contenuta nel syngas da carbone”.

5. DIFFUSIONE DEI RISULTATI

E' stata inviata per l'accettazione una memoria al prossimo congresso CCT, che riguarda la modellazione su Aspen Plus di apparecchiature di assorbimento a fase liquida continua e fase gas dispersa (gorgogliatori) ed il confronto dei risultati con quelli ottenuti da altri modelli.



6. BIBLIOGRAFIA

- ABOUDHEIR et al., 2003. Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO₂-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions. *Chemical Engineering Science*. pp 5195-5210.
- AL-BAGHLI et al., 2001. A rate-based model for the design of gas absorbers for the removal of CO₂ and H₂S using aqueous solutions of MEA and DEA. Elsevier. pp 31-43.
- R.L. BEINOT et al., 1978. Vapour pressure and calorimetric data for the solution of sulphur dioxide in aprotic solvents. *Can. J. Chem.* VOL. 57. pp. 1319-1323.
- A. BENAMOR, M.K. AROUA, 2005. Modeling of CO₂ solubility and carbamate concentration in DEA, MDEA and their mixtures using the Deshmukh–Mather model. Elsevier. pp 150-162.
- W. L. BOLLES and JAMES R. FAIR, 1982. Improved mass-transfer model enhances packed-column design. *Chemical Engineering*. 109-116.
- BOSCH et al., 1989. Mass transfer with complex chemical reactions. *Gas separation and purification*. Vol. 3.
- COLIN F. ALIE, 2004. CO₂ Capture With MEA: Integrating the Absorption Process and Steam Cycle of an Existing Coal-Fired Power Plant. Thesis presented to the University of Waterloo.
- DANESHVAR et al, 2004. The Equilibrium Solubility of Carbon Dioxide in the Mixed Aqueous Solutions of Triisopropanolamine and Monoethanolamine in the Range 30-70 °C and Low Partial Pressures. *Iran. J. Chem and Chem. Eng.* Vol. 23. pp 109- 115.
- R. DUGAS et al, 2009. Absorber model for CO₂ capture by monoethanolamine – application to CASTOR pilot results. *Energy Procedia*. pp 103-107.
- DUGAS and ROCHELLE, 2009. Absorption and desorption rates of carbon dioxide with monoethanolamine and piperazine. *Energy Procedia*. pp 1163-1169.
- GLASSCOCK and ROCHELLE, 1993. Approximate simulation of CO₂ and H₂S absorption into aqueous alkanolamines. *AIChE Journal*. Vol 39. pp. 1389-1397.
- GODINI and MOWLA, 2007. Selectivity study of H₂S and CO₂ absorption from gaseous mixtures by MEA in packed beds. *Science direct*.
- GOMEZ C. et al, 2003. Simulation of an industrial packed column for reactive absorption of CO₂. *Latin American Applied Research*. Pp 201-205.
- HSU-HSIANG CHENG and CHUNG-SUNG TAN, 2009. Carbon Dioxide Capture by Blended Alkanolamines in Rotating Packed Bed. *Energy Procedia*. pp 925-932.
- R. IDEM et al, 2009. Kinetics, Modeling, and Simulation of the Experimental Kinetics Data of Carbon Dioxide Absorption into Mixed Aqueous Solutions of MDEA and PZ using Laminar Jet Apparatus with a Numerically Solved Absorption-Rate/Kinetic Model. *Energy Procedia*. pp 1343-1350.
- JAGUSHTE and MAHAJANI, 1999. Low pressure equilibrium between H₂S and alkanolamine revisited. *Indian journal of chemical technology*. Vol. 6. pp. 125-133.
- KENT and HEISEMBERG, 1976. Better data for amine treating. *Hydrocarbon processing*. pp 87-90.
- I. KIM, E. T. HESSE et al., 2009. Enthalpies of Absorption of CO₂ in Aqueous Alkanolamine Solutions from e-NRTL Model. *Energy Procedia*. pp 829-835.



- J. N. KNUDSEN et al, 2009. Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents. *Energy Procedia*. pp 783-790.
- A. KOHL and R. NIELSEN, 1997. *Gas purification*. Fifth edition. Houston, Texas: Gulf Publishing Company.
- MANDAL at al., 2004. Selective absorption of h₂S from gas streams containing H₂S and CO₂ into aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and 2.amino.2.methyl-1-propanol. Elsevier. pp. 191-202.
- MOHAMADBIGY et al., 2005. Amine absorption column design using mass transfer rate simulation. *Petroleum and coal*.
- PACHECO and ROCHELLE, 1998. Rate-based modelling of reactive absorption of CO₂ and H₂S into aqueous methyldiethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 37. pp 4107-4117.
- PERRY R.H & GREEN DON W., 1998. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7th Edition. Australia, McGraw Hill. Cap. 2.
- J. M. PLAZA et al, 2009. Modeling CO₂ Capture with Aqueous Monoethanolamine. *Energy Procedia*. pp 1171-1178.
- M. L. POSEY and al., 1995. A simple model for prediction of acid gas solubilities in alkanolamines. Elsevier. 181-186.
- QI YANG et al, 2009. A Carbon-13 NMR Study of Carbon Dioxide Absorption and Desorption with Aqueous Amine Solutions. *Energy Procedia*. pp 955-962.
- RÉDA SIDI-BOUMEDINE et al, 2004. Experimental determination of carbon dioxide solubility data in aqueous alkanolamine solutions. *Fluid Phase Equilibria*. pp 85-94.
- SULAIMAN et al., 1998. Analysis of equilibrium data of co₂ in aqueous solutions of diethanolamine (dea), methyldiethanolamine (mdea) and their mixtures using the modified their mixtures using the modified. *Trans. IChemE*, Vol. 76. pp 961-968.