



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

**FACOLTÀ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI PRINCIPI E IMPIANTI DELL'INGEGNERIA
CHIMICA**

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA CHIMICA E DEL PROCESSI INDUSTRIALI**

**PROCESSO DI RIMOZIONE DEI TAR DA
SYNGAS TRAMITE LAVAGGIO CON ACQUA:
VALUTAZIONE DI UNA NUOVA TECNOLOGIA,
ANALISI TECNICA E DIMENSIONAMENTO
D'IMPIANTO**

Relatore: Prof. Alberto Bertucco

Correlatore: Ing. Guido Collodi

Ing. Maria Sudiro

Laureando: MATTEO GHENO

ANNO ACCADEMICO 2010-2011

Indice

Introduzione	7
Capitolo 1 – La gassificazione della biomassa.....	9
1.1 Aspetti fondamentali	9
1.1.1 Descrizione del processo.....	10
1.1.2 Tipi di gassificatori	11
1.1.2.1. <i>A letto fisso updraft</i>	11
1.1.2.2. <i>A letto fisso downdraft</i>	12
1.1.2.3. <i>A letto fluido</i>	13
1.1.2.4. <i>A letto trascinato</i>	14
1.1.3 Problemi legati alla purezza del syngas	15
1.2 I composti idrocarburici condensabili (<i>tar</i>).....	15
1.2.1 Classificazione	16
1.2.1.1. <i>Classificazione basata sulla temperatura di ebollizione</i>	16
1.2.1.2. <i>Classificazione in tar primari, secondari e terziari</i>	16
1.2.1.3. <i>Classificazione per classe d'appartenenza</i>	18
1.2.2 Punto di rugiada	19
1.2.3 Fattori che influenzano la formazione dei <i>tar</i>	20
1.2.3.1. <i>Temperatura nel gassificatore</i>	20
1.2.3.2. <i>Tempo di permanenza nel gassificatore</i>	21
1.2.3.3. <i>Portata di agente ossidante</i>	22
1.3 Scopo della tesi.....	23
Capitolo 2 – Metodi per la rimozione dei <i>tar</i>	25
2.1 Cracking termico	25
2.1.1 Velocità di reazione	26
2.1.2 Vantaggi e svantaggi.....	28
2.2 Cracking catalitico.....	28
2.2.1 Catalizzatori	29
2.2.1.1. <i>Dolomia</i>	29
2.2.1.2. <i>Olivina</i>	29
2.2.1.3. <i>Metalli</i>	30
2.2.2 Catalizzatori industrialmente disponibili	30
2.2.2.1. <i>Fraunhofer</i>	31
2.2.2.2. <i>BASF</i>	31
2.2.2.3. <i>Süd-Chemie</i>	31

2.2.3	Vantaggi e svantaggi.....	31
2.3	Lavaggio con acqua.....	32
2.3.1	Scrubber a letto impaccato.....	32
2.3.2	Scrubber Venturi.....	35
2.3.3	Purificazione e recupero dell'acqua di lavaggio.....	36
2.3.4	Vantaggi e svantaggi.....	36
2.4	Lavaggio con olio.....	36
2.4.1	Schema dell'impianto OLGA.....	37
2.4.2	Vantaggi e svantaggi.....	39
2.5	Altre tecnologie.....	39
2.5.1	Wet-ESP integrato.....	39
2.5.1.1	<i>Valutazione delle prestazioni</i>	40
2.5.2	Adsorbimento su carbone.....	41
2.5.3	Cicloni.....	42
2.5.4	Filtri a maniche.....	42
2.6	Confronto delle tecnologie.....	43
Capitolo 3 – Simulazione: risultati e discussione.....		47
3.1	Definizione del problema.....	47
3.1.1	Identificazione della composizione dei tar.....	47
3.1.1.1	<i>Tar dewpoint calculator</i>	48
3.1.2	Composizione del syngas.....	49
3.1.3	Specifiche richieste.....	50
3.2	Validazione del modello termodinamico.....	50
3.2.1	Determinazione dei parametri di interazione binaria.....	51
3.2.1.1	<i>Acqua-toluene</i>	51
3.2.1.2	<i>Acqua-stirene</i>	52
3.2.1.3	<i>Acqua-naftalene</i>	53
3.2.1.4	<i>Acqua-Indene</i>	55
3.2.1.5	<i>Acqua-fenantrene, acqua-pirene, acqua-fluorantene</i>	56
3.2.1.6	<i>Tabella riassuntiva</i>	56
3.2.2	Henry components.....	56
3.2.3	Confronto con dati sperimentali.....	57
3.2.3.1	<i>Esperimento riportato da Bhave et al. (2008)</i>	57
3.2.3.2	<i>Esperimento riportato da Mandwe et al. (2006)</i>	59
3.2.4	Influenza della pressione.....	59
3.3	Simulazione del processo.....	60
3.3.1	Schema di riferimento.....	60
3.3.2	Impostazioni utilizzate nel simulatore.....	62

3.3.2.1.	<i>Scrubber</i>	62
3.3.2.2.	<i>Scambiatori di calore</i>	62
3.3.2.3.	<i>Flash</i>	63
3.3.2.4.	<i>Stream calculator</i>	63
3.3.2.5.	<i>Splitter</i>	63
3.3.3	Risultati	63
3.3.3.1.	<i>Caso base</i>	63
3.3.3.2.	<i>Caso con riciclo</i>	71
3.3.3.3.	<i>Caso con due colonne di lavaggio</i>	78
3.3.3.4.	<i>Riepilogo</i>	82
3.3.3.5.	<i>Condizioni d'esercizio proposte</i>	83
3.4	Trattamenti a valle	85
3.4.1	<i>Wet Electrostatic Precipitator</i>	85
3.4.2	Processo Rectisol	86
3.5	Trattamento delle acque	92
3.5.1	Rimozione del fenolo tramite estrazione con solvente	92
3.5.1.1.	<i>Altri trattamenti</i>	97
Capitolo 4 – Dimensionamento ed analisi economica	101
4.1	Dimensionamenti	101
4.1.1	Scrubber	101
4.1.1.1.	<i>Metodo INTALOX</i>	101
4.1.1.2.	<i>Metodo KG-Tower</i>	104
4.1.1.3.	<i>Metodo Standard Foster Wheeler</i>	106
4.1.2	Scambiatori di calore	108
4.1.2.1.	<i>Air-cooler (E-101)</i>	108
4.1.2.2.	<i>Scambiatore a fascio tubiero (E-102)</i>	110
4.1.3	Vessel	111
4.1.3.1.	<i>Separatore S-101</i>	112
4.1.3.2.	<i>Flash F-101</i>	114
4.1.4	Scelta della pompa	114
4.2	Analisi economica	116
4.2.1	Determinazione del costo d'investimento	116
4.2.1.1.	<i>Scrubber</i>	118
4.2.1.2.	<i>Scambiatori di calore</i>	119
4.2.1.3.	<i>Vessel</i>	119
4.2.1.4.	<i>Pompa</i>	119
4.2.1.5.	<i>Riepilogo</i>	120
Conclusioni	121

Riferimenti bibliografici.....	123
Appendice A.....	129
Appendice B.....	139
B.1 Conversazione avuta con Bhave	139
B.2 Conversazione avute con fornitori d'impianti.....	141
B.2.1 Outotec.....	141
B.2.2 QVF Engineering GmbH	142

Introduzione

La necessità di ottenere carburanti e materie prime per la produzione di *chemicals* da fonti rinnovabili ha fatto sì che, negli ultimi anni, si sia manifestata una particolare attenzione, sia nel mondo accademico che industriale, verso il processo di gassificazione della biomassa per ottenere syngas. Il syngas è un intermedio da cui è possibile ricavare diversi prodotti come benzine sintetiche (Fischer-Tropsch), metano sintetico (SNG), metanolo.

Uno dei problemi connessi all'utilizzo del syngas ottenuto dalle biomasse è dovuto alla presenza dei *tar* i quali, in caso di condensazione, causano lo sporco delle apparecchiature dei processi a valle della gassificazione.

Per risolvere questo problema vengono proposte diverse soluzioni tecniche, che variano dalla distruzione dei *tar* tramite cracking termico o catalitico, al loro assorbimento in un solvente. Queste tecniche però presentano consistenti svantaggi: il cracking causa l'ossidazione totale anche di parte della CO e dell' H_2 presenti nel gas, mentre il sistema di assorbimento del gas prevede l'utilizzo di un olio come liquido di lavaggio, che può creare problemi di gestione dell'impianto stesso.

Si è voluto perciò valutare l'efficienza di un nuovo processo di separazione dei *tar* dal syngas, che prevede un lavaggio con acqua. In questo caso i vantaggi principali sono che si evita ogni perdita di CO e di H_2 , e che si utilizza l'acqua come liquido di lavaggio.

L'analisi è stata condotta mediante simulazione di processo, durante un tirocinio svolto presso Foster Wheeler Italiana a Corsico (MI).

Il primo Capitolo ha lo scopo di introdurre il concetto di gassificazione della biomassa e di definire cosa sono i *tar*, che problemi causano e come si classificano.

Il Capitolo 2 comprende la descrizione dei processi disponibili per la rimozione dei *tar* dal syngas, con particolare attenzione al cracking termico e catalitico, al processo OLGA e all'introduzione del processo di lavaggio con acqua.

Nel Capitolo 3 si passa alla definizione dettagliata del problema, alla descrizione del metodo usato per la sua risoluzione ed alla presentazione dei risultati ottenuti dalla simulazione del processo.

Prima di procedere con la simulazione si è definito il sistema termodinamico che meglio descrive il sistema in esame, e si è effettuata la regressione di dati sperimentali per l'identificazione di alcuni parametri del modello. Per accertarsi che il modello termodinamico descriva nel miglior modo il sistema si sono confrontati dati sperimentali reperiti in letteratura con i risultati ottenuti al simulatore nelle stesse condizioni operative.

Successivamente si è passati all'identificazione di una configurazione di base del processo di *water scrubbing*. Su questa configurazione si sono svolte analisi di sensitività per capire come la variazione delle condizioni operative influisse sulla separazione dei *tar*.

Si è così individuata una possibile configurazione che permette di massimizzare l'efficienza di rimozione dei *tar* dal syngas.

Non ritenendo sufficiente il risultato di rimozione dei *tar* ottenuto con il solo lavaggio con acqua, si è integrato il sistema di *water scrubbing* con il processo Rectisol che viene usato per la rimozione dal gas della CO₂ e dei gas acidi (in particolare H₂S).

Sulla base delle informazioni riportate da Bartone e White (2007) si è proposto una configurazione del sistema di preparazione del syngas per la sua alimentazione alla torre di lavaggio del Rectisol, che permette di ottenere una composizione compatibile con l'esercizio del processo stesso. Si è così trovata una soluzione al problema dovuto alla presenza dei *tar* nel syngas.

Come indicato dall'azienda il sistema di trattamento delle acque reflue ha un'importanza non secondaria nel sistema in studio. In particolare l'eliminazione del fenolo dall'acqua, prima di un possibile riutilizzo di questa, è un'operazione molto costosa. Si è perciò voluto offrire un'alternativa al processo di ossidazione biologica del fenolo, che consiste nella rimozione del fenolo mediante estrazione con metilisobutilchetone (MIBK) come solvente.

Il Capitolo 4 riguarda il dimensionamento delle apparecchiature previste nel sistema di *water scrubbing* e l'analisi economica dell'impianto. I dimensionamenti sono stati fatti seguendo i procedimenti descritti in letteratura e i risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli calcolati usando programmi messi a disposizione dall'azienda. Per quanto riguarda l'analisi economica, si è utilizzato in metodo descritto da Turton *et al.* (2009) per l'identificazione di una stima del costo d'investimento necessario per la realizzazione dell'impianto.

Desidero ringraziare l'Ing. Luigi Bressan per avermi dato la possibilità di svolgere questo lavoro all'interno degli uffici di Foster Wheeler Italiana e l'Ing. Guido Collodi per le indicazioni e i consigli datimi durante lo svolgimento del lavoro stesso.

Capitolo 1

La gassificazione della biomassa

In questo primo capitolo si introducono la gassificazione della biomassa ed i processi industrialmente disponibili per la produzione di syngas. Si definiscono e classificano i *tar* ed infine si descrive il problema causato dalla presenza dei *tar* nel gas di sintesi.

1.1 Aspetti fondamentali

In generale, con il termine biomassa si intende una serie di composti organici di origine vegetale. Il contributo della biomassa alla produzione mondiale di energia corrisponde, al giorno d'oggi, a circa il 10% dell'energia totale.

L'Unione Europea ha fissato come obiettivo il raggiungimento del traguardo di produzione del 20% dell'energia da fonti rinnovabili entro il 2020. El-Rub (2008) riporta che la biomassa può essere convertita in un vettore energetico tramite processi biologici o termici; in particolare la conversione termica della biomassa potrà avere un ruolo importante nel raggiungimento degli obiettivi posti dall'Unione Europea.

La gassificazione della biomassa è un processo che trasforma la biomassa in un gas ad alto potere calorifico.

La materia prima è ottenuta o da scarti di altre lavorazioni oppure, nel caso venga coltivata appositamente, può essere sostituita da altra biomassa che sarà utilizzata in seguito.

Bridgwater (1994) elenca una serie di motivi che hanno contribuito allo sviluppo di questa tecnologia:

- certezza di poter produrre energia a lungo termine;
- miglioramento della qualità dell'ambiente, visto che come biomassa da gassificare si possono utilizzare scarti di altre attività;
- limitazione delle emissioni di gas-serra nell'ambiente: parte della CO₂ emessa durante la combustione dei carburanti prodotti è quella fissata dalle biomasse durante la crescita;
- miglioramento della gestione e sfruttamento di terreni non coltivati;
- possibilità di sviluppo socio-economico per le regioni meno sviluppate;
- nel caso in cui sia possibile concentrare in un unico sito una grande quantità di biomassa si può costruire un impianto adeguato con tutti i vantaggi connessi.

Tra i maggiori problemi connessi all'utilizzo di biomassa come materia prima in un processo di gassificazione ci sono la coltivazione, la raccolta ed il trasporto al sito di gassificazione. Nel caso in cui la biomassa provenga da scarti di altri processi questi problemi non sussistono, ma bisogna renderla conforme all'impiego nel gassificatore.

La biomassa è un combustibile solido, perciò problematico da utilizzare nella maggior parte delle applicazioni industriali: la gassificazione trasforma appunto questi combustibili in un prodotto gassoso, di più semplice utilizzo, detto syngas. Questo è costituito da una miscela ricca di CO e H₂ e quindi ad alto potere energetico, può essere impiegato:

- Per ottenere *chemicals* (CH₃OH, CH₄, reazioni di Fischer-Tropsch ed altri composti ossigenati);
- per la produzione di idrogeno;
- in celle a combustibile;
- come combustibile in una turbina per produrre energia elettrica;
- come combustibile per produrre calore ad elevata temperatura;

Per i diversi impieghi del gas sono richiesti diversi gradi di purezza dello stesso.

1.1.1 Descrizione del processo

La gassificazione è un processo per convertire, attraverso ossidazione parziale ad elevate temperature e tramite l'utilizzo di un agente ossidante, un combustibile solido ricco di carbonio in un gas di sintesi formato da H₂, CO, CO₂, CH₄, H₂O e con tracce di ceneri e *tar*, composti organici altobollenti di cui si tratterà successivamente.

Come agente ossidante si possono utilizzare aria, ossigeno e vapore acqueo, oppure una loro miscela.

Nel caso in cui si usi aria, i prodotti sono diluiti in N₂.

La gassificazione, come sintetizzato da Bridgwater (1994) avviene in tre step:

- essiccamento: l'elevata temperatura all'interno del gassificatore diminuisce l'umidità presente nella biomassa
- pirolisi: il combustibile riscaldato sopra i 350°C in assenza di sostanze ossidanti pirolizza. Reed e Das (1988) spiegano che durante la pirolisi si ha la rottura, causata dal calore fornito, di alcuni dei legami chimici del combustibile e dalla materia prima (biomassa). I prodotti della reazione di pirolisi sono char (ceneri ed altri residui solidi), *tar* (idrocarburi condensabili) e gas. La resa relativa di questi tre prodotti dipende principalmente dalla velocità di riscaldamento e dalla temperatura raggiunta
- gassificazione: i residui carboniosi (charcoal) prodotti dalla pirolisi reagiscono con l'agente ossidante per formare H₂ e CO. Queste reazioni identificano la sezione di riduzione.

Come riportato da Reed e Das (1988) la pirolisi e la gassificazione sono processi endotermici. Il calore necessario per sostenerle è fornito, nella gassificazione diretta, dalla combustione di

parte del gas di pirolisi. In particolare nei sistemi in cui la biomassa fluisce in controcorrente con l'agente gassificante (updraft) si ha la combustione totale di parte del charcoal, mentre nei sistemi in cui l'agente gassificante è iniettato direttamente nella zona di riduzione del gassificatore (downdraft) si brucia una parte dei tar. Queste reazioni fanno sì che nel gas di sintesi prodotto si possano trovare anche CO_2 e H_2O .

1.1.2 Tipi di gassificatori

Nel lavoro di Rajvanshi (1986) è riportato che i gassificatori sono classificati in funzione della zona in cui il gas ossidante è iniettato all'interno del gassificatore stesso. Si distinguono gassificatori updraft e downdraft a seconda che l'agente ossidante sia alimentato dal fondo oppure no.

Bridgwater A.V. (1994) riporta che i principali tipi di gassificatore usati per la conversione termica della biomassa sono:

- a letto fisso
 - updraft
 - downdraft
- a letto fluido
- a flusso trascinato

1.1.2.1. A letto fisso updraft

Una rappresentazione schematica di questo gassificatore è riportata in Figura 1.1.

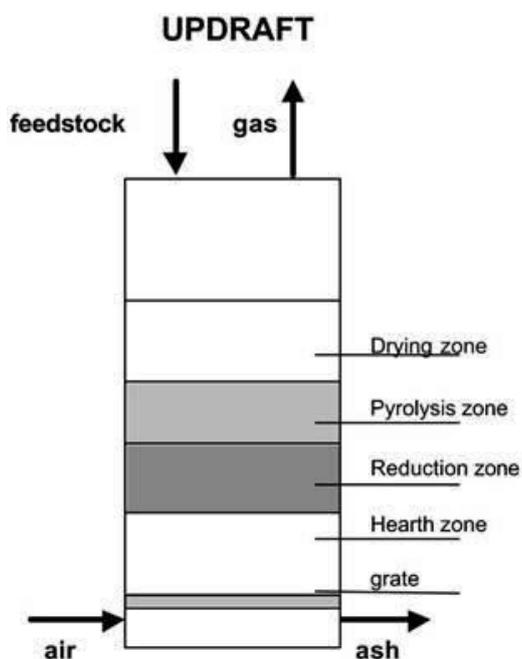


Figura 1.1: Schema di gassificatore updraft (Belgiorno et al., 2003)

Reed e Das (1988) ne descrivono il funzionamento.

L'agente ossidante è alimentato dal fondo del reattore e salendo verso l'alto sviluppa un flusso in controcorrente con la biomassa, alimentata con una tramoggia alla testa del gassificatore. La biomassa caricata nella tramoggia fa da tappo per il gas, il quale esce solo attraverso un condotto dedicato, e la biomassa si muove verso il basso in una corrente di gas caldi che salgono dalla base.

Appena entra nel gassificatore la biomassa viene riscaldata ed essiccata, poi passa alla zona di pirolisi dove reagisce a formare *tar*, gas e residui carboniosi (charcoal). I gas e parte dei *tar* prodotti in questo step escono dal gassificatore, in particolare i *tar* sono trascinati nel flusso di gas che sale.

Parte di questi *tar* invece condensano prima di uscire dal gassificatore in quanto la biomassa alimentata causa un abbassamento della temperatura dei gas verso l'alto. Il condensato si deposita sulla biomassa stessa e viene nuovamente riportato nella zona di pirolisi, dove reagisce per formare gas e ceneri.

Scendendo verso la sezione di riduzione (sezione in cui si ha la vera e propria gassificazione) il charcoal reagisce con l'agente ossidante per formare CO e H₂.

Come accennato in precedenza, alla base del gassificatore il gas in ingresso ossida completamente quanto è rimasto dei residui carboniosi generando così il calore necessario alle reazioni di gassificazione e pirolisi soprastanti.

Il vantaggio principale di questo gassificatore è la semplicità di costruzione e l'elevata efficienza termica. D'altra parte, il gas prodotto contiene un'elevata quantità di *tar*: infatti Rabou (2004) e Lattner *et al.* (2007) riportano che nei gas di sintesi si possono trovare fino a 100 g/Nm³ di *tar*. Milne *et al.* (1998) confermano il dato per cui in media la concentrazione dei *tar* è di circa 50 g/Nm³.

La grande quantità di *tar* prodotta non è un problema se i gas di sintesi sono bruciati, se invece devono essere usati in un processo a valle è necessario provvedere alla loro rimozione.

1.1.2.2. A letto fisso downdraft

La biomassa è inserita nel reattore allo stesso modo che nel reattore updraft. Invece l'agente gassificante entra in contatto con la biomassa che sta pirolizzando prima che con i char, e supporta una fiamma che brucia parte dei gas prodotti dalla pirolisi in atto. Il calore sviluppato da questa fiamma sostiene energeticamente la pirolisi. Una schematizzazione di questo gassificatore è presente in Figura 1.2.

All'interno del gassificatore è iniettato ossigeno in difetto in modo che i gas prodotti dalla pirolisi (in particolare CO e H₂) non si ossidino. Alla fine della fase di pirolisi il gas è composto quasi in eguale misura da CO₂, CO, H₂O, H₂.

Milne *et al.* (1998) spiegano che la particolare configurazione di questo gassificatore permette che avvenga la "flaming pyrolysis". Questo significa che la fiamma (a circa 1000÷1400°C) si

propaga nei vuoti tra la biomassa in fase di pirolisi e brucia parte dei *tar* appena prodotti, limitando così la produzione di *tar* rispetto al gassificatore updraft.

Lattner *et al.* (2007) affermano che è importante assicurare una sufficiente penetrazione dell'agente ossidante nel letto di biomassa; nel caso in cui questo non si verifici non si avrà una zona di ossidazione omogenea in tutta la sezione del gassificatore, con la conseguente uscita nel gas di sintesi dei *tar* prodotti dalla pirolisi.

Il gas di sintesi ottenuto esce dal fondo del gassificatore.

Milne *et al.* (1998), Rabou (2004) e Lattner *et al.* (2007) sono d'accordo nell'affermare che la concentrazione di *tar* nel gas di sintesi all'uscita di un gassificatore downdraft è di circa 1 g/Nm³.

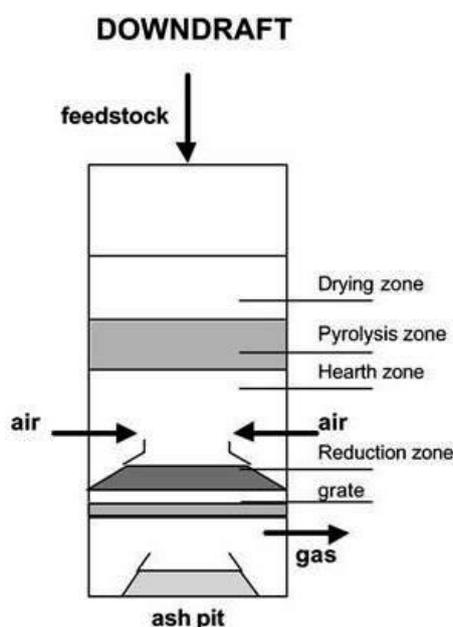


Figura 1.2: Rappresentazione schematica di un reattore downdraft (Belgiorno *et al.*, 2003)

Il principio di funzionamento dei gassificatori downdraft fa sì che siano molto sensibili al tipo di biomassa da gassificare, ed in particolare bisogna prestare attenzione al contenuto di umidità della biomassa stessa, Lattner *et al.* (2007). Infatti un elevato contenuto di umidità impedisce di raggiungere temperature sufficientemente alte per far reagire i *tar* prodotti dalla pirolisi.

1.1.2.3. A letto fluido

È un nuovo tipo di gassificatore che si basa sull'eccellente grado di mescolamento e l'elevata velocità di reazione che si ottengono in un letto fluidizzato. Uno schema di questo gassificatore è riportato in Figura 1.3. Il letto è costituito da una miscela di biomassa e sabbia di silice. Al posto della sabbia di silice si possono usare altri materiali, in particolare minerali che catalizzano la decomposizione dei *tar*, ma di questo si tratterà più avanti.

L'elevato mescolamento all'interno di questo gassificatore consente di raggiungere una temperatura omogenea (circa 800÷850°C) dappertutto. Pertanto non si possono distinguere diverse zone di reazione, come invece si può fare per le due configurazioni sopra descritte.

L'agente gassificante è alimentato dalla base e passa attraverso il letto di materiale solido.

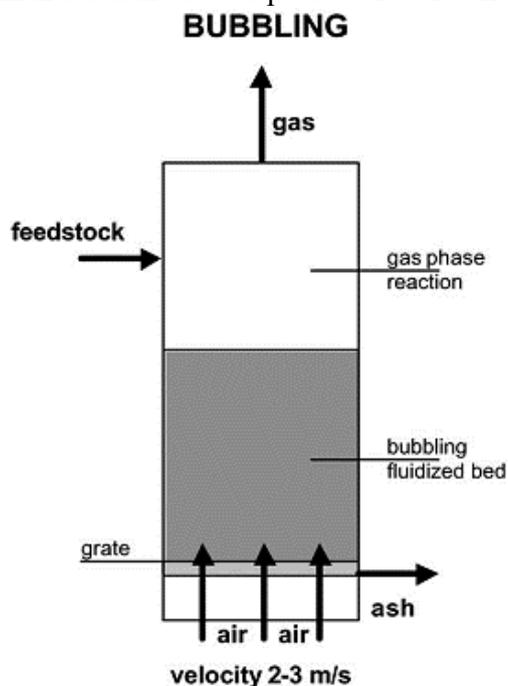


Figura 1.3: Schema di reattore a letto fluido bollente (Belgiorno *et al.*, 2003)

La conversione della biomassa avviene nel “letto bollente” e solo poche particelle vengono trasportate dal gas. Si può raggiungere il 100% di conversione della parte carboniosa, a meno che le particelle fini non siano trascinate fuori dal gassificatore. A valle è previsto un ciclone, che fa riciclare le particelle carboniose all'interno del reattore.

Il *Bubbling Fluid Bed Gasifier* tende a produrre una quantità di *tar* intermedia tra quella dei reattori *updraft* e *downdraft*. In particolare, dai dati presentati da Milne *et al.* (1998), Rabou (2004) e Lattner *et al.* (2007), si può affermare che questo gassificatore produce gas di sintesi con un valore di circa 10 g/Nm³ di *tar*.

1.1.2.4. A letto trascinato

Con questa tipologia di reattore non è presente materiale inerte nel letto, ma è richiesto che la biomassa sia alimentata in particelle fini (Bridgwater 1994). Si lavora ad una temperatura compresa tra i 1300°C e i 1500°, a seconda che come agente gassificante si utilizzi aria od ossigeno. Le alte temperature fanno sì che la quantità di *tar* prodotta sia trascurabile. Allo stesso tempo però la temperatura crea problemi per cui solo delle particolari alimentazioni possono essere usate. Questo fa sì che il gassificatore a letto fluidizzato sia poco impiegato nella gassificazione di biomassa.

1.1.3 Problemi legati alla purezza del syngas

Se il gas di sintesi viene utilizzato in processi a valle di quello di gassificazione, e se è raffreddato al di sotto del punto di rugiada dei *tar*, si verificano dei problemi dovuti alla presenza di questi composti, come:

- sporcamento delle apparecchiature a valle;
- contaminazione delle correnti con cui vengono a contatto;
- necessità di purificare le correnti d'acqua con cui i *tar* polari vengono assorbiti.

È quindi necessario provvedere alla rimozione od eliminazione dei *tar*: essi, una volta separati dal gas di sintesi, possono essere alimentati al gassificatore assieme alla biomassa oppure possono essere bruciati. Ci sono tuttavia applicazioni per cui non è necessario rimuovere i *tar* dal syngas, ad esempio se questi vanno bruciati in apposite caldaie per produrre vapore.

1.2 I composti idrocarburici condensabili (*tar*)

Secondo la definizione proposta da Milne *et al.* (1998) con il termine *tar* si comprende una vasta gamma di composti organici aromatici, poliaromatici e lineari prodotti durante la conversione termica di biomassa a syngas tramite gassificazione.

Essi sono dei sottoprodotti del processo di gassificazione, si formano a temperature comprese tra i 400°C e i 1000°C circa, e sono presenti nel syngas in fase vapore ma condensano e formano aerosol nel caso la temperatura scenda sotto il punto di rugiada, compreso tra i 150°C e i 300°C.

Secondo la definizione data dall'*Energy research Center of the Netherlands* (ECN) i *tar* sono composti con peso molecolare maggiore del benzene (78 g/mole), che perciò non è classificabile come *tar*.

Caratteristica fondamentale dei *tar* è il loro punto di rugiada (*dew point*). van Paasen *et al.* (2005) spiegano che il *tar dew point* identifica la temperatura alla quale la prima molecola di un composto che fa parte dei *tar* condensa, in altre parole il punto di rugiada è la temperatura in cui la pressione parziale dei *tar* è uguale al valore di saturazione. Questo non significa che la condensazione debba avvenire istantaneamente; anzi, la cinetica di questo processo può essere lenta causando una sovrassaturazione del vapore. Il punto di rugiada dipende principalmente dal peso molecolare dei *tar* e dalla concentrazione dei componenti.

Nel diagramma a torta di Figura 1.4 è riportata la generica composizione dei *tar* prodotti dalla gassificazione di biomassa. Bisogna ricordare però, come afferma El-Rub (2008), che la quantità e composizione dei *tar* cambiano molto sia in funzione del tipo di biomassa usata come materia prima, sia del processo di gassificazione in esame.

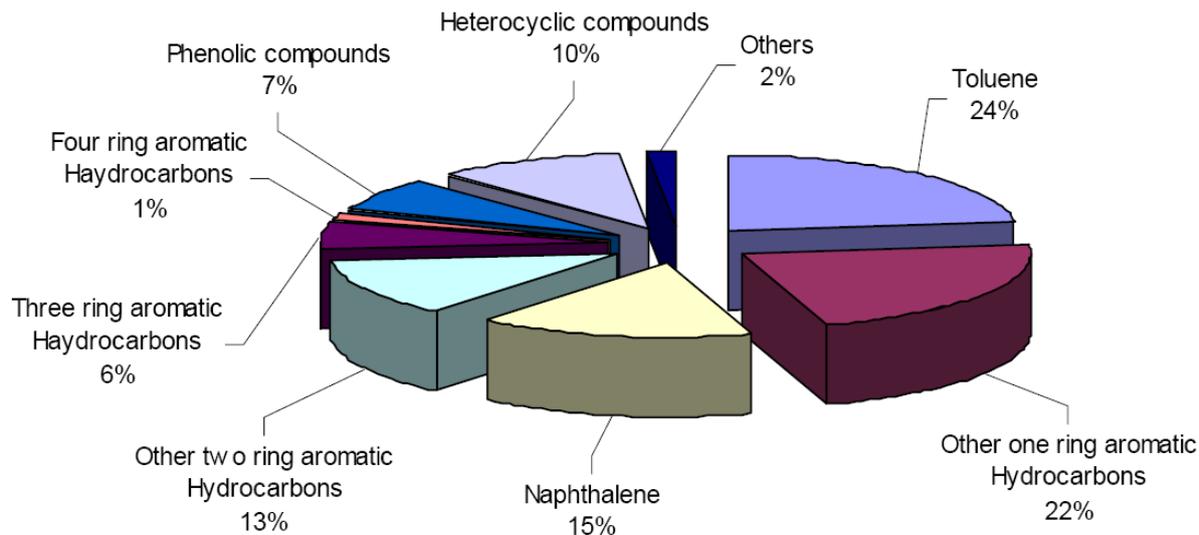


Figura 1.4: Generica composizione dei prodotti da gassificazione di biomassa (El-Rub, 2008)

1.2.1 Classificazione

La classificazione dei *tar* riportata è quella proposta da Milne *et al.* (1998)

1.2.1.1. Classificazione basata sulla temperatura di ebollizione

La più semplice suddivisione dei *tar* porta ad identificare solamente due gruppi:

- **tar leggeri**: idrocarburi aromatici con temperatura di ebollizione inferiore a 200°C. Alcuni esempi sono fenolo e naftalene, non hanno influenza sul punto di rugiada dei *tar* ma causano altri problemi. Per esempio il fenolo è assorbito nell'acqua condensata o in quella usata in un eventuale scrubber rendendo necessario un sistema di purificazione della stessa, mentre il naftalene cristallizza all'interno delle apparecchiature causando un aumento della richiesta di energia.
- **tar pesanti**: sono quelli non classificabili come *tar leggeri*. Condensano ad alte temperature e sono i maggiori responsabili dello sporco degli impianti a valle causando perdita di efficienza ed interruzioni non programmate dell'impianto. Questi composti identificano il punto di rugiada dei *tar*

1.2.1.2. Classificazione in tar primari, secondari e terziari

Un approccio per confrontare i *tar* prodotti dalle gassificazioni eseguite con diverse tipologie di reattori si basa sulla suddivisione dei *tar* stessi in tre gruppi:

- **tar primari**: sono prodotti derivanti dalla decomposizione, a temperatura compresa tra 350°C e 750°C, di cellulosa, emicellulosa e lignina. Questi sono grandi e complesse molecole ossigenate molto reattive.

Da dati sperimentali ottenuti dall'analisi al cromatografo di *tar* primari (Ledesma *et al.*, 2000) si è ottenuto che hanno peso molecolare compreso tra 200 g/mole e 4000 g/mole.

Gli stessi ricercatori hanno notato che i *tar* di pirolisi primari sono in parte PAHs (idrocarburi policiclici aromatici), con non più di quattro anelli aromatici ma molti gruppi sostituenti, ed in parte lunghe catene di alcani ed alcheni che si decomporranno per formare C_2H_4 e C_2H_2 .

In particolare si assume che il 15-20% in massa di tutti i *tar* primari sia composto da idrocarburi a catena lunga, e che l'80-85% siano idrocarburi aromatici.

- *tar* secondari: sono fenoli ed idrocarburi poliaromatici ottenuti da reazioni che coinvolgono *tar* primari, chiamate “secondary *tar* reactions” (STR). Queste reazioni avvengono già sulla superficie all'intero dei pori del combustibile solido, e si possono dividere in reazioni omogenee ed eterogenee. Fenomeni di cracking, ossidazione parziale, ripolimerizzazione e condensazione avvengono per entrambe le classi di reazioni.
- *tar* terziari comprendono:
 - Alchilici, che includono derivati metilici di composti aromatici;
 - Condensati, che sono idrocarburi policiclici aromatici, senza sostituenti, con fino a sei anelli benzenici. Questi composti sono presenti in quantità trascurabili fino a temperature di circa 750-800°C, poi se ne osserva un forte incremento all'aumentare della temperatura nel gassificatore.

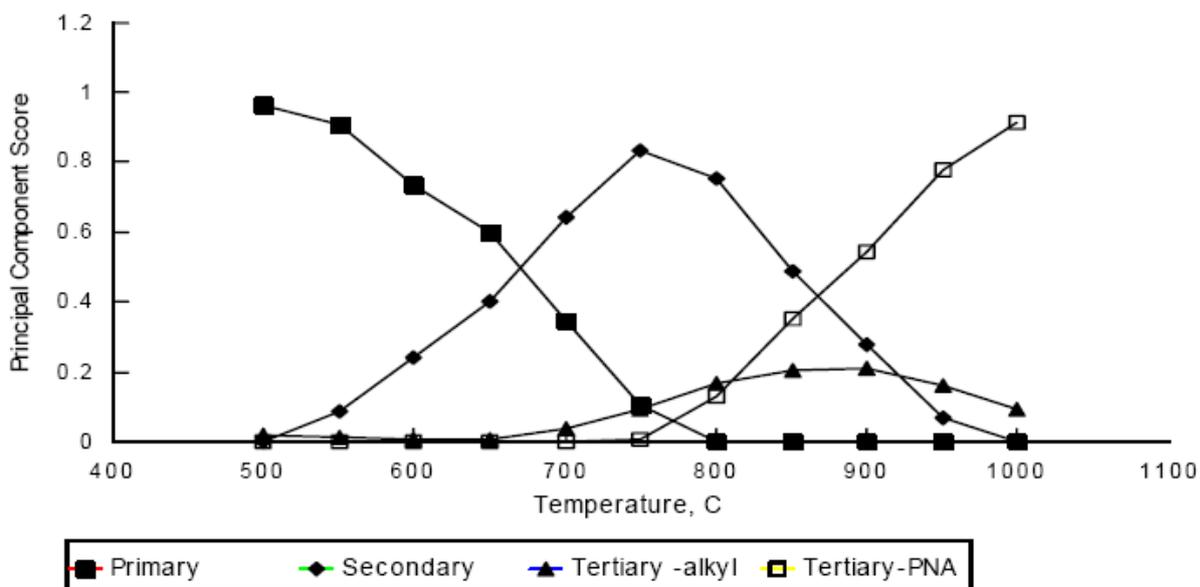


Figura 1.5: Andamento della composizione relativa di *tar* primari, secondari e terziari al variare della temperatura [C] (Milneet *al.*, 1998)

Tar primari e terziari si trovano a temperature diverse: i primari si formano a circa 350°C e si degradano a 750°C mentre i terziari si formano a 750°C e si degradano a temperatura superiore ai 1000°C.

È tuttavia possibile trovare in uno stesso campione analizzato traccia di *tar* primari e terziari, a causa di una non uniformità della temperatura all'interno del gassificatore.

Nel grafico di Figura 1.5 è riportato l'andamento in funzione della temperatura della composizione relativa dei *tar* primari, secondari e terziari.

1.2.1.3. Classificazione per classe d'appartenenza

La questione *tar* deve essere considerata dal punto di vista dell'impatto che questi hanno sulle performance degli impianti a valle della gassificazione, che si è notato essere diverso per diverse tipologie di molecole. Perciò è importante identificare la composizione degli elementi che formano i *tar*.

Tabella 1.1: Lista di alcuni composti che costituiscono i *tar* ordinati per classe d'appartenenza. I composti di ogni classe sono per tensione di vapore decrescente

Composto	Classe d'appartenenza
Piridina	2
Fenolo	2
o-, m- cresolo	2
Benzonitrile	2
Toluene	3
o-, m- xilene	3
Stirene	3
4-metilstirene	3
Etilbenzene	3
Naftalene	4
Indene	4
1-metilnaftalene	4
2-etilnaftalene	4
Fluorene	4
Antracene	4
2-metilnaftalene	4
Pirene	5
Fluorantene	5
Benzofluorene	5
Crisene	5

Tuttavia a causa del grande numero di molecole presenti si è deciso di adottare una classificazione semplificata dei composti in diverse classi:

- classe 1: *tar* che non possono essere identificati da un'analisi a gas-cromatografo. Questi sono i composti più pesanti che rimangono in fase condensata anche ad alta temperatura ed in bassa concentrazione;
- classe 2: composti eterociclici (fenolo, piridina, cresolo). Sono composti ad elevata solubilità in acqua a causa della loro polarità;

- classe 3: composti aromatici leggeri (ad un anello: toluene, stirene, xilene). Sono idrocarburi leggeri che non creano problemi di condensazione e di solubilità in acqua;
- classe 4: idrocarburi poliaromatici leggeri (con 2-3 anelli: naftalene, fluorene). Sono composti che condensano a concentrazioni relativamente alte e temperature intermedie;
- classe 5: idrocarburi poliaromatici pesanti (con più di 4 anelli: pirene, fluorantene). Sono composti che condensano a concentrazioni basse e temperature relativamente alte.

Nella Tabella 1.1 è riportato un elenco di alcuni tra i più comuni composti che fanno parte dei *tar* ordinati per classe d'appartenenza.

1.2.2 Punto di rugiada

Al punto di rugiada si ha la formazione della prima goccia dovuta alla condensazione dei composti presenti nei *tar*.

Questa particolare condizione di equilibrio è assunta ad indicatore di qualità del syngas in esame. Se la temperatura di rugiada è bassa significa che c'è una bassa concentrazione di *tar* presenti e che quelli presenti sono a peso molecolare relativamente basso, cioè è da escludere la presenza di composti di classe 4 e 5.

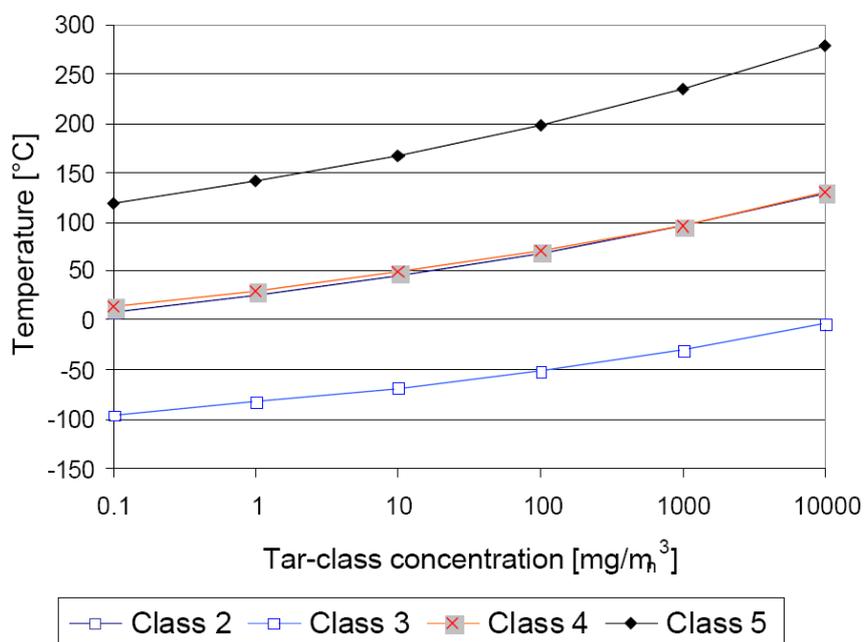


Figura 1.6: Punto di rugiada delle classi di tar alla pressione atmosferica in funzione della concentrazione di ogni classe (Kiel et al., 2004)

Per avere un'idea della composizione e dei problemi che il *tar* può causare conoscere il punto di rugiada.

Kiel *et al.* (2004) hanno esaminato l'influenza della composizione del *tar* sul suo punto di rugiada, ed hanno concluso che esso dipende sia dal tipo di molecole presenti che dalla loro concentrazione. In particolare, se sono rimosse le molecole con maggior numero di anelli aromatici la temperatura di rugiada diminuisce, mentre all'aumentare della concentrazione dei composti presenti la temperatura di rugiada aumenta.

Questi concetti sono evidenziati dal grafico in Figura 1.6, all'aumentare della concentrazione di ogni classe di *tar*, cresce la temperatura di rugiada della particolare classe. Lo stesso grafico evidenzia però che i *tar* di classe 2, 3 e 4 anche ad alte concentrazioni hanno temperatura di rugiada inferiore a quella dei *tar* di classe 5, ad indicare che sono i composti pesanti, anche se presenti in bassa concentrazione, responsabili dell'elevata temperatura di rugiada del *tar*.

1.2.3 Fattori che influenzano la formazione dei tar

Si è già visto che la qualità dei gas prodotti dipende dalla scelta del reattore. Altri fattori importanti in tale senso sono:

- la temperatura all'interno del gassificatore;
- la tempo di permanenza all'interno del gassificatore;
- la quantità d'agente ossidante utilizzato.

Secondo van Paasen e Kiel (2004) la composizione finale dei *tar* dipende da molte reazioni consecutive, ognuna delle quali ha un certo tempo caratteristico. Il tempo di permanenza del gas determina le reazioni che possono avvenire ad una certa temperatura e il loro grado di avanzamento.

È importante identificare le condizioni operative che consentono di limitare la produzione di *tar* perché al diminuirne della produzione si ha un aumento della quantità di CO e H₂ nei gas di sintesi.

1.2.3.1. Temperatura nel gassificatore

Nell'esperimento riportato da Brage e Sjöström (1996) si è osservato che non solo la quantità di *tar* prodotti risente della temperatura di esercizio del gassificatore (all'aumentare della temperatura il contenuto di *tar* nel syngas diminuisce), ma anche la loro composizione.

Al crescere della temperatura cala la resa in etano, fenolo e cresolo, mentre è favorita la formazione di C₂H₄, C₂H₂ e poliaromatici. In particolare a temperature maggiori di 900°C la composizione dei *tar* è dominata da naftalene e indene, a causa della loro elevata stabilità termica. La formazione di etene ed etino è dovuta in parte alla decomposizione dell'etano ed in parte alla scissione di catene alifatiche dai composti più pesanti.

Il grafico di Figura 1.7 mostra l'effetto della temperatura sulla frazione molare di fenolo, cresolo e molecole poliaromatiche. Gli andamenti delle curve rispettano le osservazioni sopra elencate.

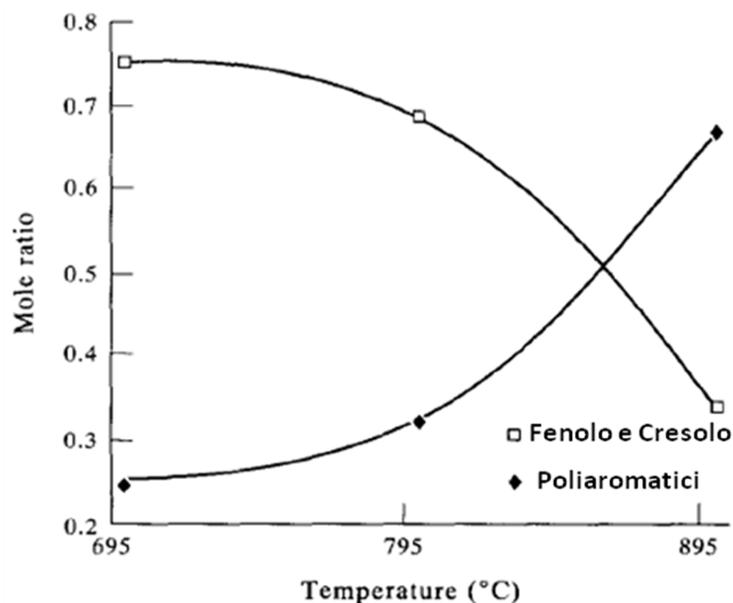


Figura 1.7: Effetto della temperatura sulla frazione molare di fenolo, cresolo e poliaromatici nei tar (Brage et al., 1996)

Risultati simili a quelli appena riportati sono stati ottenuti da van Paasen e Kiel (2004). Si è notato che composti eterocicli sono prodotti all'interno del gassificatore a circa 750°C, già a 850°C e con un tempo di permanenza dei gas di 4 s, i tar eterocicli sono completamente decomposti. Inoltre questi autori hanno osservato una diminuzione dei tar di classe 1 e classe 2 ed un aumento di quelli di classe 4 e 5, che provoca un aumento del punto di rugiada.

Gli autori hanno proposto due meccanismi sono per spiegare la formazione dei tar delle classi 4 e 5; il primo prevede che i tar di classe 5 siano prodotti del cracking di composti ancora più pesanti, come i tar di classe 1. Questa teoria è corroborata da dati sperimentali, infatti si osserva la diminuzione dei tar di classe 1 a mano a mano che quelli di classe 5 aumentano. L'altro meccanismo assume che avvengano reazioni di decarbonilazione che coinvolgono i composti meno stabili ad alte temperature (classe 2). I sostituenti attaccati all'anello aromatico sono rimossi e vengono formati dei radicali (come ciclopentadiene) che reagiscono per formare naftalene e indene.

1.2.3.2. Tempo di permanenza nel gassificatore

Bridgwater (1994) ha notato che aumentando il tempo di permanenza del gas nel gassificatore, si può avere cracking termico dei tar leggeri, anche a temperature relativamente basse (850°C circa). Anche se questo non è un metodo molto efficiente per far avvenire il cracking termico, è comunque utile per diminuire la quantità di tar prodotti.

All'aumentare del tempo di permanenza nel reattore si ha una diminuzione della quantità di tar presenti nel syngas, ma anche un incremento della concentrazione di tar di classe 5, che causano un aumento della temperatura di rugiada del tar. Si è osservato che questo la

concentrazione assume il valore massimo che si stabilizza per tempi di permanenza di circa 3 s in gassificatori a letto fluidizzato.

1.2.3.3. Portata di agente ossidante

Nello studio di Phuphuakrat *et al.* (2010) si approfondisce l'influenza della quantità di agente ossidante (aria, nel caso in esame) usato nella gassificazione sul prodotto ottenuto.

Si introduce un indice, il rapporto equivalente (*equivalent ratio*, ER), che è il rapporto tra la quantità d'agente ossidante iniettata nel reattore e quella necessaria per la completa combustione della biomassa.

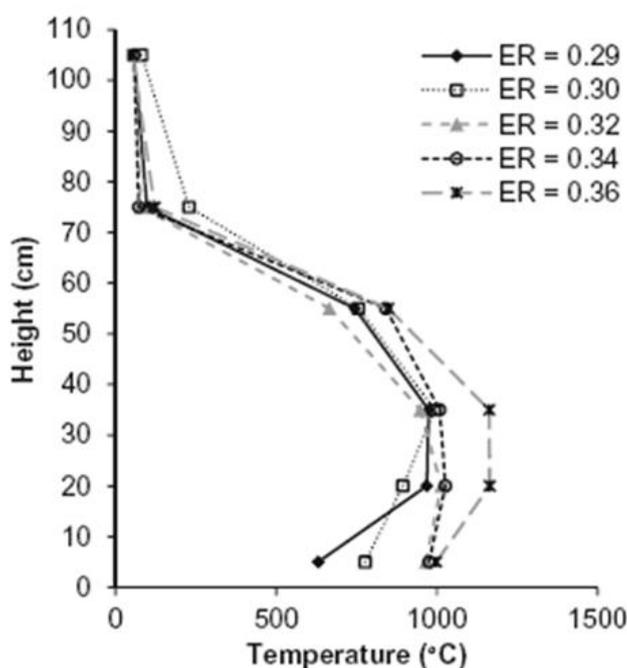


Figura 1.8: Profilo di temperatura all'interno di un gassificatore downdraft (Phuphuakrat *et al.*, 2010)

Dall'analisi di dati sperimentali ottenuti in un impianto pilota, che utilizza gassificatore a letto fisso downdraft, (Figura 1.8) si nota che all'aumentare di ER si ha l'espansione della zona di ossidazione e lo spostamento verso il basso del punto in cui si raggiunge la massima temperatura all'interno del gassificatore, a causa della maggiore quantità di O₂ e della maggiore velocità del gas in ingresso.

L'aumento di ER permette una maggiore combustione dei prodotti di pirolisi e dei char, che porta ad avere una temperatura maggiore all'interno del reattore, come mostrato in Figura 1.9, con conseguente maggiore decomposizione di parte dei *tar* prodotti.

La concentrazione di *tar* nel gas di sintesi diminuisce all'aumentare dell'ER grazie alla maggiore disponibilità di O₂ che può reagire con i composti volatili.

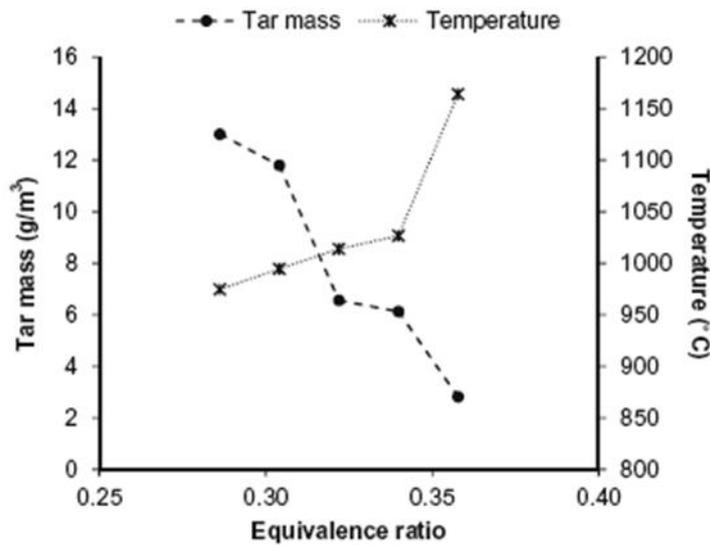


Figura 1.9: Effetto del rapporto equivalente (ER) sulla quantità di tar prodotti e sulla temperatura di ossidazione (Phuphuakrat et al., 2010)

In particolare con l'aumento di ER si assiste ad una diminuzione della concentrazione di *tar* con peso molecolare minore di 300 g/mole, mentre si ha un incremento dei *tar* pesanti (con peso molecolare compreso tra 300 g/mole e 500g/mole). Questo è in linea con le analisi fatte in precedenza.

Dall'analisi proposta da Phuphuakrat *et al.* (2010) si può concludere che per l'eliminazione dei *tar* non è sufficiente aumentare l'ER, dato che questo comporta l'eliminazione di una parte soltanto dei composti *tar*, ma è necessario implementare altri processi a valle della gassificazione perché i gas di sintesi soddisfino le specifiche richieste per le applicazioni successive.

1.3 Scopo della tesi

L'obiettivo di questa tesi è di approfondire il possibile utilizzo di un lavaggio con acqua (*gas scrubbing*) per l'eliminazione dei *tar* dal gas di sintesi prodotto dalla gassificazione di biomassa in un gassificatore a letto fluido. In particolare si vuole:

- presentare un'analisi dei processi disponibili per la rimozione dei *tar* dal syngas;
- stabilire l'effettivo grado di rimozione raggiungibile per i *tar*;
- effettuare un dimensionamento di massima del sistema di lavaggio;

Il lavoro prevede anche un'analisi economica del processo analizzato al fine di determinare una stima del costo d'investimento necessario per la realizzazione dell'impianto.

Capitolo 2

Metodi per la rimozione dei *tar*

Sono essenzialmente due le opzioni per controllare il contenuto di *tar* nel gas di sintesi (Kiel et al., 2004):

- implementare processi a valle della gassificazione per la pulizia del gas ottenuto;
- utilizzare come materia prima nella gassificazione solo biomassa con proprietà specifiche e migliorare il design e le condizioni operative del gassificatore.

In questo capitolo verrà approfondito il primo punto con riferimento al: cracking termico, cracking catalitico, lavaggio con acqua e lavaggio con olio. Altre tecnologie sono attualmente in fase di sviluppo, come: wet-ESP integrata, assorbimento su carbone, cicloni e filtri.

2.1 Cracking termico

Il cracking termico è un processo che avviene ad alta temperatura e che consente di distruggere i *tar* presenti nel gas di sintesi mediante cracking.

Secondo Stevens (2001) questo processo avviene senza l'utilizzo di catalizzatori, ad una temperatura attorno ai 1200°C. La temperatura minima necessaria dipende dal tipo di *tar* da trattare e dal tempo di permanenza nel reattore di cracking. In particolare la distruzione dei *tar* ossigenati (come il fenolo, cresolo, furfurale, ecc.) che si formano nei gassificatori updraft può essere raggiunta a 900°C, mentre per i *tar* più resistenti si deve salire a più di 1200°C.

Fjellerup *et al.* (2005) ipotizzano che le reazioni che avvengono durante il cracking termico portino alla formazione di *refractory-tar* (composti appartenenti sempre alla categoria dei *tar* ma molto resistenti anche ad alte temperature) e vapore acqueo, formulando un modello che indichi le reazioni in fase gas di distruzione dei *tar* per formare gas e la successiva reazione di polimerizzazione di una parte dei gas prodotti per formare *refractory-tar* e vapore.

Per riscaldare i gas fino alla temperatura desiderata la scelta più comune è di bruciare parte del gas di sintesi, alimentando ossigeno. Così facendo però la resa energetica dell'impianto si abbassa.

È quindi importante non alimentare al reattore di cracking più ossigeno di quello richiesto, per non ossidare troppo il CO e l'H₂.

Rath e Staudinger (2001), in uno studio condotto in laboratorio su di un reattore tubolare in quarzo hanno fatto avvenire il cracking di *tar* prodotti dalla gassificazione del legno. Dall'analisi dei prodotti ottenuti hanno concluso che:

- un altro fattore da cui dipende il grado di cracking dei *tar*, oltre alla temperatura del forno ed al tempo di permanenza all'interno del reattore, è la temperatura alla quale i *tar* stessi si sono formati;
- i principali prodotti della degradazione dei *tar* sono il monossido di carbonio e l'idrogeno: in particolare a temperatura maggiore di 700°C si osserva un netto aumento nella produzione di H₂.

Un processo innovativo proposto da Paisley *et al.* (2007) prevede l'utilizzo di cracking termico, a valle di un reattore a letto fluidizzato, per assicurare che il gas prodotto soddisfi le specifiche richieste. Dopo questo step sono installati due cicloni, per rimuovere le polveri ed il materiale solido. La costruzione di tale impianto è iniziata nel 2007 a Montgomery, New York e dagli esperimenti fatti al fine di valutarne le performance si è prevista una conversione che va dall'80% al 90% di tutti i *tar*.

2.1.1 Velocità di reazione

Nell'analisi proposta da Fagbemi *et al.* (2001) si assume che il cracking termico dei *tar* cominci ad essere significativo a temperature maggiori di 500°C. In realtà le temperature di lavoro sono molto più elevate, ma già a 500°C si ha l'eliminazione dei *tar* primari. È a 500°C infatti che si osserva la massima concentrazione di *tar*. Questo è evidente nel grafico di Figura 2.1.

Gli stessi autori presentano correlazioni che mettono in relazione la quantità di *tar* prodotti alla temperatura di cracking ed al tempo di permanenza nel reattore di cracking. In particolare delle equazioni riportate di seguito:

- la (2.1) esprime la resa di *tar* istantanea in funzione della temperatura di pirolisi (considerando tempo di permanenza nel reattore uguale a zero);
- l'equazione (2.3) dà la conversione dei *tar* in funzione del tempo di permanenza del gas nel reattore di cracking.

$$X_G(T) = X_G(T = 500) \exp[-A(T - 500)] \quad (2.1)$$

con $X_G(T)$ si indica la massima conversione ponderale di *tar* alla temperatura T (in °C) ed A è una costante che dipende dal tipo di biomassa usata.

Nel grafico di Figura 2.1 si possono vedere le rese ponderali di *tar*, char, acqua e gas al variare della temperatura di cracking. Dai dati riportati in grafico si nota che l'aumentare della temperatura permette il cracking di una maggiore quantità di *tar*, portando così ad una diminuzione degli stessi, mentre aumenta il gas prodotto.

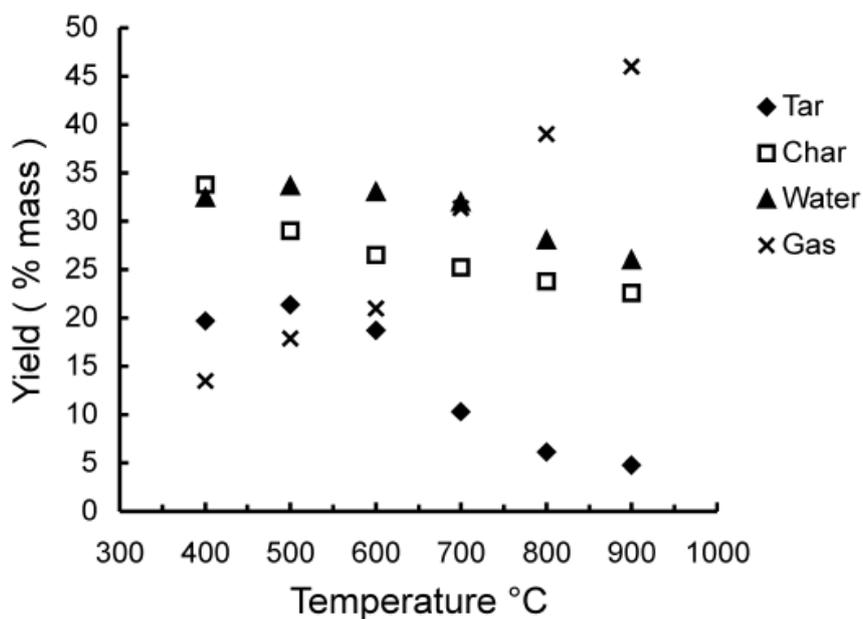


Figura 2.1: Resa ponderale percentuale di tar, char, acqua e gas dal cracking del syngas prodotto da gassificazione di biomassa (Fagbemi et al., 2001)

La cinetica delle reazioni di cracking termico si assume del primo ordine rispetto alla massa di tar non reagiti:

$$\frac{dX_G(T,t)}{dt} = -k_1 X_G(T,t) \quad (2.2)$$

che integrando fornisce

$$X_G(T,t) = X_G(T,t=0) \exp(-k_1 t) \quad (2.3)$$

dove con t è indicato il tempo di permanenza all'interno del reattore di cracking, $X_G(T,t=0)$ è la massima resa di tar alla temperatura T e all'inizio dell'esperimento, e k_1 è una costante cinetica che segue la legge di Arrhenius.

L'equazione (2.3) permette di calcolare la resa ponderale di tar per la temperatura d'esercizio in funzione del tempo di permanenza.

Il grafico in Figura 2.2 esprime l'andamento della quantità di tar prodotti in funzione del tempo di permanenza. Come si può notare all'aumentare del tempo di permanenza la quantità di tar diminuisce, questo ad indicare che il cracking dei tar può essere fatto avvenire anche a temperature relativamente basse purché si aumenti il tempo di permanenza degli stessi nel reattore.

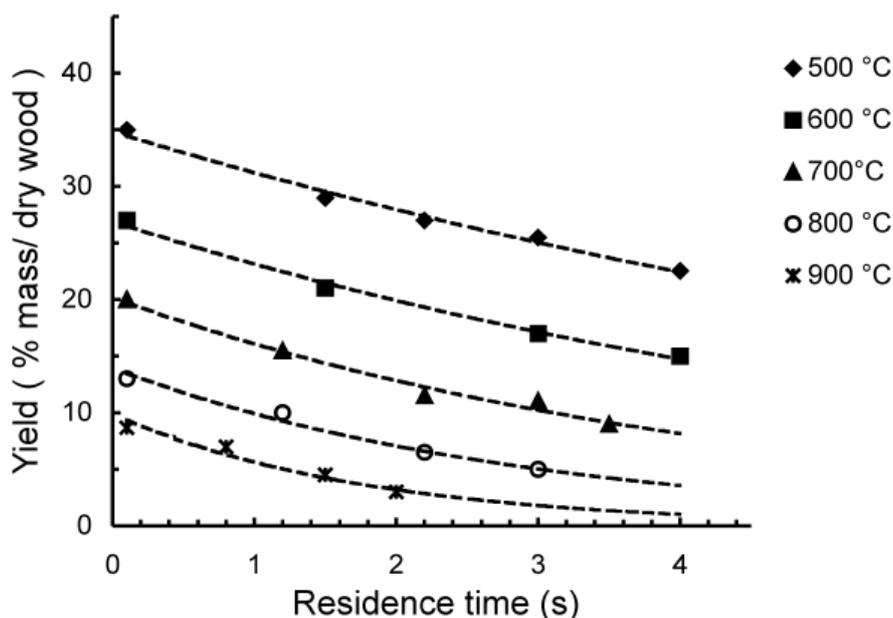


Figura 2.2: Resa percentuale ponderale di tar in funzione della temperatura di cracking e del tempo di permanenza nel reattore (Fagbemi et al., 2001)

Il grande vantaggio dell'utilizzo del cracking termico nella rimozione dei *tar* consiste nel fatto che si tratta di una tecnologia ben conosciuta ed affidabile. Tuttavia la necessaria ossidazione di parte del gas sintesi è una forte limitazione del processo stesso.

2.1.2 Vantaggi e svantaggi

I vantaggi del cracking termico sono che:

- si ottiene la totale rimozione dei *tar*;
- CO e H₂ prodotti dalla decomposizione dei *tar* rimangono nella corrente gassosa;
- è una tecnologia ben consolidata si usa nell'industria petrolifera per il *reforming autotermico* e l'ossidazione parziale.

Al cracking termico sono però associati alcuni svantaggi:

- per ottenere la totale rimozione dei *tar* può essere necessario raggiungere temperature molto alte (circa 1400°C);
- è necessario utilizzare materiali particolari che resistono ad alte temperature;
- si ha bassa efficienza termica perché parte di CO e H₂ vengono ossidati;
- si ha la formazione di residui carboniosi.

2.2 Cracking catalitico

Nel processo di cracking catalitico i *tar* sono posti a contatto con i siti attivi del catalizzatore, sui quali avvengono reazioni di conversione dei *tar* stessi.

Come suggeriscono Fjellerup *et al.* (2005) l'utilizzo di un catalizzatore per l'eliminazione dei *tar* assicura il vantaggio di poter lavorare a temperatura minore di quella necessaria nel cracking termico, per cui il gas non deve essere riscaldato.

Il cracking catalitico dei *tar* può essere fatto avvenire sia all'interno del gassificatore sia in un reattore a valle. La prima ipotesi è attuabile qualora si utilizzi un gassificatore a letto fluidizzato, in cui come materiale per il letto si impieghino dolomia $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$, olivina $[(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4]$, allumina $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ o zeoliti $[\text{AL}_x\text{SI}_y\text{O}_z]$ anziché sabbia di silice.

2.2.1 Catalizzatori

Fjellerup *et al.* (2005) riportano che finora si sono valutate le proprietà catalitiche di diversi materiali, per cercare quello più adatto al processo in esame. In particolare i materiali che hanno dato i migliori risultati sono minerali come la dolomia, l'olivina ed alcuni metalli (Ni, Ru, Rh, Pd, Pt). Tra questi il nichel è già disponibile industrialmente, visto il suo largo impiego nell'industria petrolchimica.

2.2.1.1. Dolomia

Uno dei catalizzatori più diffusi è la dolomia, la quale deve essere calcinata a $[\text{CaO}\cdot\text{MgO}]$ per acquisire effettive proprietà catalitiche per la decomposizione di *tar*. Tra i vantaggi che presenta si evidenzia che non è sensibile alla deattivazione dovuta alla deposizione di residui carboniosi ed è relativamente economica, questo rende il suo utilizzo consigliabile nel caso in cui il catalizzatore debba essere sostituito frequentemente.

Queste proprietà fanno sì che la dolomia possa essere usata per una rimozione primaria, in cui parte dei *tar* sono fatti reagire e si separano le impurità presenti nel gas. Successivamente la rimozione dei *tar* viene ultimata in un secondo step con un catalizzatore più attivo ma anche più sensibile.

D'altro canto la dolomia calcinata ha il difetto di essere un materiale soffice che, se utilizzato in reattori a letto fluidizzato, si erode creando così particelle fini. Per evitare questo la dolomia può essere usata in reattori a letto fisso a valle della gassificazione.

Stevens (2001) riporta che da studi condotti in laboratorio per cracking catalitico di *tar* a temperatura compresa tra 750-900°C questo catalizzatore elimina dal 95% al 99% dei *tar* contenuti nel flusso gassoso.

2.2.1.2. Olivina

L'olivina è un minerale naturale non poroso che contiene principalmente MgO , Fe_2O_3 e SiO_2 ; ed è non poroso (Sundac, 2007).

L'olivina è impiegata come catalizzatore in un gassificatore a letto fluidizzato nell'impianto di Güssing, in Austria, attivo dal 2002 in cui si produce syngas da gassificazione del legno (Pfeifer e Hofbauer 2007).

Si è visto (Fjellerup *et al.*, 2005) che l'olivina ha attività catalitica comparabile con la dolomia, rispetto alla quale oppone invece meno resistenza all'attrito, con conseguente diminuzione dei problemi di erosione.

2.2.1.3. Metalli

Tra i catalizzatori metallici, il più testato è stato il Ni supportato su CeO₂-SiO₂, a causa del suo largo impiego industriale.

Garcia *et al.* (2000) ipotizzano uno schema di reazione, catalizzata da Ni, in cui inizialmente *tar* ed acqua sono assorbiti sul supporto del catalizzatore fino a raggiungere i centri attivi, dove avvengono le reazioni di deidrogenazione dai *tar*. Successivamente i radicali OH migrano verso i centri attivi per reagire con idrocarburi intermedi e residui carboniosi per produrre CO e H₂.

Fjellerup *et al.* (2005) affermano che catalizzatori a base di nichel possono però essere avvelenati da zolfo, composti clorurati, coke, e da altri composti organici presenti nella biomassa di partenza. Per evitare la rapida disattivazione del Ni si può fare una pre-conversione dei *tar* a monte usando dolomia come catalizzatore, riducendo la quantità di *tar* e di polveri che entrano in contatto con il Ni. Una soluzione per eliminare il coke è quella di bruciarlo, tuttavia sottoporre il catalizzatore ad alte temperature può causare la sinterizzazione del nichel.

Garber (2007) ha svolto alcuni studi per valutare l'affidabilità di altri catalizzatori metallici, (oltre al Ni si è studiato l'impiego di Ru, Rh, Pd e Pt come catalizzatori supportati su CeO₂-SiO₂). In particolare sono state analizzate le performance di rimozione di *tar*: dai risultati ottenuti si è visto che solo il Rh assicura una totale rimozione dei *tar* nell'intero intervallo di temperatura tra 550°C e 650°C ed inoltre comporta una limitata formazione di coke (circa l'1% in peso del catalizzatore). Nessun altro metallo si è dimostrato particolarmente efficace sotto i 600°C. (Anche il Pt si è dimostrato un buon catalizzatore, ma solo a temperature attorno ai 650°C).

Esperimenti proposti da Asadullah *et al.* (2002) e riportati anche da Garber (2007) hanno dimostrato che Rh/CeO₂-SiO₂ assicura una maggiore rimozione di *tar* rispetto al catalizzatore a base di nichel e non mostra segno di deattivazione dopo circa 7 ore di utilizzo, mentre nel caso del Ni questa si manifesta già dopo 25 minuti.

2.2.2 Catalizzatori industrialmente disponibili

I produttori di catalizzatori propongono diversi tipi di catalizzatori per la distruzione dei *tar* presenti nel syngas. Alcuni di quelli disponibili industrialmente sono richiamati di seguito.

2.2.2.1. Fraunhofer

Fraunhofer UMSICHT ha sviluppato un reattore a letto fisso con catalizzatore monolitico al Ni per la rimozione dei *tar*, ed è stato installato in un impianto pilota da 0,5 MW, situato a Oberhausen, in cui si processa gas di sintesi prodotto dalla gassificazione del legno. Dalla messa in marcia di tale impianto pilota si è potuto concludere che questa soluzione per la rimozione dei *tar* è interessante purché si prendano alcuni accorgimenti:

- è necessario un dispositivo per rimuovere la polvere e le impurità che si depositano sul catalizzatore;
- la temperatura del gas deve essere mantenuta inferiore ad un valore limite per evitare la sinterizzazione del metallo. Per questo controllo si variano l'aria iniettata per la combustione parziale;
- il gas reagente deve essere ben distribuito su tutta la superficie d'ingresso del catalizzatore.

2.2.2.2. BASF

BASF propone un catalizzatore monolitico la cui temperatura di utilizzo deve essere compresa tra 700 e 800°C.

L'efficienza attesa di rimozione dei *tar* per processi ad un solo stadio è maggiore del 97% all'avvio del processo catalitico (SOR=start of run), e di circa il 70% al termine del ciclo di vita del catalizzatore (EOR=end of run). Il catalizzatore ha un presunto tempo di vita di circa 2 anni, e può essere avvelenato da zolfo, ammoniaca, mercurio, arsenico e acido cianidrico.

I dati riportati relativi alle *performance* di questo catalizzatore sono stati però ottenuti su di un impianto pilota.

2.2.2.3. Süd-Chemie

Süd-Chemie ha ideato un catalizzatore da utilizzare a valle del gassificatore, prima del sistema di rimozione delle polveri, per far sì che il gas alimentato si trovi a circa 900°C, e questo massimizza l'efficienza di rimozione dei *tar*.

Dai test condotti non è stato riscontrato il pericolo che le polveri presenti nel gas compromettano la reattività del catalizzatore. L'efficienza di rimozioni *tar* prevista è: SOR>95%, EOR<85%. Il tempo di vita atteso è di 4 anni. Le *performance* riportate sono state ottenute in test di laboratorio in cui si è considerata la rimozione di solo naftalene e toluene. Non sono disponibili informazioni circa la rimozione degli altri composti identificati come *tar*.

2.2.3 Vantaggi e svantaggi

I vantaggi connessi all'utilizzo del cracking catalitico dei *tar* sono:

- temperatura di cracking è simile a quella dei gas all'uscita dal gassificatore, per cui non è necessario un ulteriore riscaldamento;
- completa rimozione dei *tar* (potenziale);
- CO e H₂ prodotti dalla decomposizione dei *tar* rimangono nella corrente gassosa;
- in funzione del tipo di catalizzatore usato si può modificare la composizione del gas ottenuto (catalizzatori diversi catalizzano reazioni diverse).

Ma questo processo ha anche alcuni svantaggi:

- il catalizzatore può essere molto costoso;
- nel gas sono presenti polveri e particelle solide, non sono rimosse per evitare di abbassare la temperatura del gas stesso;
- il catalizzatore si disattiva e può essere avvelenato;
- è necessario prevedere un sistema di smaltimento del catalizzatore, soprattutto se metallico, al termine del ciclo di vita;
- c'è la formazione di residui carboniosi.

Oltre ai processi che prevedono la reazione dei *tar* o ad elevata temperatura o con un catalizzatore, ci sono altre tecniche di tipo fisico per la rimozione dei *tar* dai gas di sintesi di gassificazione di biomassa. Essi consistono nel lavaggio dei gas o con acqua o con olio.

2.3 Lavaggio con acqua

La rimozione dei *tar* tramite lavaggio con acqua è una tecnologia in fase di studio, attraente perché si utilizza un liquido largamente disponibile come l'acqua.

Come riportato da Phuphuakrat *et al.* (2010) lo scrubbing è usato qualora si voglia controllare la quantità di gas acidi, particelle solide, metalli pesanti, elementi organici ed altre impurità presenti in una corrente gassosa.

Secondo Bhave *et al.* (2008), la condensazione dei *tar* è causata da un abbassamento della temperatura dovuta al lavaggio con acqua. La temperatura dei gas all'ingresso dello scrubber che assicura il contatto gas-liquido deve essere la minore possibile, così da minimizzare la quantità d'acqua necessaria, ma non troppo bassa, in modo di restare al di sopra del punto di rugiada dei *tar*, per assicurare il normale funzionamento dell'impianto a monte.

2.3.1 Scrubber a letto impaccato

Si riporta in Figura 2.4 lo schema di scrubber messo a punto dal *Sardar Patel Renewable Energy Research Institute, India*, il cui funzionamento è descritto da Bhave *et al.* (2008).

L'impianto funziona in modo tale da sviluppare flusso controcorrente tra il gas, alimentato dal fondo dello scrubber, e l'acqua di lavaggio. Per assicurare la maggiore superficie di contatto possibile si utilizza un letto impaccato di anelli Rashing. Il sistema agisce come uno

scambiatore di calore in cui acqua di raffreddamento e gas di sintesi vengono a contatto diretto.

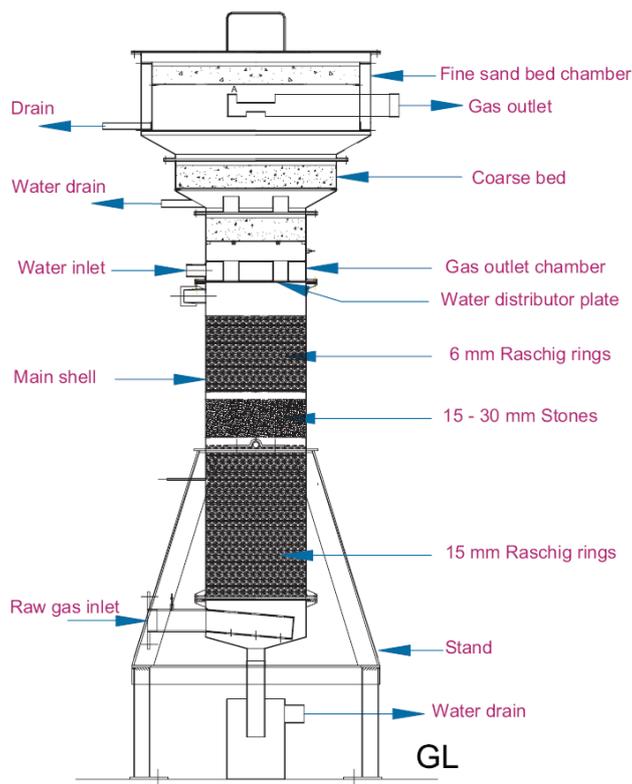


Figura 2.4: Schematizzazione di uno scrubber ad acqua con riempimento impaccato per la rimozione dei tar dal gas di sintesi (Bhave et al., 2008)

I gas provenienti dal gassificatore passano per un ciclone, prima di essere alimentati allo scrubber, in modo da abbattere la maggior parte dei solidi presenti. I tar polari vengono in parte solubilizzati nell'acqua di lavaggio.

Il letto impaccato è diviso in due sezioni: alla base c'è il riempimento di dimensioni maggiori (anelli Raschig con diametro di 15 mm) in modo tale da non intasare lo scrubber anche nel caso ci sia un elevato contenuto solidi nella corrente gassosa. Nella sezione di letto superiore sono usati anelli Raschig più piccoli per aumentare la superficie di contatto. Tra i due letti di riempimento sono inserite pietre grossolane per ridistribuire.

È possibile che nel flusso di gas che esce dalla testa dello scrubber siano ancora presenti tar, polvere e vapore. Per aumentare l'efficienza di abbattimento di questi composti si può aumentare l'altezza del riempimento, a spese dell'economia del processo; un'altra soluzione è di utilizzare un demister. Nell'impianto citato è presente un letto di sabbia secca, in modo da trattenere la maggior quantità di umidità possibile.

Le performance dell'impianto sono state valutate per diversi valori della portata di gas e di acqua.

Dalla messa in marcia dell'impianto pilota, si è osservato che lo scrubber è in grado di raffreddare il gas da circa 300°C ad appena sopra la temperatura dell'acqua in ingresso a constatare un ottimo scambio termico realizzato.

Per una portata di gas da trattare compresa tra 49-56 m³/h ed una d'acqua di 370 l/h, nel caso si consideri l'efficienza del solo letto impaccato, si è ottenuta una riduzione del contenuto di *tar* più polveri (T+D), in funzione della quantità di T+D presente nel gas all'ingresso dello scrubber, secondo l'andamento riportato in Figura 2.5.

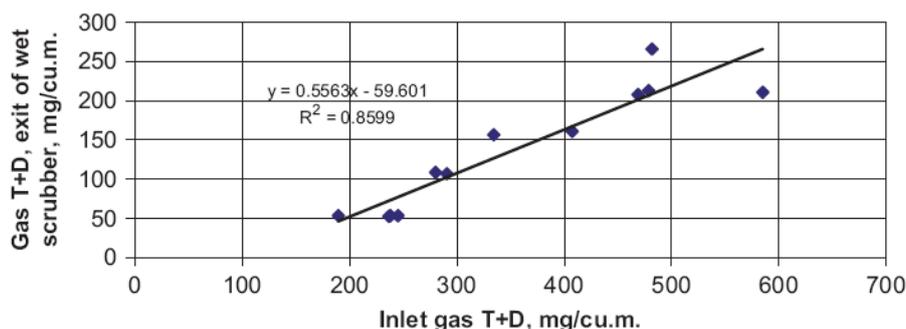


Figura 2.5: Performance di rimozione *tar* del letto impaccato presente nello scrubber ad acqua messo a punto dal "Sardar Patel Renewable Energy Research Institute", India e descritto sopra (Bhave et al., 2008)

Se si considera invece l'intera unità (cioè il letto impaccato più il filtro a sabbia in testa) l'efficienza del sistema aumenta, come riportato in Figura 2.6. In particolare si osserva che non si supera la concentrazione di 150 mg/nm³ di T+D, nel gas trattato, fino a che la concentrazione di T+D rimane sotto 600 mg/nm³ del gas alimentato allo scrubber.

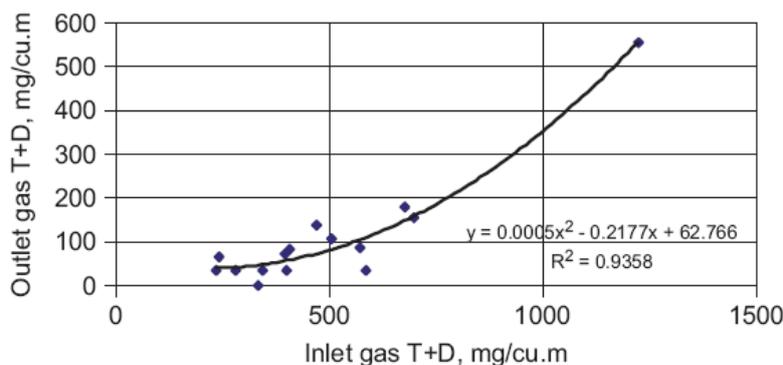


Figura 2.6: Performance di rimozione *tar* di tutto il sistema (letto impaccato più filtro di sabbia) messo a punto dal "Sardar Patel Renewable Energy Research Institute", India e descritto sopra (Bhave et al., 2008)

L'efficienza di rimozione di *tar* più polvere è di circa il 90% se i gas in ingresso non presentano elevato contenuto d'impurità; ma scende notevolmente se lo stesso gas è ricco di *tar* e polveri. Questo è mostrato dal grafico riportato in Figura 2.7.

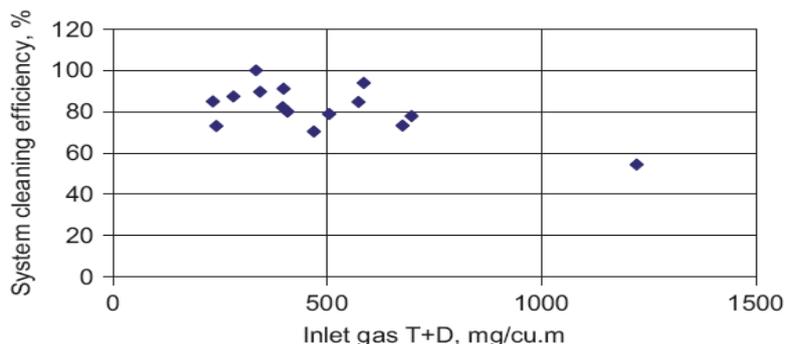


Figura 2.7: Efficienza dello scrubber ad acqua in funzione del contenuto di tar più polveri nel gas alimentato allo scrubber stesso (Bhave et al., 2008)

2.3.2 Scrubber Venturi

Un altro metodo usato per la rimozione delle impurità da una corrente gassosa è lo scrubber Venturi, il quale sfrutta l'alta velocità del gas per realizzare un elevato contatto liquido-gas.

Due tipi di scrubber Venturi sono schematizzati in Figura 2.8.

Phuphuakrat *et al.* (2010) hanno valutato l'impiego di questo tipo di scrubber e hanno concluso che tale sistema ha un'efficienza rimozione dei tar che varia dal 47% al 74%, in funzione della portata del gas della composizione e quantità di tar in ingresso.

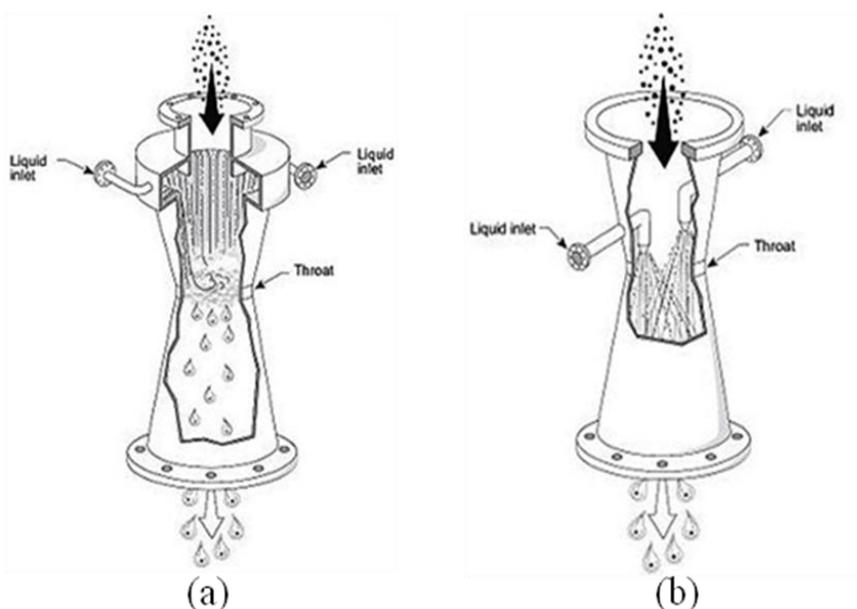


Figura 2.8: Esempi di scrubber venturi; wetted throat (a) e non-wettered throat (b). Nel wetted throat il liquido di lavaggio è atomizzato dal gas, mentre nel non-wettered throat il liquido è spruzzato da degli ugelli

Il principio alla base di questo processo è sempre la condensazione dei tar dovuta all'abbassamento della temperatura, e la parziale solubilizzazione degli stessi nell'acqua di lavaggio.

2.3.3 Purificazione e recupero dell'acqua di lavaggio

L'acqua utilizzata per il lavaggio del gas di sintesi deve essere depurata. È perciò necessario rimuovere i *tar* condensati trasportati nella corrente liquida acquosa e quelli solubilizzati nell'acqua stessa. Per fare questo è necessario un sistema ad hoc di trattamento delle acque reflue.

In particolare questo sistema di trattamento deve prevedere:

- separazione per precipitazione: i *tar* con densità maggiore dell'acqua sono raccolti al fondo di vasche di sedimentazione, mentre quelli con densità minore sono rimossi dalla superficie dell'acqua;
- sistema di filtrazione per rimuovere le particelle sospese che non si separano per sedimentazione;
- uno stripper per separare i gas assorbiti, che successivamente possono essere bruciati. In questa fase si può rimuovere la maggior parte degli inquinanti, ad eccezione del fenolo, per il quale è necessario un ulteriore step;
- un sistema biologico per la rimozione del fenolo.

2.3.4 Vantaggi e svantaggi

Tra i vantaggi dello scrubbing con acqua per la rimozione dei *tar* si ricorda che:

- si ottiene una buona rimozione teorica dei *tar* dal gas di sintesi;
- come liquido di lavaggio viene usata acqua;
- i *tar* separati possono essere alimentati al gassificatore e bruciati per recupero termico.

Gli svantaggi di questo processo sono:

- i *tar* sono trasferiti dalla fase gas a quella liquida;
- La produzione di acque reflue che devono essere trattate;
- il punto di rugiada dei *tar* rimane relativamente alto (circa 30°C) rispetto a quello ottenuto con altri processi.

2.4 Lavaggio con olio

Il lavaggio con olio è un'altra tecnologia che si sta valutando per possibili applicazioni industriali.

In questo report verrà analizzato soltanto il processo noto con il nome OLGA, sviluppato da Dahlman assieme ad ECN nel 2001.

Questo processo, dopo aver superato con successo test in laboratorio è stato impiegato in scala industriale dal 2006 nella purificazione del syngas da gassificazione di biomassa per fare Substitute Natural Gas (Könemann 2010).

Zwart *et al.* (2010) sostengono che OLGA, tramite l'utilizzo di un particolare olio rimuove non solo la maggior parte dei *tar* dal gas di sintesi, ma anche polveri, particelle solide e diossine. I composti volatili più leggeri (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2) non sono però assorbiti nel liquido di lavaggio perché la tecnologia è stata pensata per rimuovere soprattutto i *tar* non polari.

Secondo Könemann 2010 la tecnologia OLGA abbassa utilizzando un particolare olio per abbassare la temperatura del gas, per condensare così i *tar* pesanti, e per assorbire quelli leggeri. È importante però non scendere sotto del punto di rugiada dell'acqua perché si vuole che questa rimanga in fase vapore.

2.4.1 Schema dell'impianto OLGA

Lo schema del processo di rimozione dei *tar* con OLGA proposto da Zwart *et al.* (2010) è riportato in Figura 2.9.

I gas che escono dal gassificatore, a temperatura compresa tra 700°C e 900°C , sono raffreddati, fino a sopra la temperatura di rugiada dei *tar* (cioè fino a 350°C circa, per evitare problemi alle correnti a monte), prima del loro ingresso nel sistema OLGA.

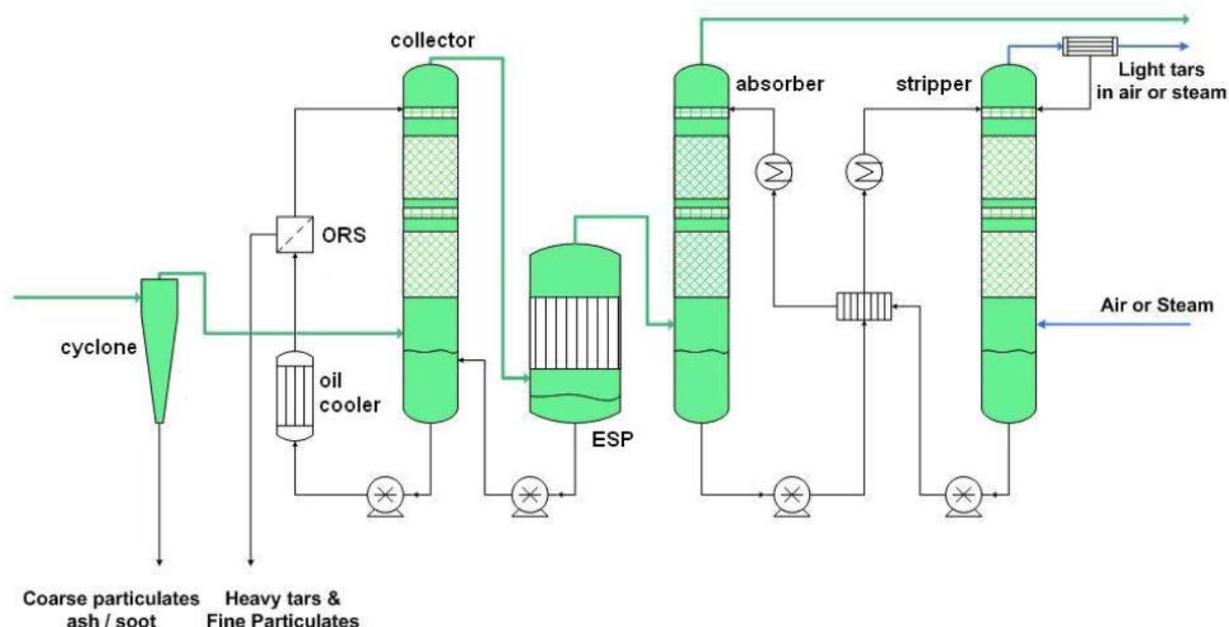


Figura 2.9: Schema d'impianto OLGA per la rimozione dei *tar* da SNG prodotto da gassificazione di biomassa (Zwart *et al.*, 2010)

Qui il gas passa attraverso in un ciclone per abbattere i solidi più grossolani. Come illustrato nella Figura 2.9 all'uscita dal ciclone i gas entrano nel collector dove, per contatto con l'olio, la temperatura scende sotto il punto di rugiada dei *tar*.

L'abbassamento di temperatura fa condensare i composti più pesanti, i quali, assieme ai solidi e alle ceneri ancora presenti sono estratti dal fondo del collector. Si dovrà ora recuperare

l'olio per riciclarlo in testa alla colonna stessa. Questa operazione, denominata ORS (Oil Recovery System), viene descritta successivamente.

Siccome l'olio usato in questa sezione dell'OLGA non è mai alimentato allo scrubber, questo primo step di purificazione non influenza il contenuto di *tar* leggeri nel gas di sintesi dato che quelli assorbiti nell'olio vengono reinseriti nel sistema.

Dopo il collector le eventuali particelle solide rimaste sono separate mediante wet-ESP (precipitazione elettrostatica) per evitare l'intasamento dello scrubber successivo. Superato questo step i gas passano in un adsorber dove i *tar* non condensati precedentemente sono assorbiti nell'olio.

L'ultimo step dell'OLGA è la purificazione dell'olio per il riciclo. Per fare questo si usa uno stripper, ad aria o vapore, in modo da separare i composti assorbiti. Il condensatore posto in testa allo stripper serve per recuperare l'eventuale olio trascinato dal fluido usato.

L'aria, o vapore, utilizzata, che esce dalla testa dello stripper con i *tar*, è iniettata nel gassificatore come fluido ossidante, e in questo modo si bruciano anche i *tar* raccolti.

L'aspetto fondamentale di OLGA è l'acqua rimane sempre in fase vapore, mentre si riesce ad abbassare molto il punto di rugiada dei *tar* (anche $< 10^{\circ}\text{C}$, Könemann) grazie all'assorbimento in olio dei composti organici volatili più leggeri. In questo modo si evita di creare miscele di *tar* in acqua.

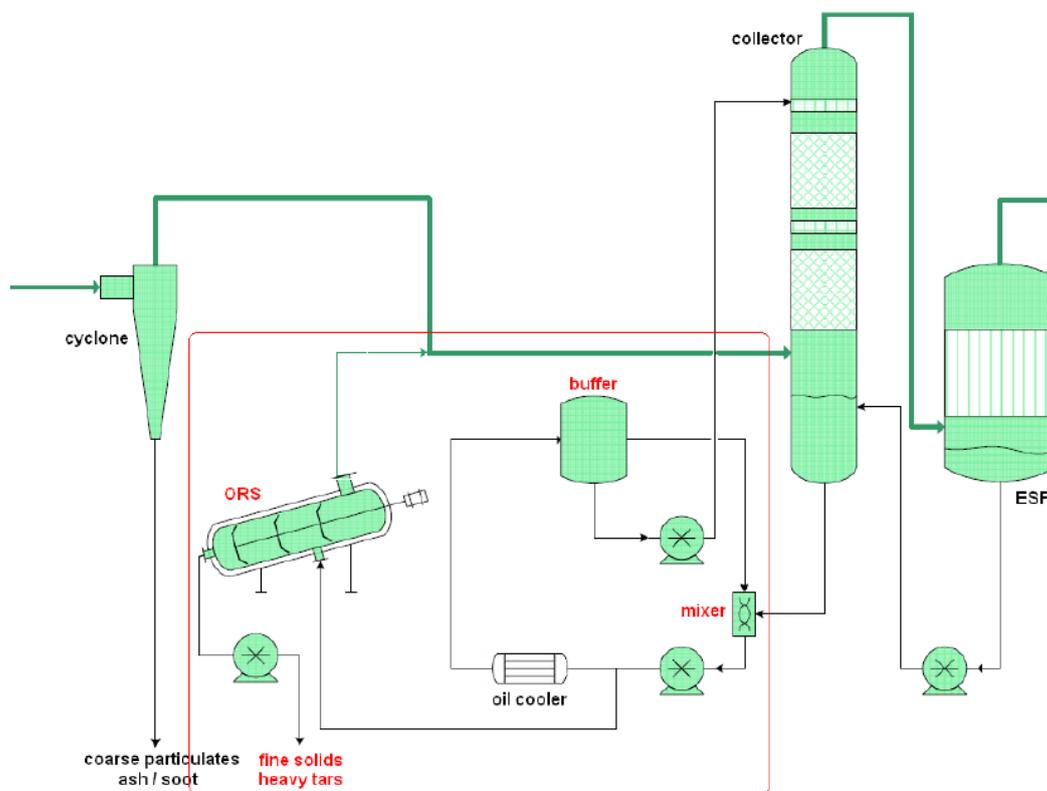


Figura 2.10: Particolare dell'Oil Recovery System adottato per separare i *tar* pesanti condensati e i solidi dall'olio usato nel collector (Zwart et al., 2010)

Il sistema di recupero dell'olio usato nel collector (ORS), schematizzato in Figura 2.10, prevede di separare i solidi e i *tar* pesanti dall'olio, ma non prende in considerazione i *tar* leggeri.

La corrente che esce dal fondo del collector è separata in due: una parte è raffreddata ed inviata in testa al collector, e comunque contiene i solidi e i *tar* pesanti. L'altra parte della corrente è alimentata ad un sistema di separazione, il quale provvede a dividere i solidi ed i *tar* pesanti accumulatisi nel sistema, dai *tar* leggeri e dall'olio di lavaggio.

Secondo quanto dichiarato dall'ECN, con la tecnologia OLGA si riesce a rimuovere il 99% di fenolo e naftalene. Inoltre a valle di questo processo non si riscontra la presenza né dei *tar* pesanti, né di quelli leggeri. Per quanto riguarda i BTX (benzene, toluene e stirene) l'efficienza di rimozione passa dal 50% circa per il benzene al 90% circa per gli xileni. Questi dati sono stati ottenuti su scala di laboratorio, nella rimozione di *tar* da gas prodotto in un gassificatore a letto fluidizzato.

2.4.2 Vantaggi e svantaggi

I vantaggi del processo OLGA sono:

- un'ottima rimozione dei *tar*, si riesce ad abbassare il punto di rugiada degli stessi fino a -10°C ;
- si ottiene un gas molto pulito, utilizzabile in ogni tipo di lavorazione a valle;
- non si ha contaminazione dell'acqua di processo;
- i *tar* separati possono essere alimentati al gassificatore e bruciati per recupero termico.

E gli svantaggi sono che:

- non sono separati ammoniaca, acido cloridrico e acido solfidrico, è perciò necessario installarne uno scrubber ad acqua a valle di questo processo;
- è necessario rimuovere i solidi più grossolani in un ciclone prima dell'invio del gas al collector, un'operazione da condurre ad alte temperature ($>400^{\circ}\text{C}$) in modo che i *tar* non creino problemi.

2.5 Altre tecnologie

Oltre ai quattro sistemi di rimozione *tar* visti finora ce ne sono degli altri, o in via di sviluppo, o che devono essere integrati, vista la bassa efficienza.

2.5.1 Wet-ESP integrato

Usando il wet-ElectroStatic Precipitator si catturano, in modo molto efficiente, i *tar* in forma di aerosol e polveri. In particolare si riesce a rimuovere il 99% di particelle con diametro inferiore a $0,1\mu\text{m}$ (Fjellerup *et al*,2005).

Il principio di funzionamento del wet-ESP consiste nello ionizzare il gas facendolo passare tra due elettrodi, uno ad elevato voltaggio e l'altro messo a terra (van Paasen *et al.*, 2004). Gli ioni generati dall'effetto corona si attaccano alle particelle di polvere, agli aerosol di *tar* e al vapore acqueo. Le particelle caricate sono attratte verso l'elettrodo messo a terra e successivamente i *tar*, le polveri e l'acqua rimosse scendono verso il fondo dell'ESP dove sono raccolti. L'efficienza di rimozione dipende da: temperatura, pressione, voltaggio dell'ESP e flusso e composizione del gas.

Il sistema ESP non può essere utilizzato da solo per la rimozione di *tar* e polveri dal gas di sintesi, ma deve essere integrato con altri impianti.

As esempio in Figura 2.11 è riportato lo schema "wet" di pulizia dei gas mediante scrubber ad ammoniaca.

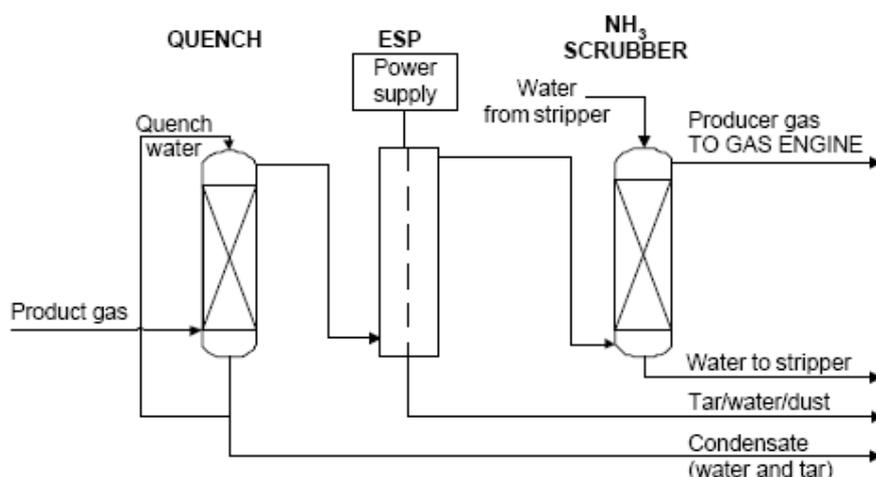


Figure 2.11: Process flow diagram del wet gas cleaning ideato dall'ECN (van Paasen *et al.*, 2004)

Prima di essere alimentati al quench, i gas devono passare per un ciclone, per la rimozione dei solidi, e devono essere raffreddati fino a 300-350°C. Durante l'operazione di quench con acqua i gas sono raffreddati ulteriormente, fino a 20-30°C, e così vengono rimosse le particelle solide ancora presenti e i *tar* più pesanti. Poi il gas entra nell'ESP, dove le polveri più fini e gli aerosol di *tar* ed acqua sono separati dal gas. La parte finale del processo prevede la rimozione di NH₃ tramite assorbimento in acqua. Fatto questo il gas può essere usato per le operazioni a valle.

Bisogna evidenziare che il wet-ESP non può essere usato da solo, infatti sono necessari un quench ad acqua prima ed un sistema di rimozione di ammoniaca a valle.

2.5.1.1 Valutazione delle prestazioni

Con riferimento al lavoro di van Paasen *et al.* (2004) si possono analizzare le performance del wet-ESP.

Per un voltaggio di 35 kV si è valutata l'influenza del tempo di permanenza sulla capacità di rimozione dei *tar*. Dai dati ottenuti si osserva che per un tempo di permanenza di 4 s la concentrazione di *tar* nel gas di sintesi scende approssimativamente a 700 mg/Nm³, il punto di rugiada scende a circa 20°C e le polveri sono state rimosse completamente. In particolare i *tar* di classe 5 e 2, assieme al naftalene (se ne riscontrano 80 mg/Nm³), sono rimossi completamente, mentre quelli presenti in maggior quantità sono delle classi 3 e 4. Questi risultati sono indipendenti dalla composizione dei gas all'ingresso.

Si è valutata anche l'influenza del voltaggio applicato e si è visto che, per un tempo di permanenza di 5,4 s, con l'ESP si ha ottima rimozione dei *tar* per tensioni tra 28 kV e 34 kV.

2.5.2 Adsorbimento su carbone

Questo processo permette di rimuovere i *tar* formati dalla gassificazione della biomassa a bassa temperatura (Al-Dury, 2009).

Negli esperimenti, condotti nei laboratori della Brno University of Technology, sono stati usati tre diversi tipi di carbone. Questi sono: activated carbon, char coal e black coke.

L'esperimento, riportato da Al-Dury (2009), è stato svolto con un gassificatore a letto fluidizzato, la dolomia è stata scelta come materiale per il letto, così da funzionare anche come filtro per la rimozione delle particelle solide.

Activated carbon, char coal e black coke sono stati usati separatamente a temperature fra 70°C e 120°C. La temperatura di gassificazione scelta è stata 800°C, mentre i gas dopo il letto di dolomia sono a 400°C.

Tabella 2.1: Concentrazione di alcuni composti che caratterizzano i *tar* prima e dopo il letto adsorbente in carbonio (Al-Dury, 2009)

	concentrazione prima del filtro [mg/m ³]	concentrazione dopo il filtro [mg/m ³]
benzene	4555,0	95,6
toluene	2050,7	159,9
etil-benzene	47,5	0,1
m-, p- xilene	77,4	0,5
stirene	171,1	0,1
fenolo	181,9	0,0
naftalene	572,7	0,0
indene	182,2	0,2
benzofurano	50,9	0,0

La rimozione dei *tar* riscontrata varia dal 95% al 100%. Dalle analisi fatte si è visto che i materiali usati adsorbono, oltre ai *tar*, anche CO, CO₂ e CH₄.

Nella Tabella 2.1 sono presentate le concentrazioni di alcuni composti dei *tar* prima e dopo l'adsorbimento su carbone. La capacità di adsorbimento dipende dalla superficie specifica del carbone.

I risultati ottenuti con questi esperimenti mostrano che l'adsorbimento su carbone è un metodo efficiente per pulire i gas di sintesi da gassificazione di biomassa.

2.5.3 Cicloni

I cicloni sono usati come primo step di pulizia dei gas per la rimozione del materiale solido più grosso. Però non si applicano alla rimozione dei *tar* perché questi aderiscono alla parete interna dei cicloni creando problemi di sporcamento. Inoltre i cicloni non riescono a rimuovere le gocce di aerosol e polveri inferiori a $1\mu\text{m}$ (Fjellerup *et al.*, 2005).

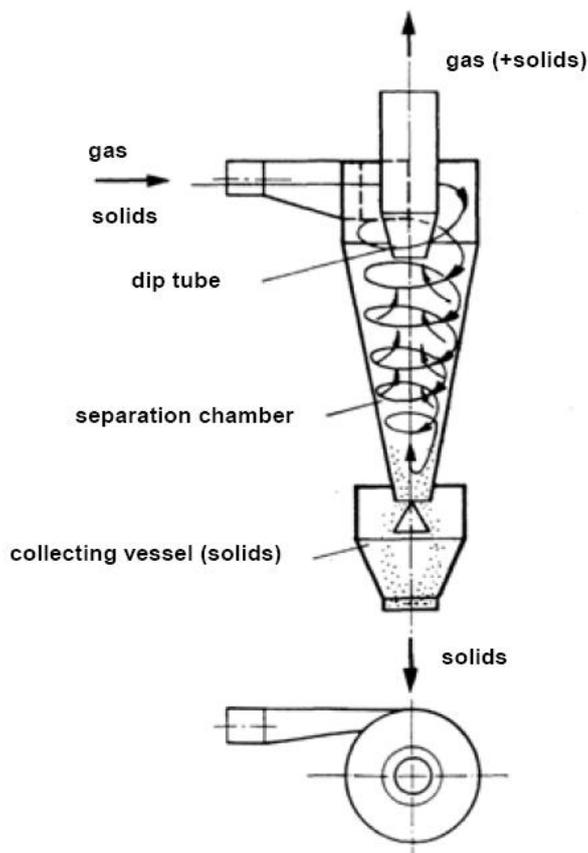


Figura 2.12: Rappresentazione schematica di un ciclone industriale (Lattner *et al.*, 2007)

2.5.4 Filtri a maniche

In questo sistema di filtrazione, chiamato anche *baghouse*, il syngas entra dal basso, passa attraverso le maniche dall'esterno all'interno ed esce dalla parte superiore della camera di filtrazione. Per rimuovere le particelle solide, che sono state trattenute nella parte esterna del filtro, si manda un flusso d'aria in verso opposto oppure si mette in vibrazione il filtro stesso. Il parametro che influenza maggiormente le perdite di carico durante questa operazione è il tempo di filtrazione, infatti l'accumularsi di uno strato di solidi (*filter cake*) sul filtro fa

aumentare le perdite di carico. Una volta raggiunto il valore massimo consentito bisogna attivare il ciclo di pulizia.

Il materiale usato per il filtro non deve causare problemi durante la marcia dell'impianto, perciò può essere necessario usare filtri di materiale diverso in funzione di ciò che deve essere filtrato.

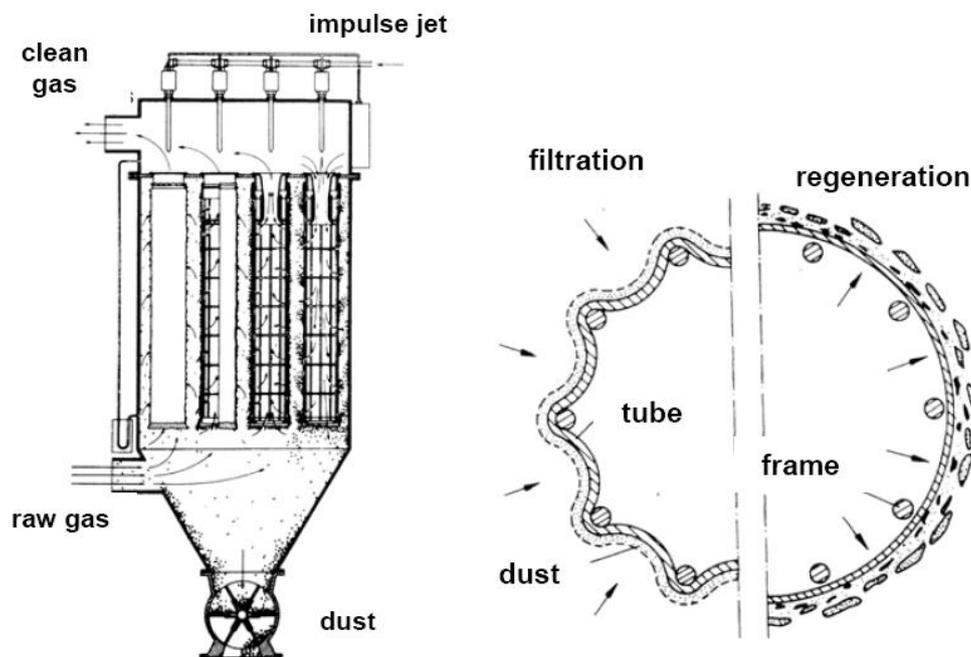


Figura 2.13: Filtro a maniche (Lattner et al., 2007)

Lattner et al. (2007) riportano che, dato che la formazione del filter cake è essenziale per ottenere un'efficiente filtrazione (a scapito dell'aumento delle perdite di carico) può essere necessario, se le polveri da filtrare sono particolarmente fini, applicare uno strato di materiale polverizzato (pietra calcarea o carbone attivo), che sostituisca il *filter cake*, prima dell'inizio della filtrazione. In questo caso i filtri sono chiamati *precoated*.

Fjellerup et al. (2005) sostengono che generalmente i filtri non sono adatti alla rimozione dei *tar*, perchè i *tar* e le polveri trattenute sono difficilmente rimuovibili dal filtro stesso durante il ciclo di pulizia.

Nonostante questo, è accertato che filtri precoated sono utilizzati nell'impianto di gassificazione di Güssing, Austria (Pfeifer e Hofbauer 2007).

2.6 Confronto delle tecnologie

In Tabella 2.2 sono confrontate le caratteristiche principali di ogni processo ed il presunto punto di rugiada dei *tar* a valle del processo stesso. Sono inoltre elencati i vantaggi e gli svantaggi connessi ad ogni tecnologia.

Le informazioni riportate in Tabella 2.2 sono costituiscono in parte il riepilogo del Capitolo 2, ed in parte sono state fornite fa Foster Wheeler.

Tabella 2.2: Riepilogo dei sistemi di rimozione tar analizzati in precedenza

	cracking termico	cracking catalitico	lavaggio con acqua	OLGA	adsorbimento su carbone	wet-ESP integrato
Temperatura in [°C]	800÷900	800÷900	350÷400	350÷400	400	20÷30
Temperatura out [°C]	1200	800÷900	30	30	100	20÷30
Rimozione tar leggeri [%]	100 ^[1]	85÷99 ^[2]	70 ^[3]	90 ^[6]	95÷100 ^[7]	^[8]
Rimozione tar pesanti [%]			100	100		
Punto di rugiada [°C]	^[4]	20	30	-10	info non disponibile	20
Rimozione CH₄ [%]	100	50÷70	trascurabile	trascurabile	tracce	trascurabile
Stima costo investimento rif. a cracking termico	1	0,3	4 ^[5]	2	info non disponibile	info non disponibile
Livello sviluppo tecnologia	utilizzato in ATR e POX ma non per la rimozione di tar	utilizzato negli impianti di gassificazione di biomassa di Güssing e di Skive	processo in fase di sviluppo	utilizzato dal 2006 per la purificazione di SNG da gassificazione di biomassa	processo in fase di studio	processo in fase di studio
Vantaggi	- totale rimozione dei tar - CO e H ₂ prodotti rimangono nel syngas - tecnologia conosciuta	- temperatura operativa è quella dei gas prodotti - ottima rimozione tar - CO e H ₂ prodotti rimangono nel syngas - gas con particelle solide	- buona rimozione dei tar dal gas di sintesi - utilizzo di H ₂ O come liquido di lavaggio - i tar separati sono alimentati al gassificatore	- ottima rimozione tar - no contaminazione acqua di processo - i tar separati sono alimentati al gassificatore	- processo economico	- buona rimozione tar (gas dew point 20°C)
Svantaggi	- si lavora ad alta temperatura - bassa efficienza termica - formazione residui carboniosi	- catalizzatore è costoso e può disattivarsi - smaltimento del catalizzatore - formazione residui carboniosi	- tar trasferiti alla fase liquida - acque reflue da trattare - punto di rugiada dei tar relativamente alto (30°C)	- non si separano NH ₃ , HCl, H ₂ S - necessario rimuovere i solidi prima del collector	- da usare in caso di gassificazione di biomassa a bassa temperatura	- è richiesto di rimuovere i parte dei solidi prima del quanch

[1] Valore teoricamente raggiungibile, può risultare opportuno limitare la conversione dei tar, in funzione del processo a valle, per non ridurre troppo l'efficienza termica del processo; [2] Informazione relativa all'eliminazione dei leggeri e pesanti assieme, inoltre dipende dal tipo di catalizzatore usato; [3] Dato medio relativo all'intera classe di tar leggeri, in particolare si ha l'eliminazione di circa il 90% del naftalene, del 15% del toluene; [4] Valore non calcolabile dato che si considera che i tar siano rimossi completamente; [5] L'elevato costo del lavaggio con acqua comprende anche il sistema di trattamento della acqua reflue, questo è infatti responsabile di parte del costo d'investimento; [6] Valore medio per l'intera classe. I composti più difficili da rimuovere sono i BTX di cui si separa il 50% del benzene, il 60% del toluene ed il 90% degli xileni. È assicurata la rimozione del 99% di fenolo e naftalene, mentre la rimozione degli altri leggeri è pressoché totale; [7] Informazione relativa all'eliminazione di tutti i tar, quelli leggeri quelli pesanti assieme; [8] Nel caso del wet-ESP non si hanno dati relativi all'eliminazione dei tar per classe d'appartenenza, ma relativi alla dimensione degli aerosol

Capitolo 3

Simulazione: risultati e discussione

In questo capitolo si presenta il processo da simulare, riportando la composizione del syngas, le condizioni operative e le specifiche che il syngas stesso deve soddisfare (in termini di temperatura di rugiada del *tar*) a valle del sistema di lavaggio.

Si approfondisce quindi il sistema termodinamico adottato per il calcolo dell'equilibrio liquido-liquido-vapore all'interno dello scrubber.

Infine si presentano i risultati ottenuti dalla simulazione.

3.1 Definizione del problema

Il problema consiste nel simulare il lavaggio con acqua, o *water scrubbing*, di 30 kg/s di syngas ottenuto da gassificazione di biomassa, costituita da legno.

Si assume che il syngas sia ottenuto da un gassificatore a letto fluido, che opera con una temperatura interna di 700°C, alla pressione di circa 5÷6 bar ed utilizza ossigeno come agente gassificante. La concentrazione di *tar* presenti nel syngas è di 10 g/Nm³.

Prima dell'ingresso nella torre di lavaggio, il syngas viene condizionato attraverso uno step per la rimozione delle ceneri e delle particelle solide. Questa operazione si effettua con cicloni oppure con filtri. Quest'operazione va svolta a temperatura maggiore di quella di condensazione dei *tar* (Könemann 2010).

Si assume che la temperatura del syngas in ingresso allo scrubber sia di 300°C, valore a cui è disponibile il syngas dopo la rimozione delle polveri. La pressione è pari a 5.5 bar.

3.1.1 Identificazione della composizione dei *tar*

Per prima cosa vanno definiti i composti presenti nel *tar* del syngas in esame.

Non è infatti possibile simulare il lavaggio del syngas con riferimento a tutti i possibili componenti *tar*, sia perché il problema diventerebbe molto complicato, sia soprattutto perché il tipo e la quantità dei composti che si trovano nel syngas variano molto in funzione del tipo di biomassa gassificata e delle condizioni del processo.

Per queste ragioni si è scelto di considerare un numero limitato di composti, facendo attenzione però che questi costituiscano un campione rappresentativo del *tar* stesso.

Si sono quindi scelti 2 o 3 composti *tar* per classe d'appartenenza, come riportato nella Tabella 3.1. La classe 1 non è stata considerata dato che i composti che ne fanno parte non sono rilevabili (*undetected*).

Tabella 3.1: *Composti tar considerati che si è scelto di considerare presenti nel syngas riportati per classe d'appartenenza*

Classe 2	Classe 3	Classe 4	Classe 5
Fenolo	Toluene	Naftalene	Pirene
Piridina	Stirene	Indene	Fluorantene
		Fenantrene	

Con riferimento ai composti di Tabella 3.1 va puntualizzato che:

- la piridina e l'indene sono quelli con tensione di vapore maggiore, rispettivamente nelle classi 2 e 4, perciò sono quelli più difficili da rimuovere con il lavaggio ad acqua;
- il fenolo crea problemi nella successiva sezione di trattamento delle acque reflue;
- il toluene e lo stirene sono prodotti in grande quantità indipendentemente dal tipo di biomassa gassificata;
- il naftalene è il capostipite della classe 4;
- il fenantrene è un composto di transizione tra la classe 4 e 5, per cui il suo grado di rimozione da un'idea di fino a che punto procede la rimozione dei composti pesanti;
- il pirene e il fluorantene sono molecole ad elevato peso molecolare.

Tabella 3.2: *Composizione dei composti tar considerati nel syngas alimentato allo scrubber*

Composto	Concentrazione [mg/Nm ³]
Fenolo	1300
Piridina	200
Toluene	2400
Stirene	500
Naftalene	2400
Indene	1100
Fenantrene	600
Pirene	600
Fluorantene	900
TOTALE	10000

La concentrazione di questi composti è riportata in mg/Nm³ in Tabella 3.2.

3.1.1.1. Tar dewpoint calculator

Per determinare se i composti scelti per rappresentare la fase *tar* e le loro composizioni sono soddisfacenti si calcola il punto di rugiada del *tar*, e si confronta questo con il valore sperimentale. Il calcolo è stato eseguito con il “*tar dewpoint calculator*”, algoritmo proposto dall'ECN nel sito web: www.thersites.nl/.

L'algoritmo numerico permette di calcolare la temperatura di rugiada dei *tar* a pressione atmosferica, mentre nel sistema in esame la pressione è di 5.5 bar.

Compound ○ ↑ ↓	Molecular Weight [g/mol] ↑ ↓	Concentration [mg/m ³]	
Pyridine	79.1	<input type="text" value="200"/>	200
Toluene	92.14	<input type="text" value="2400"/>	2400
o-Xylene + Styrene	106.17	<input type="text" value="500"/>	500
Phenol	94.11	<input type="text" value="1300"/>	1300
Indene	116.16	<input type="text" value="1100"/>	1100
Naphthalene	128.18	<input type="text" value="2400"/>	2400
Phenanthrene	178.24	<input type="text" value="600"/>	600
Fluoranthene	202.26	<input type="text" value="900"/>	900
Pyrene	202.26	<input type="text" value="600"/>	600
		<input type="button" value="Clear"/>	<input type="button" value="Remove"/>
		<input type="button" value="Calculate"/>	<input type="button" value="Load"/>
<i>Total</i>			10000
<i>Dew point (K)</i>			409.0
<i>Dew point (°C)</i>			135.9

Figura 3.1: Illustrazione della pagina web allestita per il calcolo del *tar dew point*. È riportata la composizione della fase *tar*, prima dell'ingresso allo scrubber, presa in considerazione e calcolo della relativa temperatura di rugiada a pressione atmosferica

Come mostrato dalla Figura 3.1 il punto di rugiada del *tar* preso in considerazione è di circa 135 °C. Con lo stesso algoritmo si è calcolato anche il punto di rugiada del *tar* realmente presente nel syngas ed il risultato ottenuto è stato di circa 145 °C. La differenza di temperatura tra i due punti di rugiada è dovuta al fatto che nel *tar* preso in considerazione si è scelto di trascurare la presenza di composti, di peso molecolare maggiore del pirene e del fluorantene ma presenti in quantità molto piccole.

Con il *tar dew point calculator* non è possibile valutare l'effetto della pressione sul punto di rugiada del *tar*.

3.1.2 Composizione del syngas

Oltre ai *tar* nel syngas sono presenti altri composti, che sono i prodotti di gassificazione (CO, H₂, CO₂ e H₂O), ed altri sottoprodotti, come N₂S, NH₃..

La composizione del syngas utilizzato nella simulazione del processo di scrubbing con acqua è riportata in Tabella 3.3.

Tabella 3.3: *Composti presenti nel syngas considerati con relative concentrazioni*

Composto	Concentrazione [moli _i /moli _{tot}]
CO	0.17421
H ₂	0.26686
CO ₂	0.21906
H ₂ O	0.27825
N ₂	0.00882
H ₂ S	0.00022
NH ₃	0.00347
CH ₄	0.04312
Benzene	0.00389
Fenolo	0.00034
Piridina	6.0e-005
Toluene	0.00064
Stirene	0.00012
Naftalene	0.00046
Indene	0.00023
Fenantrene	8.0e-005
Pirene	7.0e-005
Fluorantene	0.00011

3.1.3 Specifiche richieste

Il processo di *water scrubbing* è svolto al fine di ottenere un syngas in cui la frazione di *tar* ha la temperatura di rugiada di circa 30 °C.

3.2 Validazione del modello termodinamico

Per eseguire la simulazione del problema bisogna innanzitutto scegliere il modello termodinamico.

Considerando che il processo da simulare prevede la condensazione di una fase vapore, e che molti dei composti presenti nel *tar* sono immiscibili in acqua si è scelto il modello NRTL (Non-Random Two Liquid Model). Questo modello, basato sul calcolo dei coefficienti di attività, riesce a descrivere sia l'equilibrio liquido-vapore sia quello liquido-liquido.

L'equazione del modello usata dal simulatore è

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (3.1)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + \frac{c_{ij}}{T^2} \quad (3.2)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (3.3)$$

Per poter calcolare i coefficienti di attività è necessario conoscere il valore dei parametri di interazione binari a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} ed α_{ij} per tutti i binari coinvolti.

Per alcune coppie dei composti i valori di questi parametri di interazione binari sono già presenti nella banca dati del simulatore, che li recupera automaticamente.

Per altre coppie, invece, essi non sono disponibili, perciò si è dovuto procedere diversamente. In particolare i parametri di interazione binari non sono disponibili per le coppie formate dall'acqua con: toluene, stirene, naftalene, indene, fenantrene, pirene e fluorantene.

3.2.1 Determinazione dei parametri di interazione binaria

Per determinare il valore dei parametri d'interazione mancanti si sono cercati in letteratura dati sperimentali di equilibrio liquido-vapore e liquido-liquido.

Quando si regrediscono i parametri di interazione binari usando la "Thermo Data Manager" di PRO II si adottano alcune semplificazioni: si assume cioè che i parametri a_{ij} , a_{ji} , c_{ij} , c_{ji} , siano uguali a zero e che $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. Questo equivale ad mantenere solo tre parametri per ogni sistema binario: b_{ij} , b_{ji} ed α che saranno ottenuti dalla regressione dei dati di equilibrio.

3.2.1.1. Acqua-toluene

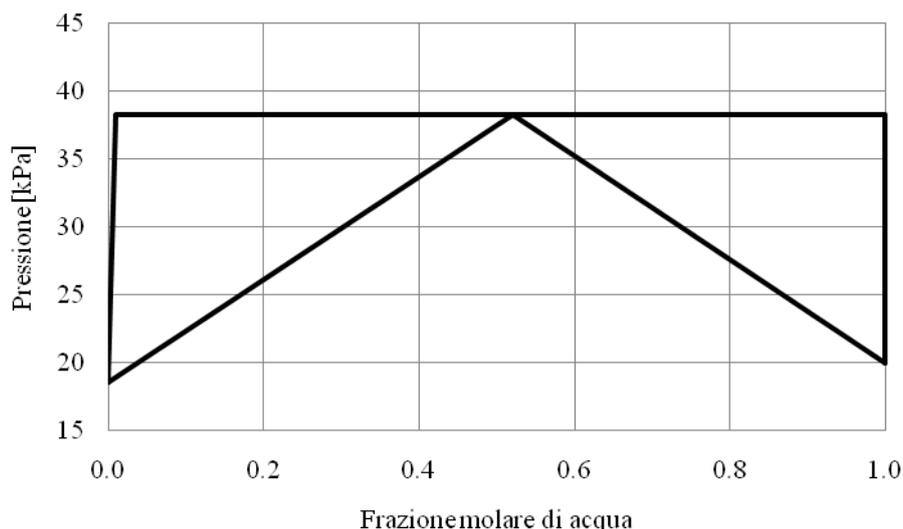


Figura 3.2: Equilibrio liquido-liquido-vapore ottenuto con dati pseudo-sperimentali forniti da AspenPlus. I dati sono stati ottenuti alla temperatura costante di 60°C

In questo caso sono stati utilizzati i dati di equilibrio liquido-liquido-vapore, che sono stati generati usando il modello NRTL disponibile nel simulatore AspenPlus (nella banca dati di questo simulatore sono presenti i parametri d'interazione). Questi dati pseudo-empirici sono stati successivamente inseriti nella "Thermo Data Manager" di PRO II per regredire i parametri di interazione binari.

Non è infatti possibile utilizzare in PRO II i valori dei parametri d'interazione disponibili in AspenPlus, perché nei due simulatori sono usate diverse espressioni dell'equazione che descrive lo stesso modello.

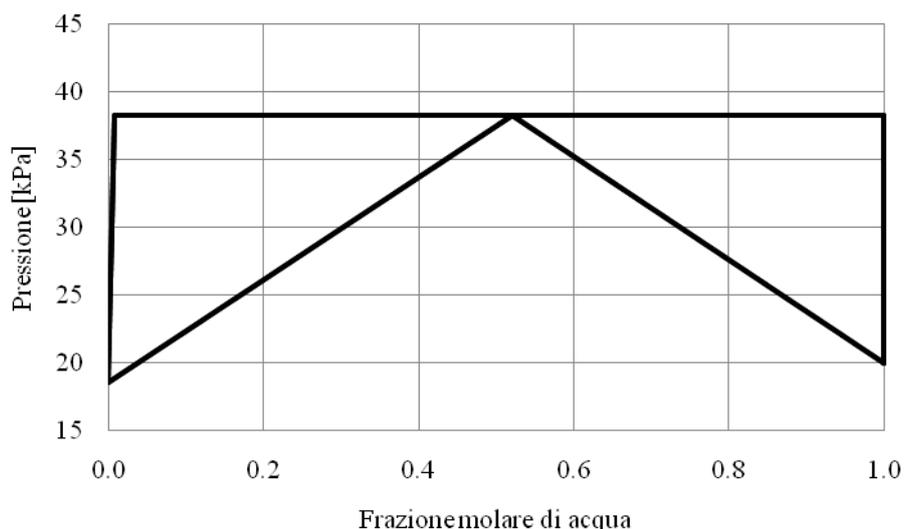


Figura 3.3: *Equilibrio Grafico x-y-P a T=60 °C per la coppia acqua-stirene ottenuto utilizzando il modello termodinamico NRTL in PRO II con i parametri di interazione binari regrediti*

Nel grafico di Figura 3.2 è riportato l'andamento dell'equilibrio liquido-liquido-vapore alla temperatura costante di 60°C per dati ottenuti dal simulatore AspenPlus, in quello di Figura 3.3 è rappresentato quello ottenuto con il modello NRTL di PRO II con i parametri di interazione binari regrediti.

Dal confronto si può concludere che i parametri regrediti riproducono bene i dati di equilibrio.

3.2.1.2. Acqua-stirene

Per questa coppia di composti si è seguito lo stesso procedimento descritto nella sezione precedente per la determinazione dei parametri di interazione binari.

Si sono generati dati pseudo-sperimentali alla temperatura di 60°C, dati che sono poi stati regrediti con il modello NRTL nell'apposita sezione di PRO II.

Confrontando i due grafici delle Figure 3.4 e 3.5, si evince che anche in questo caso il risultato ottenuto può essere considerato soddisfacente, perché l'equilibrio liquido-liquido-vapore rispecchia esattamente quello descritto con i dati di partenza.

In particolare, come succedeva anche per il caso acqua-toluene, i valori delle pressioni di saturazione per i componenti puri e la pressione di coesistenza delle tre fasi sono perfettamente riprodotti.

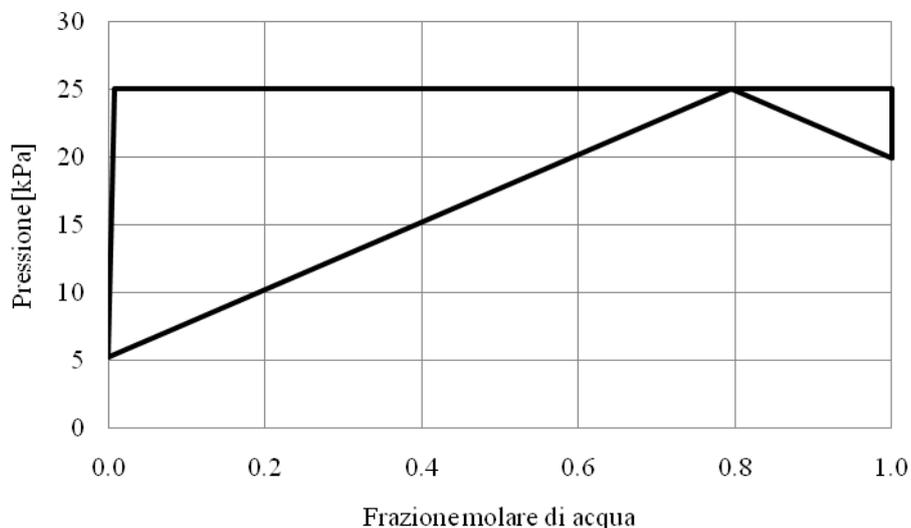


Figura 3.4: Grafico $x-y-P$ a $T=60$ °C per la coppia acqua-stirene ottenuto plottando i dati forniti da AspenPlus

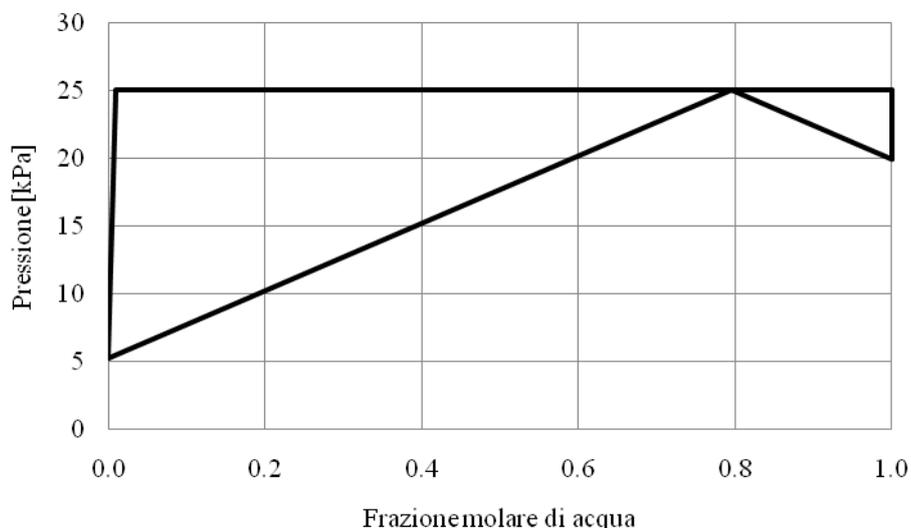


Figura 3.5: Grafico $x-y-P$ a $T=60$ °C per la coppia acqua-stirene ottenuto plottando i dati forniti da PRO II utilizzando come modello termodinamico NRTL con i parametri di interazione binarti regrediti

3.2.1.3. Acqua-naftalene

In questo caso si sono generati dati pseudo-sperimentali da PRO II usando il modello termodinamico UNIFAC, modello completamente predittivo. Questi dati sono stati successivamente inserite nella *Thermo Data Manager* del simulatore per regredire i parametri di interazione binari per il modello NRTL.

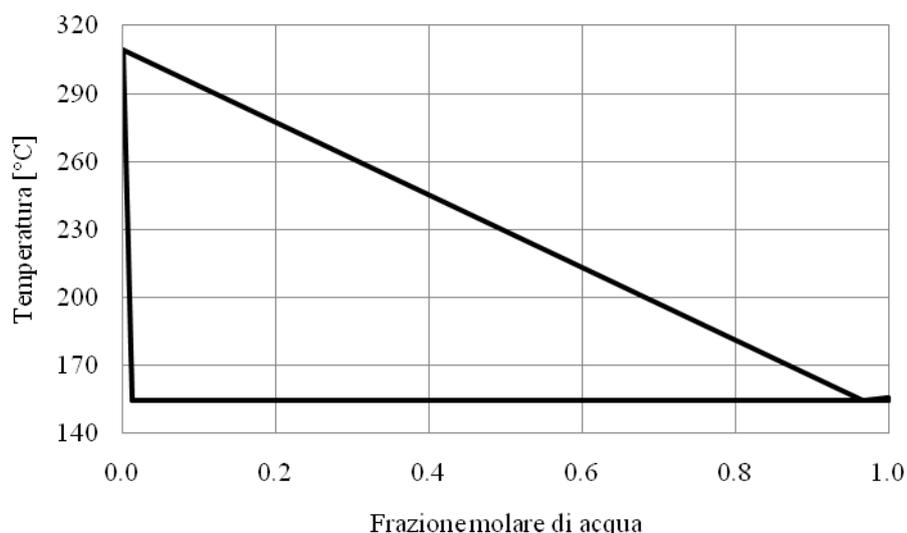


Figura 3.6: Grafico x - y - T a $P=550$ kPa per la coppia acqua-naftalene con dati ottenuti dal simulatore PRO II usando il modello termodinamico UNIFAC

Si è deciso di assegnare ad α il valore 0,3, come suggerito nel *Reference Manual* del simulatore, dato che il problema in esame prevede la descrizione dell'equilibrio liquido-liquido-vapore.

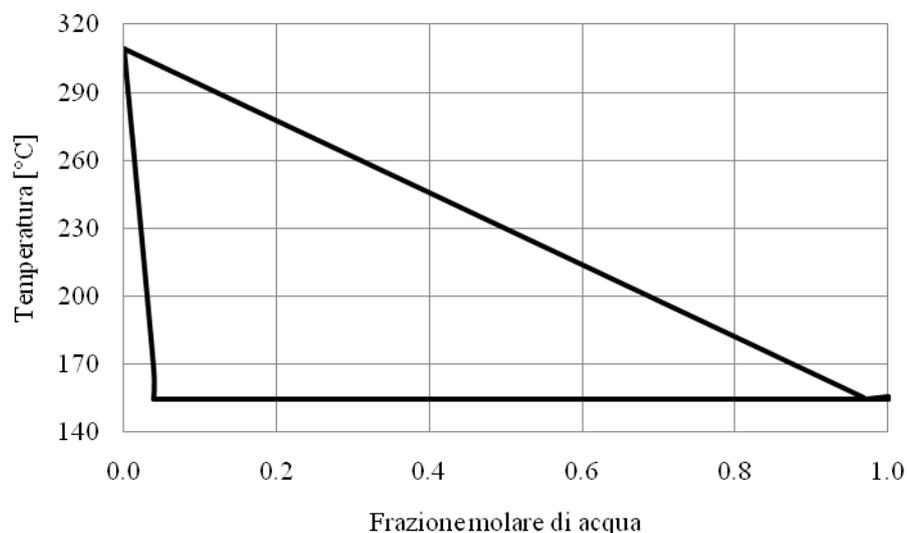


Figura 3.7: Grafico x - y - T a $P=550$ kPa per la coppia acqua-naftalene ottenuto plottando i dati forniti da PRO II utilizzando come modello termodinamico NRTL dopo aver regredito i parametri di interazione binari

Dall'analisi dei grafici riportati nelle Figure 3.6 e 3.7 si osserva che i parametri di interazione binari regrediti per la coppia di composti acqua-naftalene permettono di riprodurre, usando il modello termodinamico NRTL, l'equilibrio del sistema in modo soddisfacente. In particolare i valori di temperatura di saturazione dei composti puri sono uguali nei due casi, lo stesso si può dire per la temperatura alla quale le tre le fasi sono in equilibrio e per la concentrazione

della fase vapore a questa temperatura. Si riscontra tuttavia una differenza tra i due modelli a bassa frazione molare di acqua.

I grafici descrivono l'equilibrio liquido-liquido-vapore della coppia acqua-naftalene alla pressione di 550 kPa.

3.2.1.4. Acqua-Indene

Per la coppia di composti acqua-indene si è proceduto analogamente al sistema acqua-naftalene. Si sono generati dati di equilibrio usando il modello UNIFAC in PRO II che poi sono stati usati per regredire i parametri d'interazione binari per il modello NRTL, imponendo ad α valore 0,3.



Figura 3.8: Grafico $x-y-T$ a $P=550$ kPa per la coppia acqua-indene con dati ottenuti dal simulatore PRO II usando il modello termodinamico UNIFAC

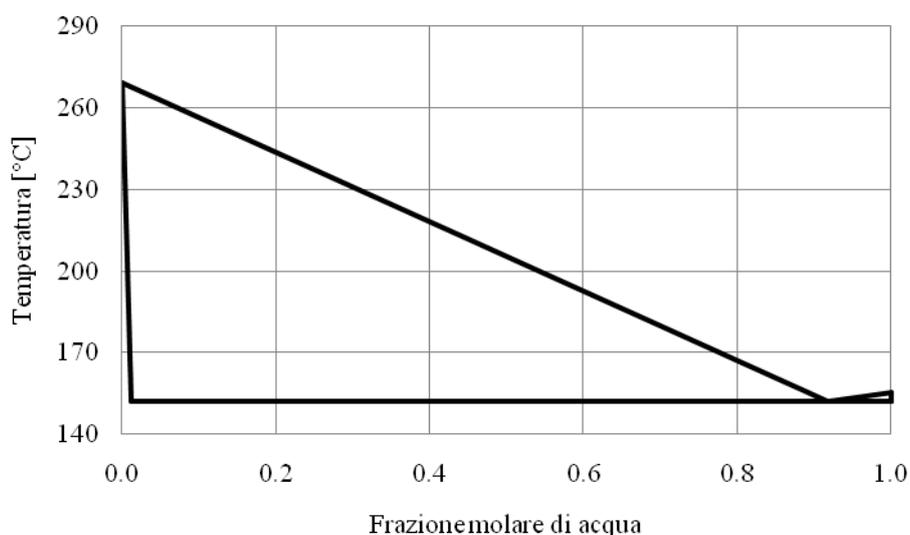


Figura 3.9: Grafico $x-y-T$ a $P=550$ kPa per la coppia acqua-indene ottenuto plottando i dati forniti da PRO II utilizzando come modello termodinamico NRTL dopo aver regredito i parametri di interazione binari

Il risultato ottenuto si può valutare confrontando i grafici riportati nelle Figure 3.8 e 3.9. Si può concludere che i parametri riproducono molto bene l'equilibrio trifasico, come predetto dal modello UNIFAC.

3.2.1.5. Acqua-fenantrene, acqua-pirene, acqua-fluorantene

Per queste tre coppie di composti non si sono trovate informazioni riguardanti né l'equilibrio liquido-liquido né quello liquido-vapore. Ma non è neppure possibile generare questi dati utilizzando il modello UNIFAC perché i gruppi funzionali dei composti che si considerano non sono descrivibili dal modello.

Si è perciò deciso di utilizzare gli stessi valori dei parametri di interazione binari ottenuti per la coppia naftalene-acqua. In alternativa, si sarebbe potuto porre questi valori pari a zero, ma in questo modo si sarebbero ottenuti risultati meno affidabili. D'altra parte si tratta di una soluzione ragionevole, in quanto le molecole di fenantrene, pirene e fluorantene sono simili a quella di naftalene.

3.2.1.6. Tabella riassuntiva

I valori dei parametri d'interazione binaria calcolati sono riportati nella Tabella 3.4.

Tabella 3.4: Valori dei parametri d'interazione binaria usati per le coppie di composti riportate

	a_{ij}	b_{ij}	A
acqua-toluene	-842	2300	-0.05
acqua-stirene	409	972	-0.3
acqua-naftalene	3733	1084	0.3
acqua-indene	3284	1692	0.3
acqua-fenantrene	3733	1084	0.3
acqua-pirene	3733	1084	0.3
acqua-fluorantene	3733	1084	0.3

Si è deciso di porre uguale a zero tutti i parametri di interazione binaria mancanti, ovvero quelli delle coppie formate tra composti *tar* e tra i *tar* ed il benzene. Questa scelta è giustificata con il fatto che nel sistema in esame le interazioni tra questi componenti sono di minore importanza delle interazioni tra *tar* ed acqua.

3.2.2 Henry components

Per i composti incondensabili, qualora si usi un modello termodinamico basato sul calcolo dei coefficienti di attività, il simulatore permette di scegliere di usare la legge di Henry per il calcolo dell'equilibrio liquido-vapore in cui sono coinvolti questi composti.

Intervenendo nell'apposita sezione “*Thermodynamic Data Manager*” si è selezionata la legge di Henry per: CO, H₂, CO₂, N₂, CH₄, H₂S.

3.2.3 Confronto con dati sperimentali

Per validare il modello termodinamico si sono confrontati dati sperimentali di efficienza di rimozione *tar* con i valori numerici ottenuti simulando le stesse condizioni in cui i dati sono stati misurati.

Si è fatto riferimento alle sperimentazioni proposte da Bhave *et al.* (2008) e da Mandwe *et al.* (2006), che descrivono il lavaggio con acqua di syngas.

Per determinare la qualità dello scrubbing si introduce l'efficienza del sistema.

Essa è definita come il rapporto tra la portata di *tar* rimossi dal syngas durante il lavaggio e la portata di *tar* inizialmente presente nel syngas:

$$\eta = \frac{n_{in}^{tar} - n_{out}^{tar}}{n_{in}^{tar}} \quad (3.3)$$

3.2.3.1. Esperimento riportato da Bhave *et al.* (2008)

Bhave *et al.* (2008) presentano risultati relativi ad un lavaggio con acqua di syngas in una colonna a riempimento alla rinfusa. La portata di syngas trattato è di 50 m³/h ed entra nello scrubber a 300°C, la portata di alimentazione (in testa alla colonna) è 6-7 l/min di acqua.

Prima di riprodurre al simulatore quest'esperimento è stato contattato A. G. Bhave, professore al K. J. Somaiya College of Engineering di Mumbai, India, per avere informazioni circa il tipo di *tar* e le temperature di rugiada del *tar* stesso prima e dopo il lavaggio con acqua. Purtroppo il Prof. Bhave non è stato in grado di fornire queste informazioni. La conversazione sostenuta con il professore è riportata interamente nell'Appendice B1.

I risultati, ottenuti da Bhave *et al.* (2008), di rimozione dei *tar* evidenziano un'efficienza del sistema di circa il 60%.

In Figura 3.10 è riportato il grafico con i risultati ottenuti da Bhave *et al.* (2008).

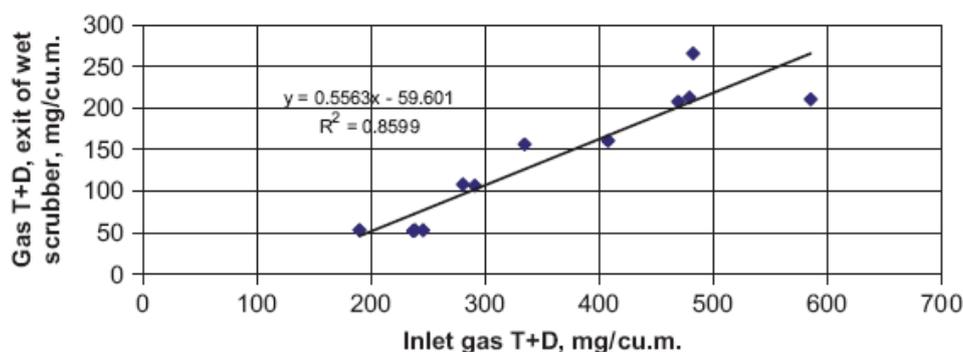


Figure 3.10: Performance dello scrubber ad acqua per l'eliminazione di *tar* dal syngas (Bhave *et al.*, 2008)

Per poter confrontare queste informazioni con quelle calcolate dal simulatore è stato necessario determinare a quanti piatti ideali corrisponde il riempimento della colonna usata nell'esperimento.

Dato che l'altezza del riempimento è 70 cm e che vale l'Equazione 3.4:

$$Z = (NTP)(HETP) \quad (3.4)$$

si può calcolare il numero di piatti teorici se si conosce il valore dell'HETP del sistema.

Per il calcolo dell'HETP si è usata la formula, proposta da Guarise (2005):

$$HETP \geq D \quad \text{per } D < 0.6 \text{ m} \quad (3.5)$$

in particolare si assume che il valore dell'HETP sia uguale al diametro dello scrubber, cioè pari a 26 cm.

Si può così calcolare che NTP è 2.7, che si approssima a 3 piatti ideali.

I risultati ottenuti dalla simulazione dell'esperimento di Bhave *et al.* (2008) sono riportati in Figura 3.11.

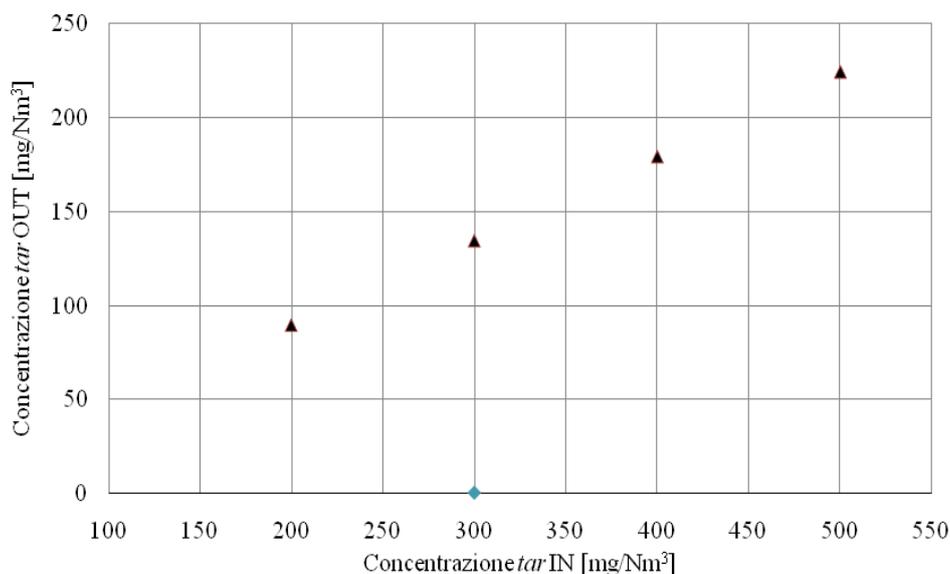


Figure 3.11: Risultati di efficienza di rimozione tar ottenuti simulando con PRO II l'esperimento fatti da Bhave *et al.* (2008)

Si ottiene un'efficienza di rimozione tar del 55% circa.

Il risultato molto soddisfacente tenendo conto delle semplificazioni adottate nel modello termodinamico.

Si è provato a svolgere la stessa simulazione aumentando il numero dei piatti della colonna fino a 5, ma il risultato non varia, l'efficienza del sistema rimane del 55% circa.

3.2.3.2. Esperimento riportato da Mandwe et al. (2006)

L'esperimento riportato da Mandwe *et al.* (2006) consiste nel lavaggio di 38 m³/h di syngas con concentrazione di tar di 3 g/Nm³.

Benché l'articolo non riporti il valore della porta d'acqua si è assunto che il rapporto tra syngas ed acqua alimentati sia uguale a quello dell'esperimento di Bhave *et al.* (2008), per cui 5 l/min di acqua.

Utilizzando le equazioni 3.4 e 3.5 si è ipotizzato che lo scrubber si comporti come una colonna a 4 stadi ideali.

Il risultato di efficienza di rimozione del tar è del 50% circa, analogo alla situazione precedente. Tale valore è in accordo con quello sperimentale.

Va tuttavia tenuto presente che i valori di efficienza reperiti in letteratura non sono completi, dato che sono spesso riferiti alle efficienze globali, senza riportare le temperature di rugiada dei tar prima e dopo il lavaggio.

3.2.4 Influenza della pressione

I dati disponibili in letteratura per la rimozione dei tar sono stati ottenuti a pressione atmosferica, mentre nel processo da simulare la pressione è di 5.5 bar. Si intende ora studiare l'influenza dell'aumento della pressione sull'efficienza di separazione dei tar.

A tal proposito, si è simulato il lavaggio del syngas usando lo schema d'impianto e le condizioni operative proposte da Bhave *et al.* (2008), ma variando la pressione del sistema.

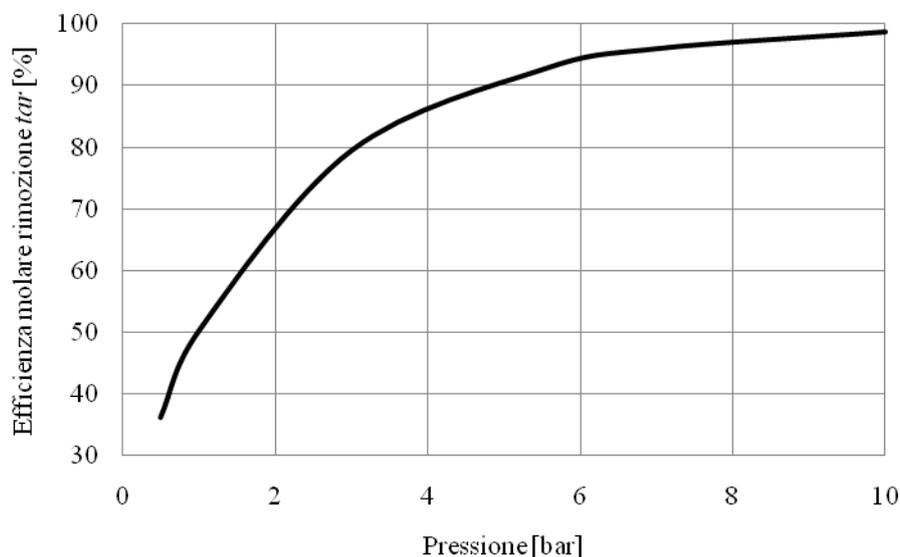


Figura 3.12: Efficienza di rimozione tar in funzione della pressione del sistema ottenuta utilizzando le condizioni operative riportate nell'articolo di Bhave *et al.* (2008)

I risultati ottenuti, riportati nel grafico di Figura 3.12 mostrano che l'aumento della pressione favorisce l'abbattimento dei tar. Si tratta di risultato interessante ma prevedibile, visto che

all'aumentare della pressione la temperatura di rugiada cresce facilitando la loro condensazione nella corrente acquosa.

Naturalmente l'operazione sotto pressione comporta maggiori problemi di gestione dell'impianto. Va inoltre aggiunto che è sconsigliabile comprimere il syngas per aumentare l'efficienza dello step di lavaggio, anche per i problemi di sporco che si verificherebbero.

Si conclude che è consigliabile effettuare il *water scrubbing* ad alta pressione, perché l'efficienza del sistema aumenta, ma questo è conveniente solo se il syngas è disponibile già sotto pressione.

Va inoltre puntualizzato che i valori d'efficienza di rimozione *tar* ottenuti sperimentalmente prevedono un elevato consumo d'acqua. Nel processo industriale simulato, invece, si vuole limitare il consumo di acqua di lavaggio dato che questa deve essere purificata a valle dello step di scrubbing.

3.3 Simulazione del processo

Si passa ora alla descrizione della simulazione del processo di *water scrubbing* del syngas ottenuto dalla gassificazione di biomassa. Il lavaggio prevede l'utilizzo di acqua pura, la cui portata sarà minimizzata, per limitare l'impatto che il necessario sistema di depurazione ha sul costo totale dell'impianto.

3.3.1 Schema di riferimento

In Figura 3.13 è riportato il *process flow diagram* del processo simulato.

Il syngas è alimentato al fondo della torre di scrubbing, dove si sviluppa un contatto in controcorrente con acqua alimentata alla testa. Una portata di 108000 kg/h di syngas entra in colonna alla temperatura di 300°C. Questo valore di temperatura del gas dipende dalla serie di step di condizionamento che subisce dopo l'uscita dal gassificatore: un raffreddamento e la separazioni delle polveri con un ciclone.

La portata d'acqua che si è scelto di alimentare al sistema è di 50000 kg/h, un valore definito in base ad informazioni fornite da Foster Wheeler, che rappresenta solo il punto di partenza per una successiva analisi del sistema, volta a determinare le condizioni più favorevoli d'esercizio dell'impianto.

Il syngas che esce dalla testa dello scrubber è raffreddato con un *air cooler*: il raffreddamento causa la condensazione di parte del vapore acqueo e di altri composti *tar* presenti. Per la separazione della corrente gassosa dalla fase liquida condensata si simula un'operazione di flash adiabatico imponendo ΔP uguale a zero. La corrente gassosa così ottenuta è disponibile per altri trattamenti che portino il gas alla purezza necessaria ad un impiego nella preparazione di *chemiclas*.

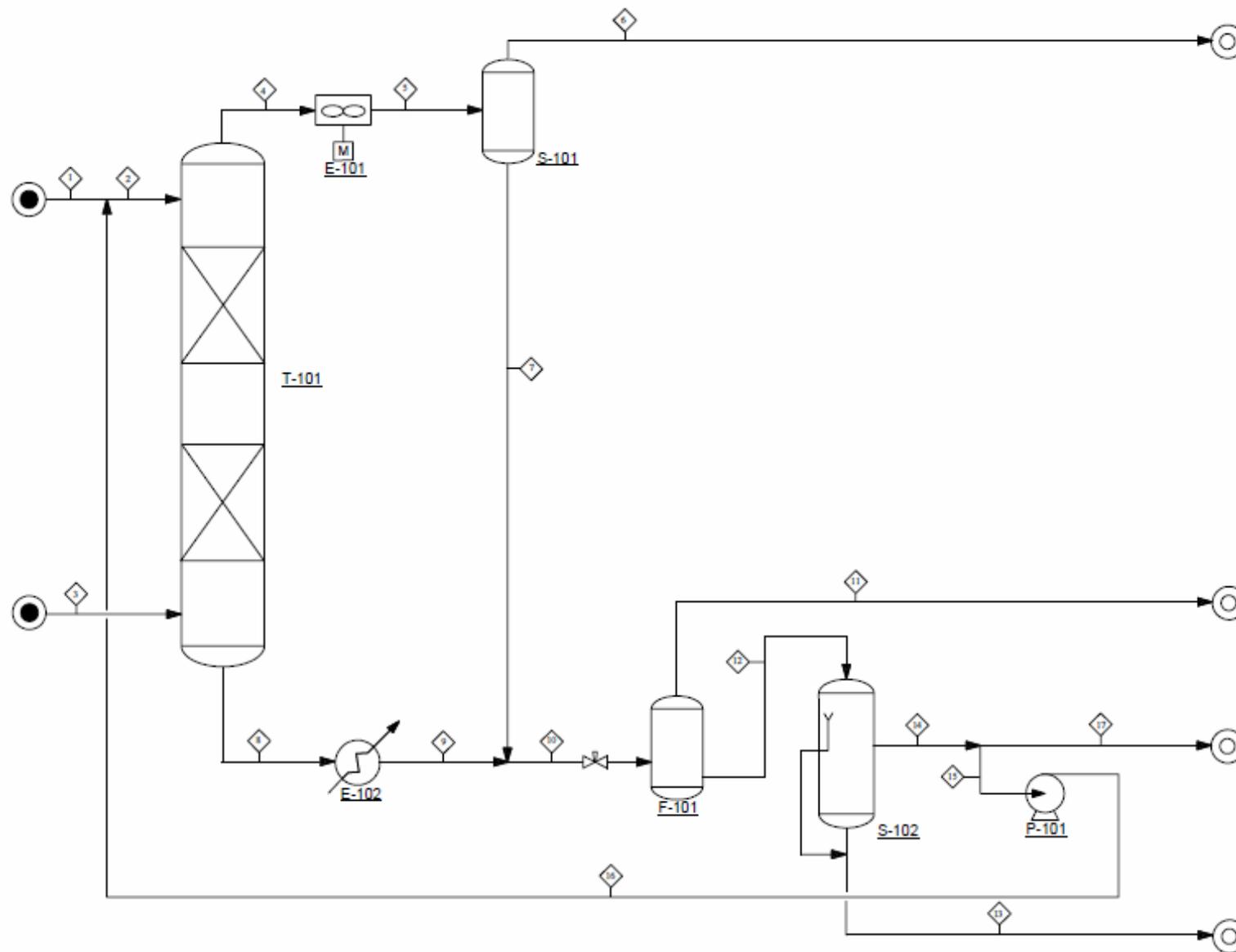


Figura 3.13: *Process Flow Diagram del processo di water scrubbing proposto*

Il liquido è alimentato, assieme alla corrente di fondo dello scrubber, prima ad un flash e poi al sistema di depurazione dell'acqua.

La corrente acquosa che esce dal fondo della colonna di scrubbing viene raffreddata prima di passare nel flash, dove la pressione viene abbassata ed una parte dei composti volatili assorbiti viene separata.

Alla corrente presa in considerazione è aggiunto, dopo lo scambiatore E-102, il liquido condensato nello scambiatore E-101.

La corrente liquida che esce dal flash è alimentata al sistema di trattamento dell'acqua, che non è stato approfondito in questo lavoro. Per avere delle indicazioni dell'impatto del processo di *water treatment* sulla corrente alimentata a questo sistema si sono utilizzati i blocchi *stream calculator*, utilizzando informazioni, messe a disposizione dall'azienda, ottenute in analisi precedenti svolte su sistemi simili.

Della serie di trattamenti necessari per raggiungere il grado di purezza stabilito, il primo prevede la separazione tra le due fasi liquide, quella acquosa e quella costituita dai composti *tar* condensati.

Si è deciso di valutare l'influenza del ricircolo di parte della corrente che esce da questo step alla testa dello scrubber per ridurre il consumo di *fresh water*.

3.3.2 Impostazioni utilizzate nel simulatore

In questa sezione si vogliono chiarire le impostazioni utilizzate in ogni "blocco" utilizzato per la simulazione del processo.

Si vuole in particolare spiegare quali unità sono state impiegate per la simulazione del processo in esame, e commentare il *flowsheet* riportato in Figura 3.13.

3.3.2.1. Scrubber

Per simulare la torre di lavaggio si è utilizzato il blocco *distillation*, escludendo però il reboiler al fondo e il condensatore in testa. Si è imposto che venga effettuato il calcolo dell'equilibrio liquido-liquido-vapore e si sono trascurate le perdite di carico tra i piatti, assumendo che la colonna sia isobara a 4.5 barg.

Si sono utilizzati 4 stadi ideali, in accordo all'esperimento di Mandwe *et al.* (2006).

3.3.2.2. Scambiatori di calore

Entrambi gli scambiatori di calore inseriti nel *flowsheet* raffreddano il fluido di processo, costituiti in un caso dal liquido di fondo dello scrubber e nell'altro caso dal gas che esce dalla testa.

Come specifiche sono state imposte le temperature d'uscita delle correnti calde di processo, imponendo uguale a zero le perdite di carico nell'attraversamento delle unità. In particolare si

impone che le temperature delle correnti di processo siano di 60°C. Da questo valore si è partiti per svolgere analisi di sensitività.

Si sono utilizzati i blocchi *Simple HX* per entrambe le unità, sebbene una sia un *air cooler*.

A convergenza raggiunta i due scambiatori forniscono l'informazione del *duty* necessario per far sì che le specifiche imposte siano soddisfatte.

3.3.2.3. Flash

Il blocco *Flash* è stato usato in due volte, una (S-101) per separare le fasi liquida e vapore presenti nel syngas dopo lo scambiatore posto in testa alla colonna, e l'altra per abbassare la pressione del liquido di lavaggio da 4.5 barg a 2 barg (F-101).

Le specifiche imposte a S-101 sono state le perdite di carico (nulle) e che la condizione di adiabaticità. Queste impostazioni sono state scelte per simulare solamente la separazione della fase vapore, che esce dall'alto e quella liquida, recuperata dal fondo.

Nel F-101 come specifiche si è scelto di porre il *duty* uguale a zero (sistema adiabatico, come in precedenza), e si è impostata la pressione a valle dell'unità pari a 2 barg.

3.3.2.4. Stream calculator

Nello schema proposto questo blocco è stato utilizzato una sola volta, per ottenere una corrente d'uscita dallo step di separazione delle due fasi liquide, e ricircolare la corrente acquosa in testa allo scrubber. Le specifiche sono state per ottenere la composizione della corrente acquosa, a valle della separazione, uguale a quella ottenuta in uno studio condotto da Foster Wheeler.

3.3.2.5. Splitter

Divide la portata uscente dallo *stream calculator*. Si è imposta la portata di liquido da ricircolare in testa allo scrubber, che è usato come variabile rispetto alla quale studiare la sensitività.

3.3.3 Risultati

Per prima cosa si esaminano i risultati dalla simulazione del caso base e successivamente quelli delle analisi di sensitività, condotte per ottimizzare il funzionamento dell'impianto.

3.3.3.1. Caso base

Il caso base consiste nell'alimentare 50000 kg/h d'acqua mantenendo il riciclo uguale a zero.

I risultati ottenuti, per quanto riguarda la portata e la composizione delle correnti, sono riportati in Tabella 3.5.

La numerazione fa riferimento al *process flow diagram* di Figura 3.13.

Tabella 3.5: Bilancio di materia relativo al caso base. La numerazione delle correnti fa riferimento al PFD di Figura 3.13

Corrente numero	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Fase	Liquida	Liquida	Vapore	Vapore	Mista	Vapore	Liquida	Liquida	Liquida	Liquida	Vapore	Liquida	Mista	Mista	-	-	Mista
Portata molare [kmol/h]	2775	2775	4994	5363	5363	3727	1637	2406	2406	4043	0	4043	8	4035	0	0	4035
Portata ponderale [kg/h]	50000	50000	108000	114317	114317	84633	29684	43683	43683	73367	3	73364	528	72836	0	0	72836
Temperatura [°C]	30	30	300	117	60	60	60	122	60	60	60	60	60	60	-	-	60
Pressione [barg]	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	5	2	2	2	-	-	2
Frazioni molari																	
CO	0	0	0.174	0.162	0.162	0.233	2E-05	1E-05	1E-05	1E-05	0.198	8E-06	2E-04	7E-06	-	-	7E-06
H2	0	0	0.267	0.248	0.248	0.358	3E-05	2E-05	2E-05	2E-05	0.340	1E-05	0	1E-05	-	-	1E-05
CO2	0	0	0.219	0.204	0.204	0.293	5E-04	2E-04	2E-04	3E-04	0.323	3E-04	4E-03	3E-04	-	-	3E-04
H2O	1	1	0.278	0.329	0.329	0.036	0.995	0.998	0.998	0.997	0.066	0.997	0.632	0.998	-	-	0.998
N2	0	0	9E-03	8E-03	8E-03	1E-02	6E-07	4E-07	4E-07	5E-07	9E-03	3E-07	0E+00	3E-07	-	-	3E-07
H2S	0	0	2E-04	2E-04	2E-04	3E-04	2E-06	6E-07	6E-07	1E-06	3E-04	1E-06	0E+00	1E-06	-	-	1E-06
NH3	0	0	3E-03	3E-03	3E-03	3E-03	3E-03	7E-04	7E-04	2E-03	3E-03	2E-03	3E-04	2E-03	-	-	2E-03
CH4	0	0	4E-02	4E-02	4E-02	6E-02	6E-06	3E-06	3E-06	4E-06	5E-02	3E-06	0E+00	3E-06	-	-	3E-06
BENZENE	0	0	4E-03	4E-03	4E-03	5E-03	8E-05	7E-06	7E-06	4E-05	6E-03	4E-05	0E+00	4E-05	-	-	4E-05
FENOLO	0	0	3E-04	6E-07	6E-07	3E-08	2E-06	7E-04	7E-04	4E-04	1E-05	4E-04	6E-02	3E-04	-	-	3E-04
PIRIDINA	0	0	6E-05	5E-05	5E-05	4E-05	7E-05	2E-05	2E-05	4E-05	4E-05	4E-05	0	4E-05	-	-	4E-05
TOLUENE	0	0	6E-04	6E-04	6E-04	8E-04	4E-05	8E-06	8E-06	2E-05	1E-03	2E-05	0	2E-05	-	-	2E-05
STIRENE	0	0	1E-04	1E-04	1E-04	2E-04	2E-05	2E-06	2E-06	9E-06	2E-04	9E-06	0	9E-06	-	-	9E-06
NAFTALENE	0	0	5E-04	4E-04	4E-04	4E-04	5E-04	2E-05	2E-05	2E-04	4E-04	2E-04	0.117	0.177	-	-	0
INDENE	0	0	2E-04	2E-04	2E-04	3E-04	1E-04	3E-06	3E-06	4E-05	3E-04	4E-05	0.022	0.022	-	-	0
FENANTRENE	0	0	8E-05	3E-05	3E-05	4E-07	1E-04	1E-04	1E-04	1E-04	8E-07	1E-04	0.050	0.050	-	-	0
PIRENE	0	0	7E-05	3E-06	3E-06	4E-09	1E-05	1E-04	1E-04	9E-05	9E-08	9E-05	4E-02	0.044	-	-	0
FLUORANTENE	0	0	1E-04	2E-05	2E-05	4E-08	5E-05	2E-04	2E-04	1E-04	3E-07	1E-04	7E-02	0.069	-	-	0

I consumi energetici richiesti dagli scambiatori si ottengono i dati riportati in Tabella 3.6.

Tabella 3.6: Consumi energetici richiesti ai due scambiatori, per soddisfare le specifiche imposte, ed alla pompa del ricircolo

Duty	E-101	E-102	P-101
[kJ/h]	83030334	11323786	7668
[Gcal/h]	19.83	2.70	0.002

Per quanto riguarda l'efficienza di rimozione dei *tar*, espressa come rapporto tra la portata molare di *tar* rimossi dal syngas e quella presente nel syngas alimentato al sistema, si è ottenuto un valore del **41.5 %**, a cui corrisponde un *tar* con temperatura di rugiada a pressione atmosferica di circa **50°C**.

L'efficienza di rimozione dei *tar* ottenuta con queste condizioni operative è minore di quella riscontrata quando si è riprodotto l'esperimento di Bhave *et al.* (2008); nonostante la pressione del sistema sia aumentata, va tenuto conto il rapporto tra la portata d'acqua e la portata di syngas, è sensibilmente minore del valore sperimentale.

Un dato interessante da considerare è l'efficienza di rimozione dei *tar* per classe d'appartenenza. Queste informazioni sono fornite dalla Tabella 3.7.

Tabella 3.7: Efficienza di rimozione *tar* relativa alla sola torre di lavaggio ed al sistema complessivo

	Efficienza rimozione <i>tar</i> solo scrubber [%]	Efficienza rimozione <i>tar</i> sistema [%]
Totale	27.06	41.47
Classe 2	90	90
Classe 3	1	3
Classe 4	10	40
Classe 5	90	100

L'efficienza rimozione *tar* solo scrubber" è calcolata valutando quanti *tar* sono ancora presenti nella corrente 4, mentre l'efficienza rimozione *tar* sistema" la valutazione fa riferimento alla corrente 6.

Dall'analisi delle informazioni riportate nella Tabella 3.7 si conclude che con la sola torre di scrubbing si riesce ad effettuare un lavaggio sufficiente a rimuovere la maggior parte dei *tar* pesanti. Questo permette di alimentare il gas ad un *air cooler* per abbassare la temperatura e migliorare la rimozione dai *tar*. Lo sporco nell'*air cooler* è limitato dal fatto che i *tar* più pesanti sono già stati rimossi, e che una grande quantità d'acqua condensa, lavando così in continuazione il sistema.

Prima di studiare l'influenza della portata d'acqua sulla separazione di *tar*, è interessante avere un'idea di come l'acqua si distribuisce nel sistema: in Tabella 3.8 sono riportate le portate d'acqua che entrano nel sistema attraverso le correnti 1 e 3 (rispettivamente la portata d'acqua di lavaggio e quella presente nel syngas), e quelle che escono, correnti 6 e 17 (la portata d'acqua che esce con il syngas e quella inviata al sistema di *water treatment*). Dai dati

riportati si osserva che la quasi totalità d'acqua alimentata allo scrubber è successivamente inviata al sistema di *water treatment*.

Tabella 3.8: Portate d'acqua, in kg/h, che entrano ed escono dal sistema

Corrente numero	1	3	6	17
Portata di acqua [kg/h]	50000	25000	2400	72000

Con un'analisi di sensitività approfondita l'influenza della portata d'acqua alimentata allo scrubber sull'efficienza di rimozione dei *tar*.

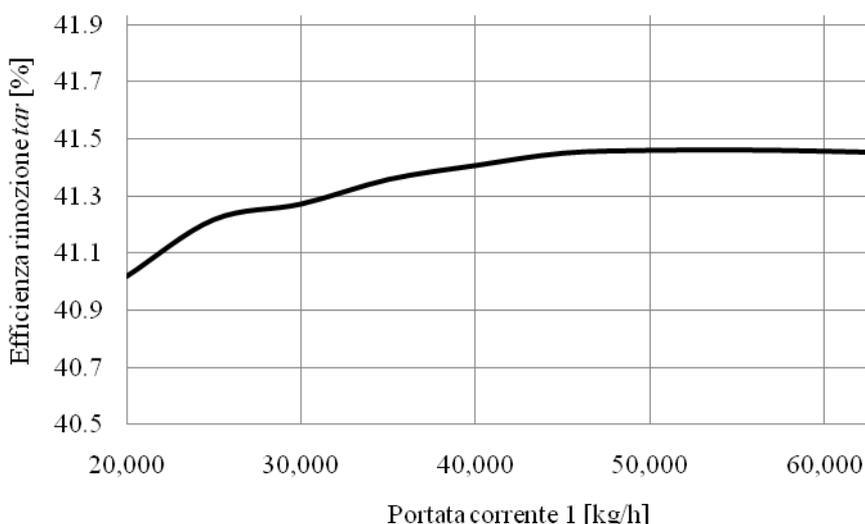


Figura 3.14: Efficienza molare di rimozione *tar* in funzione della portata d'acqua di lavaggio alimentata (corrente 1)

In Figura 3.14 si osserva che all'aumentare della portata d'acqua di lavaggio l'efficienza di rimozione dei *tar* aumenta di poco e raggiunge un valore costante quando la portata è di 45000 kg/h circa.

Si è anche valutato come varia il punto di rugiada dei *tar* in funzione della portata d'acqua, e si è visto che rimane costante a circa 50°C (l'aumento dell'efficienza del sistema, di circa 0.4% non modifica il punto di rugiada dei *tar*).

Il grafico di Figura 3.15 mostra come varia la temperatura del syngas all'uscita dallo scrubber in funzione della portata d'acqua alimentata alla stessa unità.

Si osserva che l'impiego di uno scrubber ad acqua fa abbassare la temperatura del syngas da 300°C a circa 120°C circa, con una piccola variazione in funzione della portata: ad un aumento della portata d'acqua non corrisponde una sostanziale diminuzione della temperatura del gas lavato.

Questo risultato si può spiegare considerando che all'interno della torre si stabilisce un equilibrio liquido-vapore in seguito al quale una parte dell'acqua alimentata evapora. L'evaporazione consente il notevole abbassamento della temperatura del gas, ma l'acqua

evaporata è quella necessaria per far sì che la sua pressione parziale sia uguale alla pressione di saturazione dell'acqua alla temperatura del sistema.

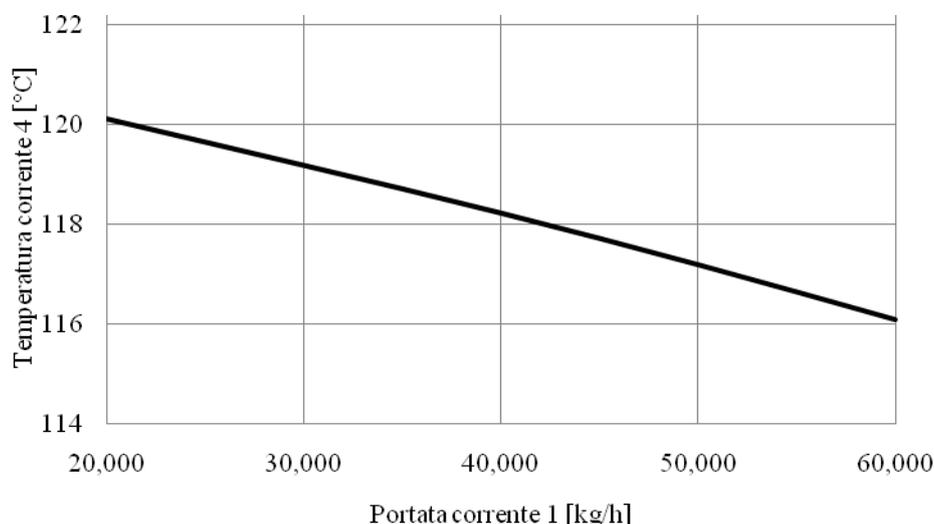


Figura 3.15: *Temperatura corrente 4 in funzione della portata dell'acqua alimentata (corrente 1)*

Per abbassare ulteriormente la temperatura del syngas è perciò necessario condensare parte dell'acqua precedentemente evaporata, ma a tale scopo è necessario sottrarre al gas una grande quantità di calore, un'operazione che non si riesce a compiere alimentando acqua a 30°C.

Assieme all'efficienza di rimozione dei *tar* un altro fattore da considerare è come varia la portata alimentata al sistema di depurazione dell'acqua in funzione della portata di acqua di lavaggio alimentata allo scrubber. Queste informazioni sono riportate nel grafico di Figura 3.16.

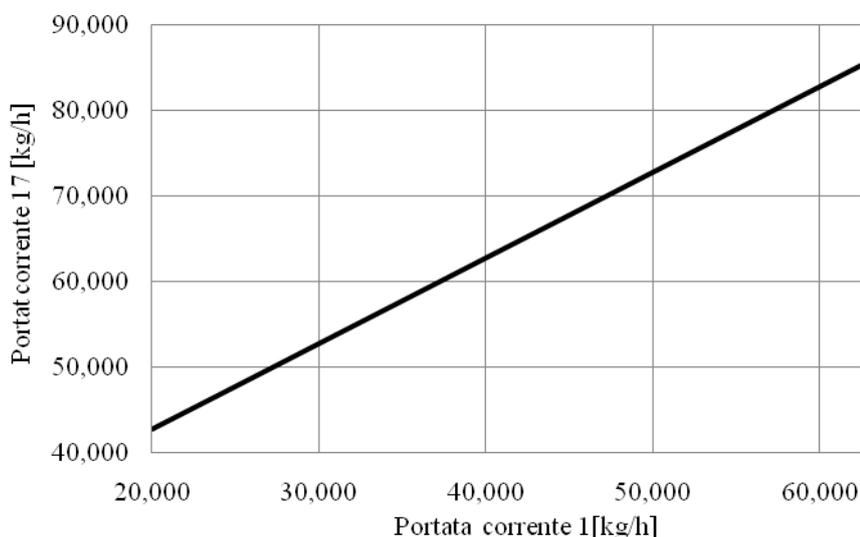


Figura 3.16: *Portata alimentata al sistema di trattamento delle acque (corrente 17) in funzione della portata d'acqua di lavaggio alimentata (corrente 1)*

Si osserva che l'aumento della portata dell'acqua di lavaggio causa un aumento lineare dell'acqua alimentata al sistema di depurazione, aggravando così l'impatto di tale parte dell'impianto sul costo totale.

È da puntualizzare che nel grafico di Figura 3.16 è graficata la portata totale inviata al sistema di trattamento dell'acqua, non la sola portata d'acqua, come invece riportato in Tabella 3.8.

Un altro aspetto interessante è la variazione di composizione, in particolare dei composti che non sono completamente rimossi prima di un eventuale ricircolo dell'acqua di fondo dello scrubber, in funzione della portata d'acqua alimentata. Il grafico di Figura 3.17 riporta tali andamenti per benzene, toluene e fenolo.

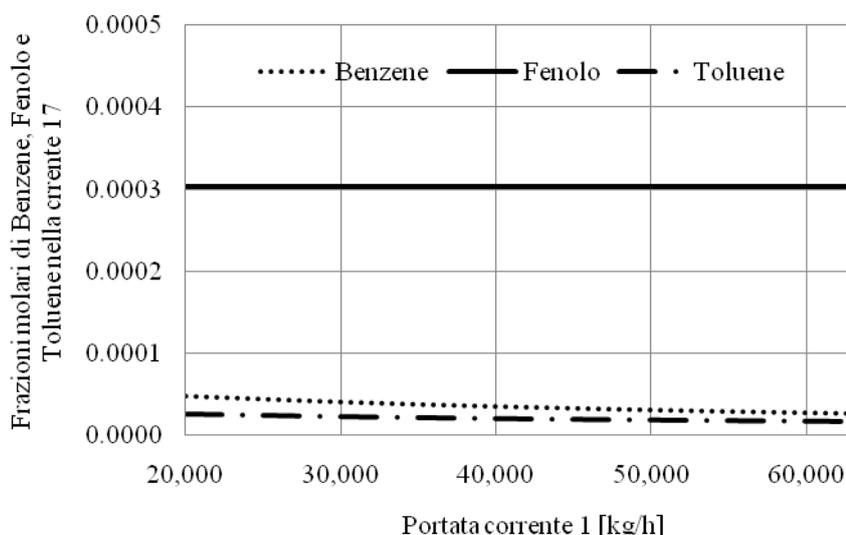


Figura 3.17: Frazione molare di benzene, fenolo e toluene nella corrente a valle dello splitter (corrente 17) in funzione della portata d'acqua di lavaggio alimentata

Si osserva che all'aumentare della portata d'acqua usata per il lavaggio le composizioni di benzene, fenolo e toluene nella corrente alimentata al *water treatment* non variano di molto.

Sono riportate anche le specifiche impostate negli scambiatori di calore. In particolare sia il consumo energetico che l'efficienza di rimozione dei *tar* cambia al variare della temperatura di uscita del syngas dall'*air cooler* posto in testa allo scrubber.

Nella Figura 3.18 nota che per valori relativamente bassi della temperatura del syngas all'uscita dallo scambiatore E-101, (corrente 6), l'efficienza del sistema aumenta di molto, fino ad oltre il 60 %, perché la bassa temperatura fa condensare assieme al vapore acqueo, anche parte del benzene, toluene e dello stirene, composti che con il semplice lavaggio non si riescono a portare in fase liquida.

I valori di efficienza del sistema che si ottengono per temperatura del syngas di circa 30 °C sono simili a quelli riportati in letteratura: imporre questa temperatura equivale ad usare una portata d'acqua maggiore, un risultato che si è ottenuto anche nella riproduzione dei dati

sperimentali di letteratura (pei quale il syngas era a $25\div 30^{\circ}\text{C}$ e l'efficienza di rimozione *tar* del 60%).

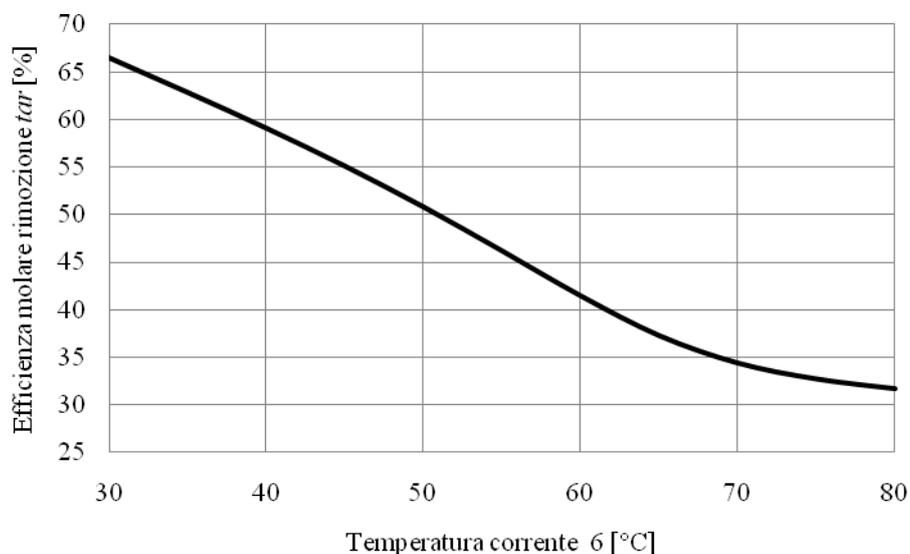


Figura 3.18: Efficienza molare di rimozione *tar* in funzione della specifica impostata nello scambiatore di testa (E-101)

In sostanza si può concludere che il motivo per cui si separano i composti *tar* non è l'impiego d'acqua, ma l'abbassamento della temperatura che questo comporta. Si tratta di una considerazione intuitiva: basterebbe scendere sotto la temperatura di rugiada del *tar*, ma ciò comporterebbe uno sporcamento che si riesce ad evitare lavando con acqua.

È perciò di fondamentale l'operazione di *water scrubbing* a monte dell'*air cooler*, perché permette la rimozione dei *tar* con peso molecolare maggiore, che sono i maggiori responsabili dello sporcamento delle apparecchiature.

È interessante notare come varia il punto di rugiada dei *tar* in funzione dell'efficienza raggiunta, come riportato in Tabella 3.9.

Tabella 3.9: Punto di rugiada dei *tar* in funzione dell'efficienza del sistema e della temperatura del syngas all'uscita dallo scambiatore di testa

Temperatura corrente 6 [°C]	Efficienza rimozione <i>tar</i> [%]	Punto di rugiada dei <i>tar</i> [°C]
30	66.50	17
40	59.09	28
50	50.80	35
60	41.45	43
70	34.37	60

Dai dati di Tabella 3.9 si osserva che all'aumentare della temperatura del syngas corrisponde un aumento della temperatura di rugiada dei *tar* molto simile in valore.

A questo punto è interessante definire come varia il *duty* richiesto dallo scambiatore in funzione della specifica impostata nello scambiatore stesso. Si vede in proposito la Figura 3.19.

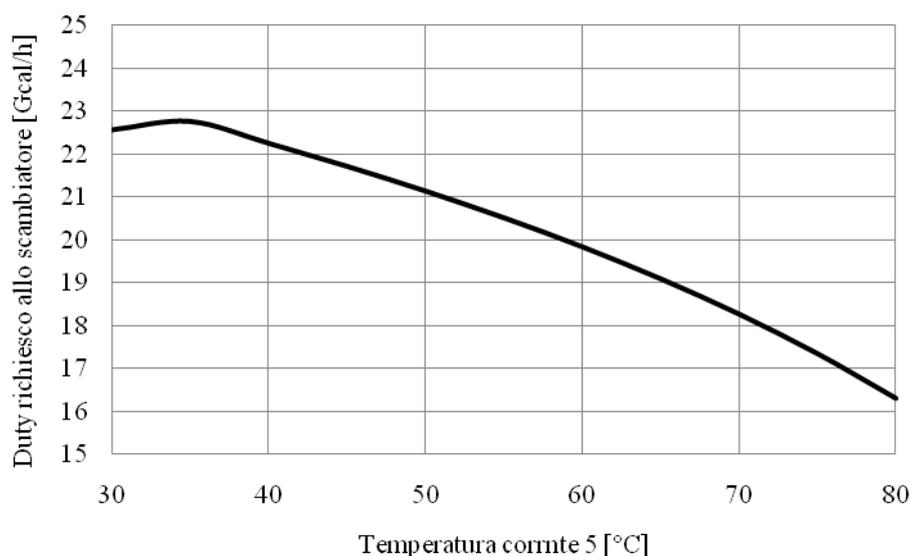


Figura 3.19: Duty richiesto dallo scambiatore di testa (E-101) in funzione della specifica impostata nello stesso scambiatore

L'abbassamento della temperatura del syngas si ottiene ovviamente a spese di una maggiore richiesta di potenza allo scambiatore. Siccome si verifica la condensazione di acqua, benzene, toluene ed altri composti classificati come *tar*, bisogna sottrarre al sistema non solo calore sensibile ma anche il calore latente di condensazione. Questo spiega l'elevato *duty* richiesto dall'*air cooler*.

Si nota anche che per temperatura nell'*air cooler* minore di circa 35°C la potenza richiesta rimane pressoché costante: in questo infatti è stata condensata la quasi totalità del vapor d'acqua presente nel gas, per cui l'ulteriore abbassamento della specifica causa solamente la diminuzione della temperatura del gas stesso, dato che il contributo di composti che condensano (benzene e *tar*) è molto piccolo.

Per ottimizzare il valore di temperatura della corrente 6 occorre tener conto dei trattamenti del syngas a valle dello scambiatore.

Per quanto riguarda invece lo scambiatore che raffredda la corrente in uscita dal fondo dello scrubber, le specifiche impostate devono permettere di strappare dalla corrente stessa i composti solubilizzati nell'acqua, senza però che la temperatura sia troppo alta per non rallentare il primo step di purificazione dell'acqua.

Il grafico di Figura 3.20 mostra la variazione dell portata di composti strappati dalla corrente liquida di fondo in funzione della temperatura della stessa. Com'è intuitivo all'aumentare della temperatura si estrae una maggiore quantità di composti volatili, tuttavia l'ordine di grandezza della portata rimane di qualche kg/h di gas.

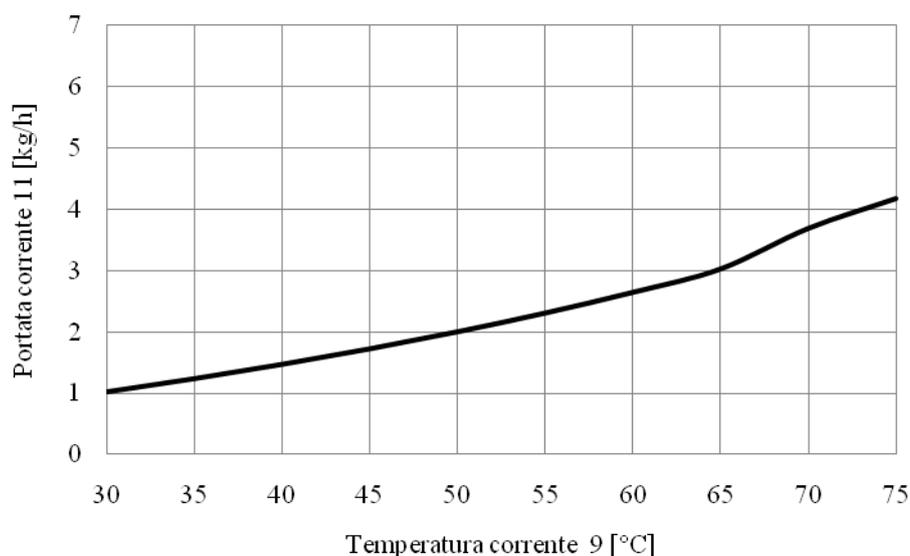


Figura 3.20: Portata di gas strippato (corrente 11) in funzione della specifica impostata nello scambiatore E-102 utilizzato per raffreddare l'acqua di lavaggio

3.3.3.2. Caso con riciclo

Consideriamo ora la situazione in cui una parte della corrente che esce dal sistema di separazione per gravità dei *tar* (corrente 14) sia riciclata in testa allo scrubber, allo scopo di limitare il consumo di *fresh water*.

L'analisi svolta è stata fatta assumendo che alla torre di lavaggio sia alimentato 1 kg/h d'acqua pura.

Questo valore consente di verificare se è possibile eliminare completamente l'acqua di lavaggio.

Inoltre le temperature, imposte come specifiche negli scambiatori, delle correnti di processo all'uscita degli stessi sono entrambe di 60°C.

Nel grafico di Figura 3.21 è riportato l'andamento dell'efficienza di rimozione dei *tar* in funzione della portata della corrente di riciclo.

Dal confronto dei grafici riportati nelle Figure 3.14 e 3.21 si osserva che nel caso si alimentino allo scrubber 20000 kg/h di acqua pura o riciclata, l'efficienza del sistema diminuisce di circa 1 punto percentuale, il che causa un aumento del punto di rugiada dei *tar* di circa 5 °C: i risultati ottenuti nei due casi sono molto simili.

All'aumentare della portata di acqua riciclata, invece, le differenze tra i due casi si fanno più marcate. Questo era facilmente intuibile dato che con il ricircolo si alimenta allo scrubber non soltanto acqua ma anche una parte, di *tar*.

Il calcolo del punto di rugiada del *tar* evidenzia che per l'intero intervallo di efficienza del sistema riportato in Figura 3.21 il punto di rugiada è di circa 55÷60°C.

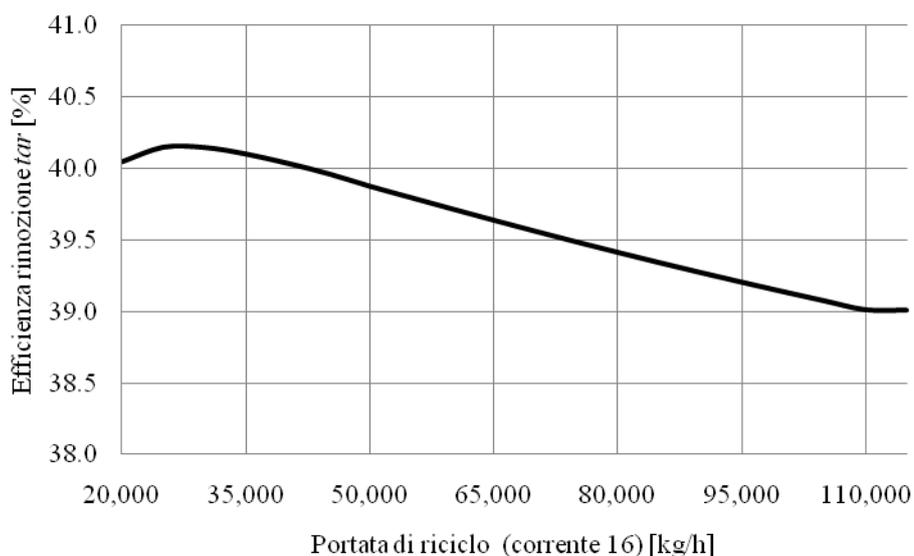


Figura 3.21: Efficienza molare di rimozione tar in funzione della portata riciclata in testa allo scrubber per una portata di acqua di lavaggio alimentata di 1 kg/h

La temperatura del syngas lavato (corrente 4) in funzione della portata di ricircolo è riportata nel grafico di Figura 3.22. Confrontando questo grafico con quello di Figura 3.15 si osserva che l'utilizzo di acqua di ricircolo causa un piccolo aumento della temperatura della corrente 4, a conferma del fatto che nei due diversi casi, con ricircolo o senza, l'efficienza di rimozione dei tar cambia di poco.

Si può inoltre valutare, anche per questo caso, come varia l'efficienza di rimozione dei tar a valle del solo lavaggio con acqua e dopo lo scambiatore di calore E-101.

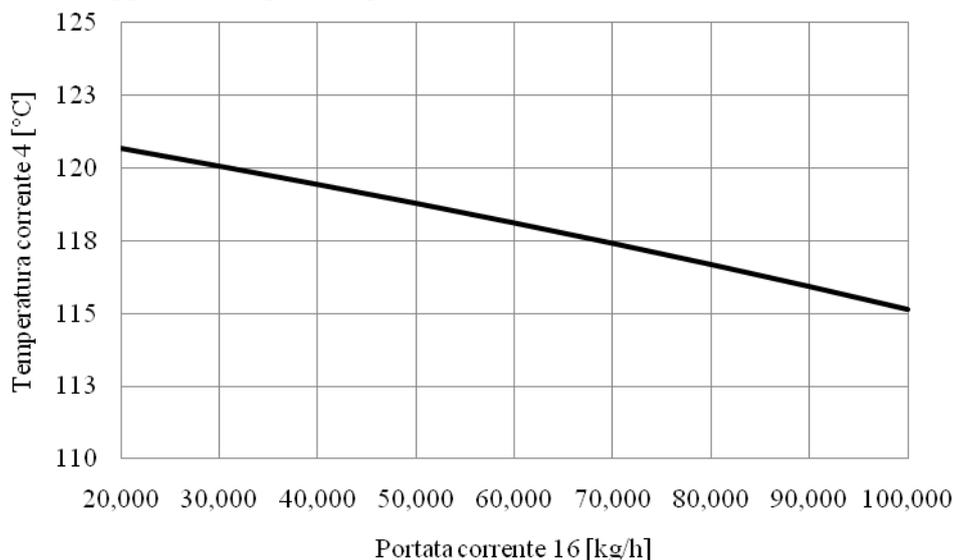


Figura 3.22: Temperatura della corrente 4 in funzione della portata della corrente 16

I risultati in Tabella 3.10 mostrano che, come accadeva nel caso base, l'efficienza di rimozione dei tar ottenuta con la sola torre di lavaggio permette di rimuovere quasi

completamente i composti di classe 2 e 5, mentre per portare la rimozione di quelli di classe 4 al 40% è necessario abbassare la temperatura del syngas con uno scambiatore di calore; nel caso in esame come specifica nello scambiatore E-101 si è impostata la *Hot Product Temperature* a 60°C. La differenza sostanziale rispetto ai dati riportati in Tabella 3.7 è che la rimozione dei composti di classe 3 è più bassa a causa del ricircolo nella corrente 16 di parte di questi composti.

Tabella 3.10: Efficienza di rimozione tar relativa alla sola torre di lavaggio ed al sistema complessivo. Dati ottenuti con portata della corrente 1 di 1kg/h e della corrente 16 di 30000kg/h

	Efficienza rimozione tar torre [%]	Efficienza rimozione tar sistema [%]
Totale	23.17	40.15
Classe 2	70	90
Classe 3	0	1
Classe 4	10	40
Classe 5	90	100

Un'altra differenza sostanziale, rispetto al caso in cui si alimenta acqua pura, si riscontra nella portata inviata al sistema di *water treatment*. La Tabella 3.11 mostra che diminuendo la portata di acqua di make up, cala sensibilmente anche la portata d'acqua alimentata al sistema di trattamento.

Tabella 3.11: Portate di acqua, in kg/h, che entrano ed escono dal sistema

Corrente numero	1	3	6	17
Portata di acqua [kg/h]	1	25034.8	2422	22600

In particolare la portata della corrente 17 è costante e simile alla portata d'acqua che entra con il syngas (stream 3) (vedi Figura 3.23).

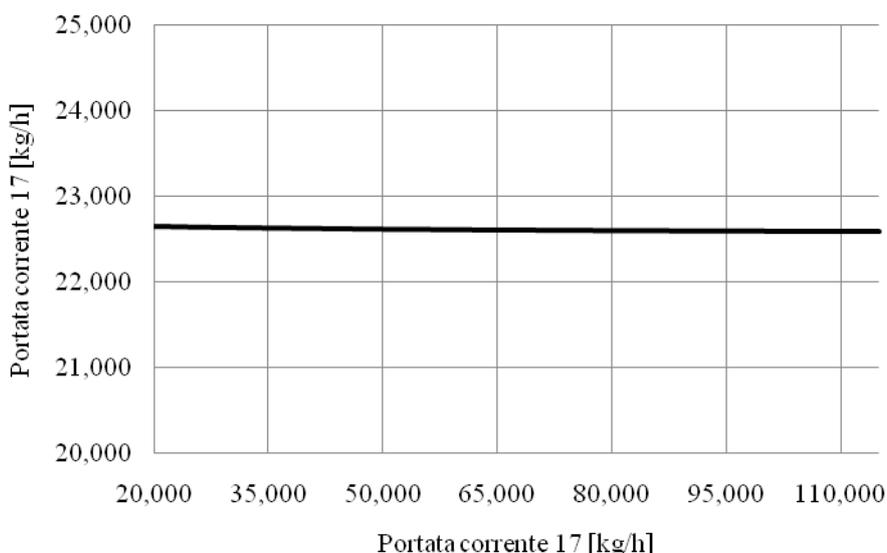


Figura 3.23: Portata alimentata al sistema di trattamento acque in funzione della porta riciclata. L'acqua alimentata alla testa allo scrubber è 1 kg/h

Ci si chiede ora se il mancato make up di acqua non provochi un aumento della composizione dei composti *tar* nell'acqua.

A tale scopo si è calcolato come variano le composizioni di benzene, toluene e fenolo nella corrente di riciclo al variare della portata della corrente stessa (Figura 3.24).

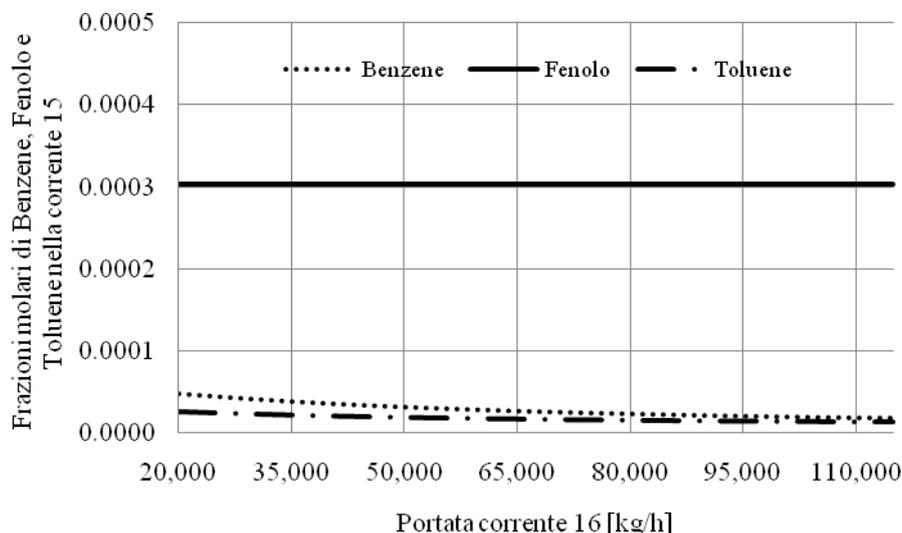


Figura 3.24: Frazioni molari di benzene, fenolo e toluene nella corrente di riciclo in funzione della portata della corrente stessa. L'acqua alimentata alla testa allo scrubber è 1 kg/h

Come si vede, i profili di concentrazione sono pressoché costanti. Inoltre confrontando tale grafico con quello di Figura 3.17 si osserva che i valori sono molto simili.

I dati ottenuti dalle simulazioni si possono spiegare considerando che riciclando parte dell'acqua che esce dal fondo dello scrubber, dopo un trattamento primario, si riciclorano anche alcuni composti *tar*, e più aumenta la portata di ricircolo maggiore è la portata di questi composti che viene alimentata alla torre. Questo fa sì che l'efficienza del sistema diminuisca all'aumentare della portata di ricircolo. È però questa diminuzione dell'efficienza del sistema che fa in modo che la concentrazione dei composti *tar* nella corrente di ricircolo diminuisca all'aumentare della stessa portata di ricircolo stesso.

Dai risultati ottenuti si può trarre la conclusione che è sufficiente riciclare in testa allo scrubber l'acqua che entra in fase vapore con il syngas per ottenere un'efficienza di rimozione dei *tar* di circa il **39÷40 %**.

Si verifica ora, come fatto per il caso base, che influenza hanno le specifiche imposte negli scambiatori di calore. A tale scopo sono riportate le Figure 3.25 e 3.26. Queste analisi sono state fatte impostando una portata d'acqua di make up di 1 kg/h, e una portata di ricircolo di 30000 kg/h. Questo valore è stato scelto perché, osservando il grafico in Figura 3.21 assicura il massimo di efficienza di rimozione dei *tar*.

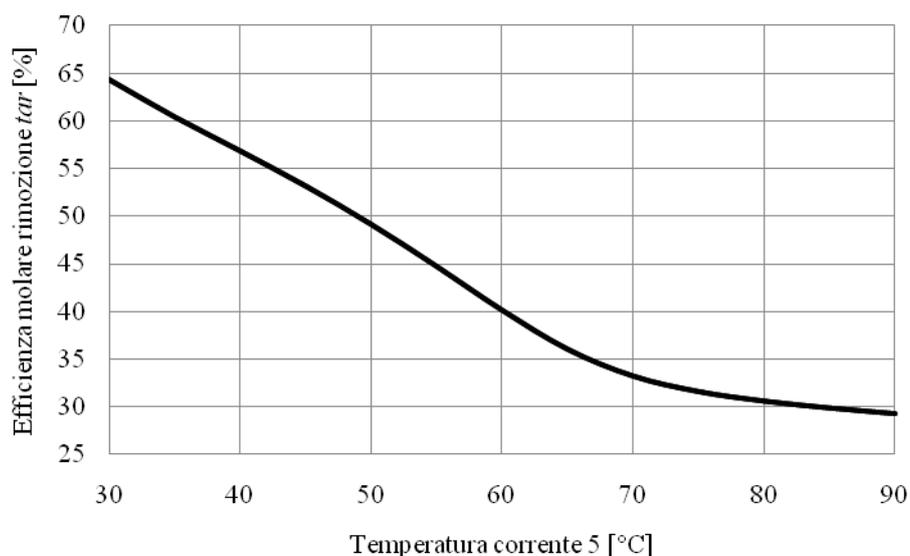


Figura 3.25: Efficienza di rimozione tar in funzione della temperatura imposta all'uscita dallo scambiatore di testa. L'acqua alimentata alla testa allo scrubber è 1 kg/h mentre la portata di ricircolo è di 30000 kg/h

Alla luce delle Figure 3.25 e 3.26 si possono ripetere le stesse considerazioni fatte per il caso base: un eccessivo abbassamento della temperatura del syngas permette di avere un'efficienza del sistema di circa il 60%, e tale aumento di prestazioni del sistema viene raggiunto a scapito di un aumento del *duty* richiesto dallo scambiatore.

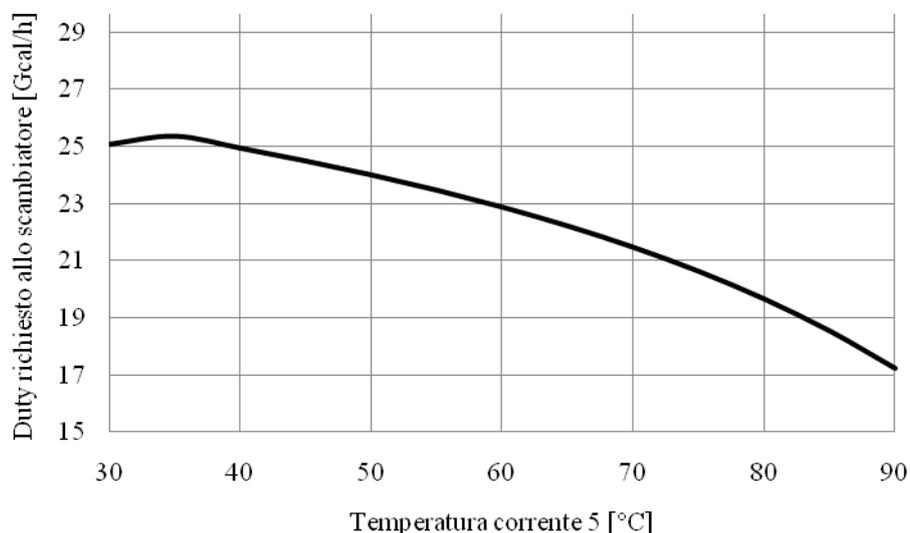


Figura 3.26: Duty richiesto dal condensatore in funzione della temperatura imposta all'uscita dallo scambiatore di testa. L'acqua alimentata alla testa allo scrubber è 1 kg/h mentre la portata di ricircolo è di 30000 kg/h

Per quanto riguarda lo scambiatore al fondo si riportano i risultati nelle Figure 3.27 e 3.28. Confrontando i grafici delle Figure 3.20 e 3.27, si osserva che la portata di gas strippata è pressoché uguale a parità della temperature della corrente a valle dello scambiatore.

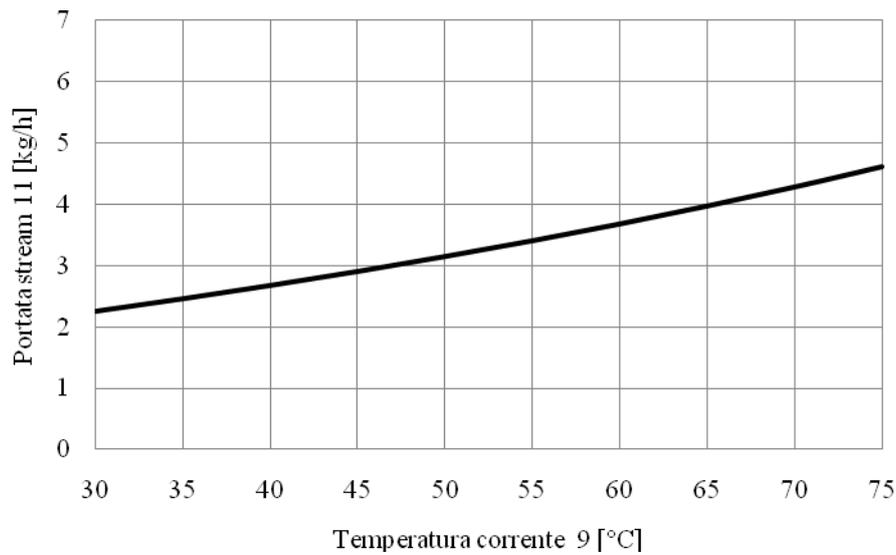


Figura 3.27: Portata di gas strippato dalla corrente che esce dal fondo dello scrubber in funzione della temperatura della corrente all'uscita dallo scambiatore E-102. L'acqua alimentata alla testa allo scrubber è 1 kg/h mentre la portata di ricircolo è di 30000 kg/h

Inoltre, osservando il grafico presentato in Figura 3.28, si conclude che i consumi connessi all'utilizzo dello stesso scambiatore sono di gran lunga minori di quelli associati allo scambiatore E-101, perché non si verifica la condensazione di parte della stream.

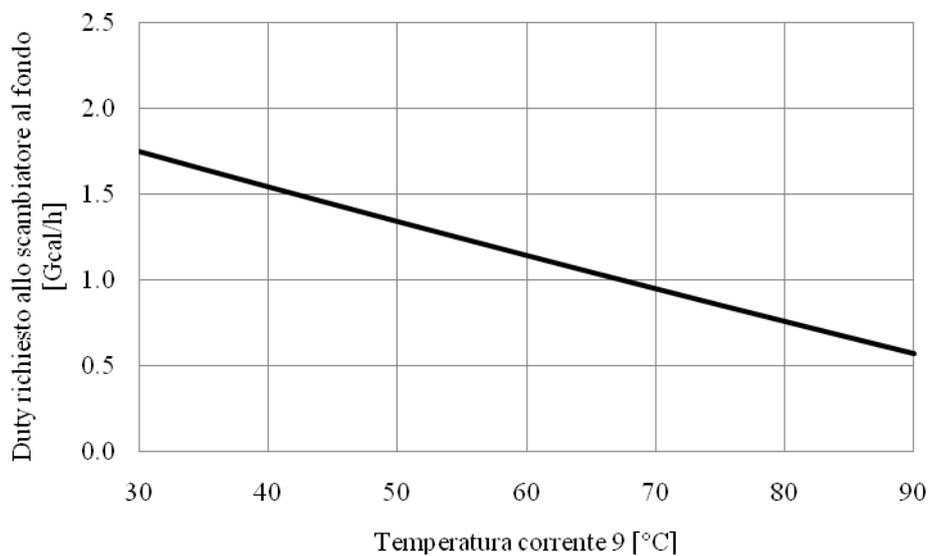


Figura 3.28: Duty richiesto dallo scambiatore di calore al fondo in funzione della temperatura della corrente all'uscita dallo scambiatore stesso. L'acqua alimentata alla testa allo scrubber è 1 kg/h mentre la portata di ricircolo è di 30000 kg/h

Si è voluto infine determinare come la temperatura della corrente di lavaggio riciclata allo scrubber influisca sull'efficienza del sistema. A tale scopo si è aggiunto uno scambiatore che raffredda il ricircolo (corrente 16). Questa versione dello schema d'impianto simulato è riportata in Figura 3.29.

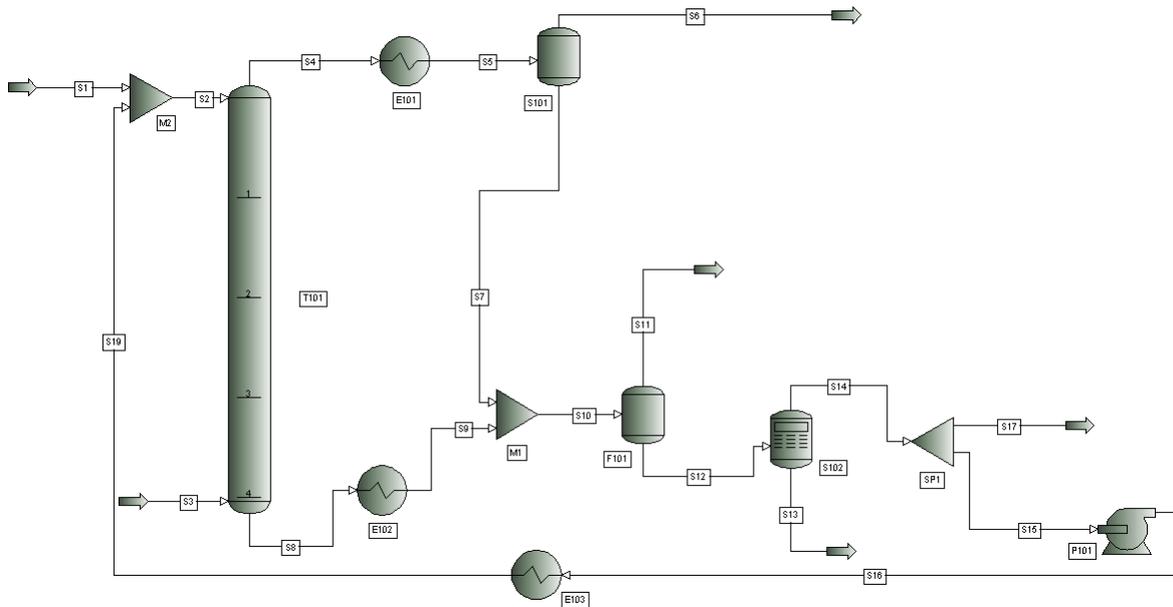


Figura 3.29: Schema d'impianto usato per la simulazione del processo di water scrubbing in PRO II

Per determinare come la temperatura della corrente 2 influenzi l'efficienza di rimozione dei tar si è condotta un'analisi di sensitività facendo variare la specifica imposta nel nuovo scambiatore. Si è osservato che la temperatura della corrente all'uscita dello scambiatore E-103 è la stessa della corrente 2, dato che il *make up* di acqua è nullo in confronto della portata riciclata.

I risultati ottenuti sono riportati nel grafico di Figura 3.30.

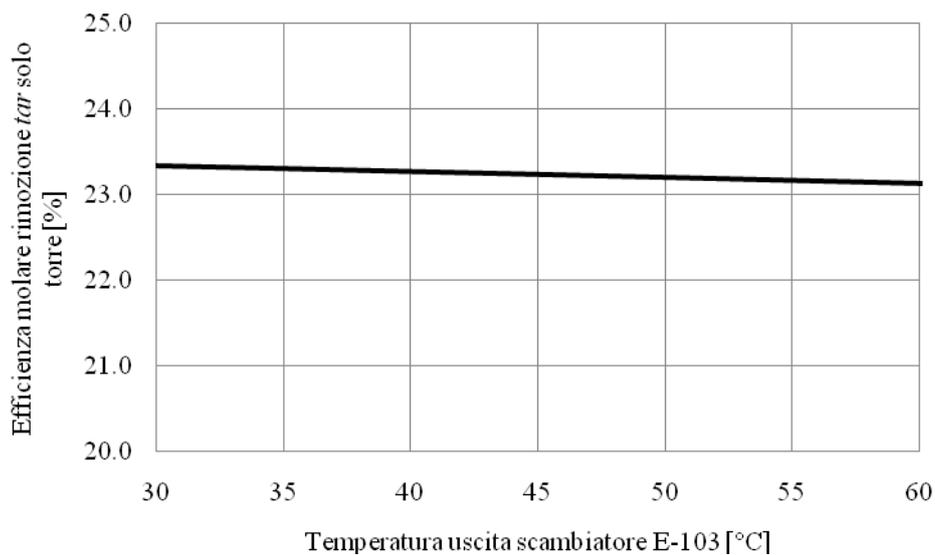


Figura 3.30: Efficienza molare di rimozione tar relativa alla sola torre di lavaggio in funzione della temperatura all'uscita dallo scambiatore E-103

Da questo si vede che l'abbassamento della temperatura della corrente 2 causa un aumento dell'efficienza di rimozione dei tar. Si tratta tuttavia di un aumento molto ridotto(per 30°C di abbassamento si riscontrano soltanto 0.3 punti percentuali in più dell'efficienza).

La stessa analisi di sensitività ha inoltre dimostrato che l'efficienza totale di rimozione dei tar, relativa al sistema complessivo e non al solo lo scrubber, non risente della variazione della temperatura della corrente 2.

3.3.3.3. Caso con due colonne di lavaggio

Viene ora analizzata l'ipotesi d'impiego di una seconda colonna di lavaggio per migliorare la rimozione dei tar dal syngas.

La prima considerazione riguarda dove installare tale colonna. Si è capito infatti che la rimozione dei tar dal syngas è imputabile più all'abbassamento della temperatura causata dall'acqua che non all'assorbimento dei composti tar in acqua. Si vuole perciò che l'acqua alimentata alla seconda torre causi un elevato abbassamento della temperatura del gas. Perché questo accada è necessario che il vapore d'acqua nella corrente gassosa, alimentato alla seconda torre, sia il più basso possibile, in caso contrario l'abbassamento della temperatura del gas sarà limitato a causa della condensazione del vapore. È perciò ragionevole pensare di rimuovere prima il vapore d'acqua dal gas e di procedere poi con il secondo step di lavaggio.

La Figura 3.31 riporta lo schema d'impianto utilizzato per la simulazione in PRO II con questa nuova configurazione.

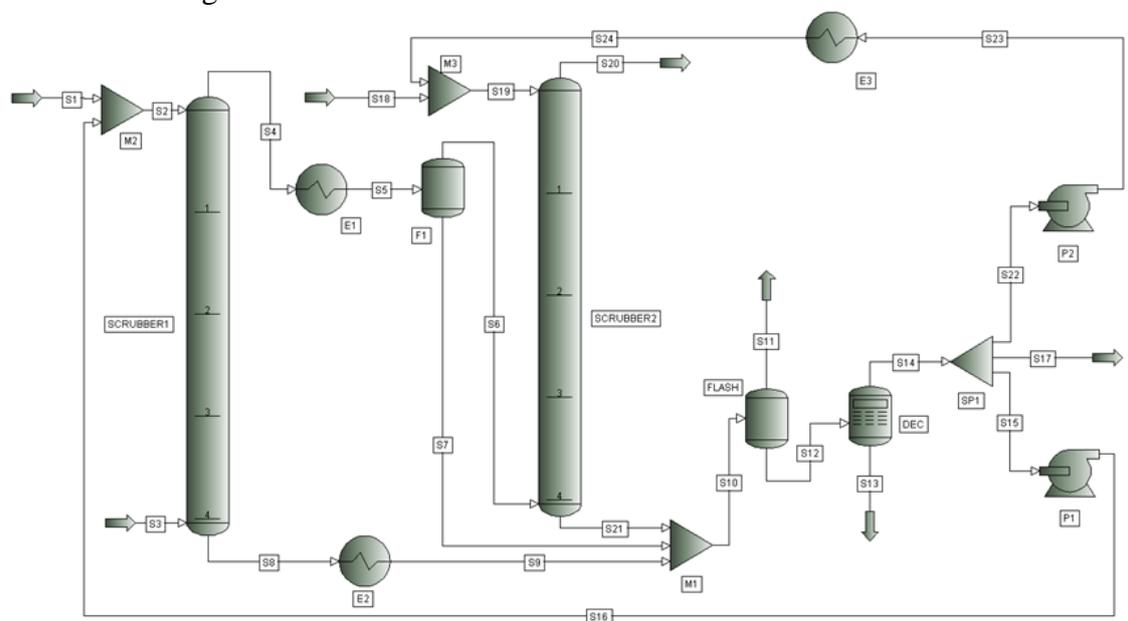


Figura 3.31: Schema d'impianto usato per la simulazione del processo di water scrubbing in PRO II nel caso in cui si sono investigate le performance del sistema per la configurazione d'impianto che prevede l'uso di una seconda torre di scrubbing

A seguito delle analisi fatte in precedenza si è scelto di alimentare alla seconda torre di scrubbing la corrente 6, cioè il syngas che esce dallo step di separazione liquido-vapore a valle dell'*air cooler* posto in testa alla prima torre. Si è scelto di simulare una colonna con 4 stadi ideali.

Poiché si vuole sempre limitare il consumo di acqua pura per la corrente 23 e 24 si è assunto il valore di 50000 kg/h.

In Figura 3.32 è riportata l'efficienza di rimozione dei *tar* in funzione della temperatura della corrente d'acqua di lavaggio alimentata al secondo scrubber. Come si vede dal grafico l'abbassamento della temperatura permette l'aumento dell'efficienza del processo. Si osserva inoltre che a temperatura maggiore di 50 °C l'efficienza rimane costante, uguale circa all'efficienza di rimozione *tar* calcolata a valle dell'*air cooler*, perché la corrente acquosa alimentata alla torre è alla stessa temperatura del gas.

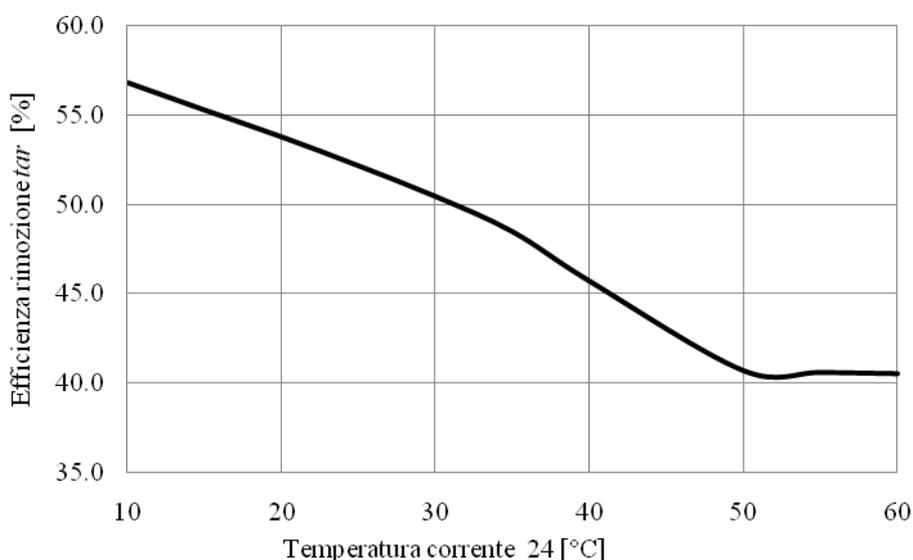


Figura 3.32: Efficienza di rimozione *tar* in funzione della temperatura della corrente alimentata alla seconda torre di lavaggio.

Nel grafico di Figura 3.33 è riportato l'andamento della temperatura del syngas che esce dalla seconda torre di lavaggio in funzione della temperatura della corrente 24, alimentata alla torre stessa.

Prendendo in considerazione i due grafici di Figura 3.32 e 3.33 si conclude che l'aumento di efficienza è dovuto all'abbassamento della temperatura del syngas che esce dallo scrubber.

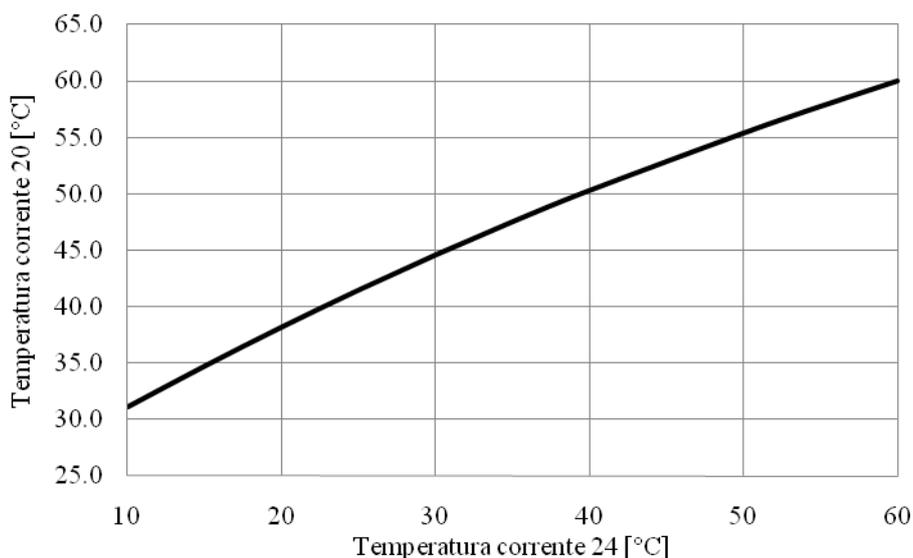


Figura 3.33: *Temperatura della corrente 20 funzione della temperatura della corrente alimentata alla seconda torre di lavaggio.*

È a questo punto interessante disegnare un grafico in cui si ha in ascissa la temperatura del syngas ed in ordinata l'efficienza di rimozione *tar* (Figura 3.34).

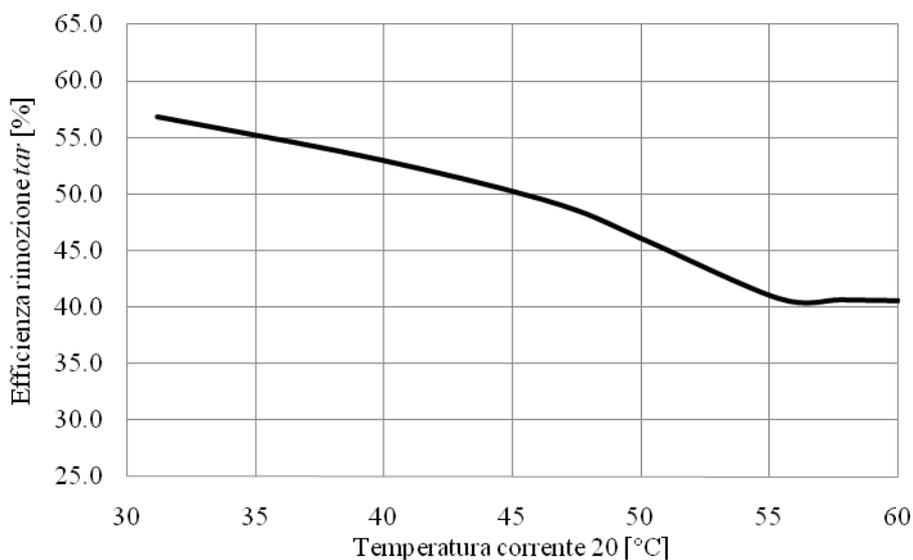


Figura 3.34: *Efficienza di rimozione tar i funzione della temperatura del syngas*

Dal confronto di Figura 3.34 con Figura 3.25 si osserva che per uguali temperature di syngas si ottengono valori molto simili di efficienze di rimozione dei *tar*, confermando ancora l'ipotesi secondo cui la rimozione dei *tar* è imputabile all'abbassamento della temperatura del gas.

Con la Tabella 3.12 si dà un'idea di come la seconda torre di lavaggio incida sulla separazione dei *tar* classe per classe (i dati riportati sono relativi alla situazione in cui alla seconda torre si alimentano 50000 kg/h di acqua riciclata alla temperatura di 60°C).

Tabella 3.12: Efficienza di rimozione tar classe per classe dovuta all'impiego della seconda torre di scrubber

	Efficienza molare rimozione tar [%]
Totale	50.45
Classe 2	95
Classe 3	3
Classe 4	65
Classe 5	100

Confrontando la Tabella 3.12 con la Tabella 3.7 si osserva che alla seconda torre aumenta la rimozione dei composti di classe 4, mentre la rimozione di quelli di classe 2 rimane pressoché invariata.

Consideriamo ora come varia la temperatura del syngas a valle della seconda torre di scrubbing in funzione della portata della corrente di ricircolo alimentata, corrente numero 24. Quest'andamento è mostrato in Figura 3.35. La corrente alimentata alla seconda torre in questo caso è costante e pari a 30°C.

Il grafico mostra che la diminuzione della portata della corrente 24 di 30000 kg/h causa un aumento della temperatura del syngas di 6 °C, circa che provoca la diminuzione dell'efficienza del sistema di circa 5 punti percentuali.

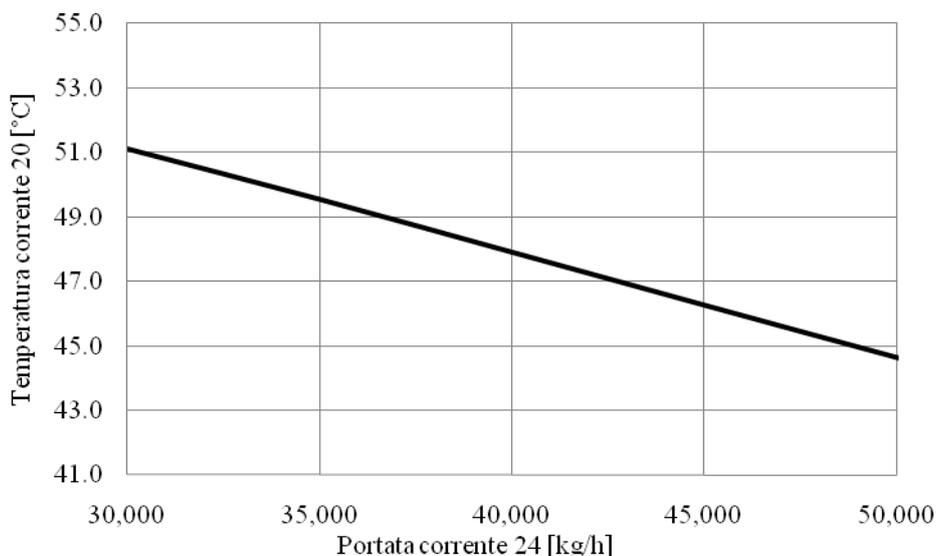


Figura 3.35: Temperatura della corrente 20 funzione della temperatura della portata della corrente 24

Se anziché alimentare 50000 kg/h di acqua riciclata si alimenta la stessa portata d'acqua pura l'efficienza del sistema passa dal 50.45% al 52.51%.

In conclusione, l'impiego di una seconda torre di lavaggio permette di aumentare l'efficienza del processo, ed è sulle performance di questo step che bisogna intervenire se si vuole raggiungere un'elevata efficienza del sistema di rimozione dei tar utilizzando il solo processo di *water scrubbing* per la purificazione del syngas.

3.3.3.4. Riepilogo

In Tabella 3.13 sono riportati, per la configurazione senza riciclo, i valori delle efficienze di rimozione dei tar, della portata inviata al *water treatment* e del *duty* richiesto dallo scambiatore di testa in funzione della portata di acqua di lavaggio alimentata.

Si vede che all'aumentare della portata della corrente 1 cresce l'efficienza del sistema, a spese però di una maggiore portata d'acqua da trattare nell'impianto di depurazione. Il *duty* richiesto all'*air cooler* diminuisce in corrispondenza della temperatura del syngas che esce dalla testa dello scrubber.

Tabella 3.13: *Tabella riassuntiva studi di sensibilità condotti in funzione della portata di acqua nel caso senza riciclo.*

Portata corrente 1 [kg/h]	Efficienza rimozione tar [%]	Temperatura corrente 4 [°C]	Portata corrente 17 [kg/h]	Duty E-101 [Gcal/h]
20000	41.02	120	42741	22.9
30000	42.31	119	52764	21.9
40000	41.34	118	62788	20.9
50000	41.41	117	72812	19.8
60000	41.43	116	82835	18.8

Per quanto riguarda gli studi di sensitività al variare della portata di riciclo, con portata di *make up* pari a 1 kg/h, la Tabella 3.14 riassume i risultati ottenuti.

Tabella 3.14: *Tabella riassuntiva studi di sensibilità condotti in funzione della portata di riciclo per, considerando che al sistema sia alimentato 1 kg/h di acqua pura*

Portata corrente 16 [kg/h]	Efficienza rimozione tar [%]	Temperatura corrente 4 [°C]	Portata corrente 17 [kg/h]	Duty E-101 [Gcal/h]
20000	40.05	121	22652	23.6
30000	40.15	120	22640	22.9
40000	40.04	119	22631	22.2
50000	39.88	119	22623	21.5
60000	39.72	118	22617	20.8
70000	39.56	117	22612	20.1
80000	39.41	117	22608	16.4

Si vede che aumentando troppo la portata di riciclo l'efficienza del sistema diminuisce, a causa del fatto che vengono riciclati anche parte dei tar precedentemente abbattuti. La portata di acqua alimentata al sistema di depurazione rimane pressoché costante, mentre il *duty* richiesto dall'*air cooler* per soddisfare le specifiche imposte diminuisce all'aumentare del ricircolo perché questo fa abbassare la temperatura del syngas.

Per quanto riguarda la configurazione che prevede l'impiego di due torri di lavaggio si ottengono i risultati riassunti nella Tabella 3.15.

Tabella 3.15: Riassunto delle performance della configurazione del processo con due torri di lavaggio

Portata corrente 18 [kg/h]	Portata corrente 24[kg/h]	Efficienza rimozione tar [%]	Portata corrente 17 [kg/h]	Temperatura corrente 20 [°C]
50000	1	50.45	24000	45
1	50000	52.51	74200	45

Si nota che in questo caso la configurazione prevede un'efficienza di rimozione dei *tar* maggiore che negli altri casi, ma le migliori prestazioni dell'impianto si ottengono a scapito di un costo più elevato.

3.3.3.5. Condizioni d'esercizio proposte

Sulla base dell'analisi sviluppata in questo lavoro è possibile proporre, per lo schema d'impianto riportato nel *pdf* di Figura 3.13, delle condizioni ottimali d'esercizio che permettono di mantenere le prestazioni desiderate: la riduzione quasi completa del fabbisogno di acqua di *make up* e l'introduzione del ricircolo di parte dell'acqua di lavaggio.

Nel caso proposto si sono impostate le specifiche degli scambiatori di calore (temperatura del fluido di processo all'uscita dello scambiatore) a 60 °C, per lo scambiatore E-101 e 50 °C per E-102. Questi valori possono essere modificati, soprattutto la specifica imposta su E-101, in funzione dei trattamenti successivi a cui il syngas lavato viene sottoposto.

L'efficienza molare di rimozione dei *tar* del sistema simulato con queste condizioni operative è del **40 %** circa, a cui corrisponde un *tar* con temperatura di rugiada di circa **60°C** a pressione atmosferica.

I bilanci di materia sono riassunti nella Tabella 3.17 ed i *duty* richiesti agli scambiatori nella Tabella 3.16.

Tabella 3.16: *Duty* richiesti agli scambiatori ed alla pompa

<i>Duty</i>	E-101	E-102	P-101
[kJ/h]	95278796	5623561	7658
[Gcal/h]	22.757	1.343	0.002

Le utilities richieste dal processo sono acqua ed aria di raffreddamento.

Se si ipotizza che l'acqua di raffreddamento sia disponibile a 30°C e che esca dallo scambiatore alla temperatura di 40°C, sono necessari 140000 kg/h di acqua.

In sintesi con acqua si riescono a rimuovere dal syngas i *tar* ad elevato peso molecolare (di classe 5), che sono i responsabili dei problemi di sporco degli impianti (Phuphuakrat *et al.*, 2010), ed ad ottenere, nel syngas, un *tar* con punto di rugiada anche inferiore a 30°C, in funzione della configurazione del sistema adottata. Tuttavia il processo proposto non è in grado di rimuovere dal syngas i composti *tar* di classe 3 ed in parte di classe 4, che devono essere trattati con un'altra tecnologia che verrà discussa di seguito.

Tabella 3.17: Bilancio di materia per la configurazione proposta

Corrente numero	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Fase	Liquida	Liquida	Vapore	Vapore	Mista	Vapore	Liquida	Liquida	Liquida	Liquida	Vapore	Liquida	Mista	Liquida	Liquida	Liquida	Liquida
Portata molare [kmol/h]	0.056	1662	4994	5631	5631	3731	1900	1025	1025	2925	0	2925	9	2916	1662	1662	1255
Portata ponderale [kg/h]	1	30001	108000	119184	119184	84736	34448	18817	18817	53265	3	53262	607	52654	30000	30000	22654
Temperatura [°C]	30	57	300	120	60	60	60	122	50	57	57	57	57	57	57	57	57
Pressione [barg]	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	2	2	2	2	2	4.5	2
Frazioni molari																	
CO	0	6E-06	0.174	0.155	0.155	0.233	2E-05	1E-05	1E-05	1E-05	2E-01	7E-06	3E-04	6E-06	6E-06	6E-06	6E-06
H2	0	1E-05	0.267	0.237	0.237	0.357	3E-05	2E-05	2E-05	2E-05	3E-01	1E-05	0E+00	1E-05	1E-05	1E-05	1E-05
CO2	0	3E-04	0.219	0.194	0.194	0.293	5E-04	2E-04	2E-04	4E-04	4E-01	3E-04	6E-03	3E-04	3E-04	3E-04	3E-04
H2O	1	0.996	0.278	0.359	0.359	0.036	0.994	0.996	0.996	0.995	0.056	0.995	0.570	0.996	0.996	0.996	0.996
N2	0	2E-07	0.009	0.008	0.008	0.012	6E-07	4E-07	4E-07	6E-07	8E-03	2E-07	0E+00	2E-07	2E-07	2E-07	2E-07
H2S	0	1E-06	2E-04	2E-04	2E-04	3E-04	2E-06	6E-07	6E-07	1E-06	4E-04	1E-06	0E+00	1E-06	1E-06	1E-06	1E-06
NH3	0	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	7E-04	7E-04	3E-03	4E-03	3E-03	5E-04	3E-03	3E-03	3E-03	3E-03
CH4	0	3E-06	0.043	0.038	0.038	0.058	6E-06	3E-06	3E-06	5E-06	5E-02	3E-06	0E+00	3E-06	3E-06	3E-06	3E-06
BENZENE	0	5E-05	0.004	0.003	0.003	0.005	7E-05	9E-06	9E-06	5E-05	1E-02	5E-05	0E+00	5E-05	5E-05	5E-05	5E-05
FENOLO	0	3E-04	3E-04	4E-05	4E-05	2E-06	1E-04	2E-03	2E-03	8E-04	2E-05	8E-04	1E-01	3E-04	3E-04	3E-04	3E-04
PIRIDINA	0	8E-05	6E-05	7E-05	7E-05	5E-05	1E-04	2E-05	2E-05	7E-05	6E-05	7E-05	0E+00	8E-05	8E-05	8E-05	8E-05
TOLUENE	0	2E-05	6E-04	6E-04	6E-04	8E-04	3E-05	8E-06	8E-06	2E-05	2E-03	2E-05	0E+00	2E-05	2E-05	2E-05	2E-05
STIRENE	0	1E-05	1E-04	1E-04	1E-04	2E-04	2E-05	3E-06	3E-06	1E-05	7E-04	1E-05	0E+00	1E-05	1E-05	1E-05	1E-05
NAFTALENE	0	0	5E-04	4E-04	4E-04	4E-04	5E-04	5E-05	5E-05	3E-04	3E-04	3E-04	1E-01	0	0	0	0
INDENE	0	0	2E-04	2E-04	2E-04	3E-04	9E-05	7E-06	7E-06	6E-05	2E-04	6E-05	2E-02	0	0	0	0
FENANTRENE	0	0	8E-05	3E-05	3E-05	3E-07	8E-05	2E-04	2E-04	1E-04	5E-07	1E-04	5E-02	0	0	0	0
PIRENE	0	0	7E-05	4E-06	4E-06	5E-09	1E-05	3E-04	3E-04	1E-04	5E-08	1E-04	4E-02	0	0	0	0
FLUORANTENE	0	0	1E-04	1E-05	1E-05	4E-08	4E-05	5E-04	5E-04	2E-04	2E-07	2E-04	6E-02	0	0	0	0

La Tabella 3.18 riporta il confronto fra il caso base iniziale e quello proposto come soluzione ottimale per la marcia del sistema.

Tabella 3.18: Riassunto delle performance del processo simulato ipotizzando diverse condizioni operative

Portata corrente 1 [kg/h]	Portata ricircolo [kg/h]	Efficienza rimozione tar [%]	Portata corrente 17 [kg/h]	Duty E-101 [Gcal/h]
30000	0	42.31	52764	21.9
1	30000	40.14	22600	22.9

Come già spiegato sopra, il riciclo permette di limitare l'acqua di *make up* ed inoltre riduce il carico al sistema di *water treatment*, ma allo stesso tempo causa una diminuzione dell'efficienza di rimozione dei tar dal sistema ed un aumento del carico termico richiesto allo scambiatore di testa per assicurare la stessa temperatura del gas all'uscita dallo scambiatore. Del resto l'acqua pura è alimentata allo scrubber a circa 30°C, mentre il ricircolo è alla temperatura di circa 60°C, perciò il syngas che esce dalla scrubber è a temperature diversi nei due casi, ed il carico termico richiesto dallo scambiatore E-101 è diverso per avere a valle la stessa temperatura di 60°C nei due casi.

3.4 Trattamenti a valle

Per poter usare il syngas per la produzione di *chemicals* è necessario rimuovere i composti aromatici leggeri.

Bhave *et al.* (2008) e da Mandwe *et al.* (2006) riportano che il valore di efficienza di rimozione dei tar che si può teoricamente raggiungere è maggiore di quello ottenuto dalle simulazioni svolte, se si abbassa sensibilmente la temperatura del syngas, imponendo una maggiore quantità d'acqua di lavaggio o migliorando lo scambio termico allo scambiatore di calore posto in testa allo scrubber che raffredda il gas in uscita.

Sebbene i risultati ottenuti dimostrino che è possibile ottenere a valle del *water scrubber* un tar con punto di rugiada relativamente basso, come indicato dai dati riportati in Tabella 3.8, si sono approfonditi altri metodi per aumentare la rimozione dei tar residui dal syngas.

3.4.1 Wet Electrostatic Precipitator

Una prima possibilità è l'impiego di un *wet electrostatic precipitator*.

Si tratta di una tecnologia basata sul caricare elettricamente le particelle che formano l'aerosol presente nel gas e raccogliere le particelle stesse su di una lastra metallica portata a potenziale elettrico necessario.

Sono state richieste le prestazioni ad un'azienda fornitrice di filtri elettrostatici, per valutare se tale dispositivo potesse essere utilizzato per migliorare l'efficienza di rimozione dei tar del sistema.

Lo scambio di posta elettronica sostenuto è riportato nell'Appendice B.

Dalle analisi svolte, sui dati messi a disposizione, si è concluso che tale sistema non può essere d'aiuto per la rimozione dei *tar* dal gas di sintesi. Infatti il *wet electrostatic precipitator* permette di separare dalla corrente gassosa solo particelle disperse, siano esse solide o gocce di liquido. Nel caso in esame le polveri sono separate dal syngas prima dell'ingresso nella torre di lavaggio, per evitare problemi di sporcamento. Per quanto riguarda invece le gocce presenti nel gas, si considera che non siano presenti, perché in testa alla torre di lavaggio è posto un *demister* che rende minimo il trascinarsi di liquido fuori dalla torre, ed inoltre il condensatore successivo separa la fase gas dal vapore. Inoltre anche nel caso in cui nella corrente alimentata al filtro elettrostatico fosse presente una *mist*, il wet-ESP permetterebbe di separare dal sistema solo i *tar* disciolti nelle gocce, che sono solo una piccola parte rispetto alla quantità totale presente nel sistema.

Si ritiene quindi che un sistema di questo tipo non può essere d'aiuto per la rimozione dei *tar* dal syngas.

3.4.2 Processo Rectisol

Il processo Rectisol (licenziato da Linde e Lurgi) usa come solvente metanolo refrigerato per la rimozione dal syngas, tramite assorbimento fisico, di composti come CO₂, H₂S ed altre impurità. I composti assorbiti sono poi separati dal metanolo tramite strippaggio, distillazione oppure con un'estrazione con solvente. Il metanolo deve essere portato ad un grado di purezza tale da poter essere utilizzato in un ciclo chiuso che prevede un *make up* di solvente.

Il processo Rectisol è applicato industrialmente per la purificazione del syngas ottenuto da gassificazione del carbone, a basse temperature, prima di impiegarlo per la produzione di *chemicals*.

Bartone e White (2007) propongono un resoconto sulle tecnologie per la produzione e purificazione di syngas nel quale si afferma che: “il processo Rectisol ha alcune caratteristiche operative uniche che lo permettono di usare a valle di una gassificatore BGL. Una è l'abilità di rimuovere HCN, NH₃ e i BTX in uno step di prelavaggio. HCN, NH₃ e i BTX possono essere facilmente separate dal solvente che è successivamente riciclato nel sistema stesso”. Nello stesso report è riportato un *process flow diagram* semplificato, visibile in Figura 3.36, assieme al bilancio di materia, di una configurazione del processo Rectisol.

Seguendo il *pdf* di Figura 3.36 si osserva che il gas prima di essere alimentato alla colonna di scrubbing è raffreddato fino a -30°C, e successivamente subisce il lavaggio in controcorrente con metanolo refrigerato, anch'esso alimentato a questo step a -30°C. Parte del metanolo che esce dal fondo di questa torre di lavaggio è strippato, per la rimozione dei composti volatili, e poi grazie all'aggiunta di acqua si separano i BTX dal metanolo. Questo concetto è esposto anche da Kohl e Nielsen (1997), i quali puntualizzano che il metanolo si solubilizza nell'acqua alimentata creando così due fasi distinte, una composta da acqua e metanolo con

altre impurità e la seconda formata dagli idrocarburi e poco metanolo. Le due fasi possono essere separate, i BTX sono rimossi dal sistema, mentre l'altra fase è mandata ad una colonna per separare il metanolo dall'acqua e poterlo così ricircolare. L'altra parte del metanolo, che esce dal fondo della prima colonna, va alla sezione di refrigerazione.

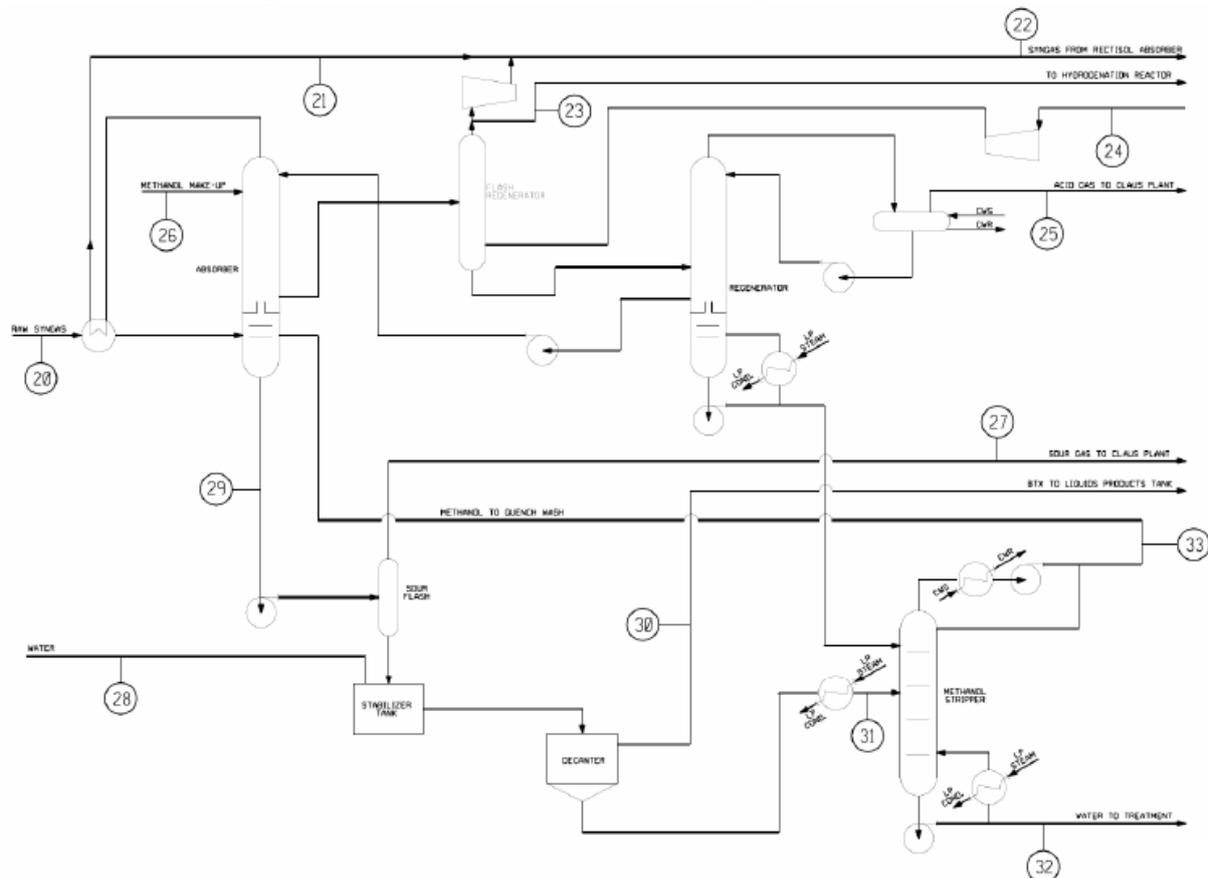


Figura 3.36: Process flow diagram semplificato del processo Rectisol riportato da Bartone e White (2007)

Kohl e Nielsen (1997) riportano uno schema più dettagliato del precondizionamento che subisce il gas prima di essere alimentato alla torre di lavaggio con metanolo. In Figura 3.37 è presentato un dettaglio relativo al processo Rectisol in uso nell'impianto di produzione di SNG-from-coal in North Dakota.

Nello schema di Figura 3.37 si osserva che il syngas prima dell'alimentazione alla torre di scrubbing è raffreddato, in scambiatori rigenerativi, con il syngas freddo che esce dalla testa dello scrubber stesso. A questo punto viene eliminato del liquido condensato, per evitare che si creino problemi di congelamento nelle sezioni successive dell'impianto.

Da informazioni fornite da Lurgi a Foster Wheeler si sa che questa separazione della condensa si effettua a circa 10°C, e inoltre che prima di alimentare il syngas all'ultimo scambiatore, che abbassa la temperatura del gas stesso a circa -30°C, si aggiunge del metanolo alla corrente gassosa per evitare problemi di congelamento.

Secondo Kohl e Nielsen (1997) il syngas entra nella torre di lavaggio ad una temperatura compresa tra -30 F e -50 F.

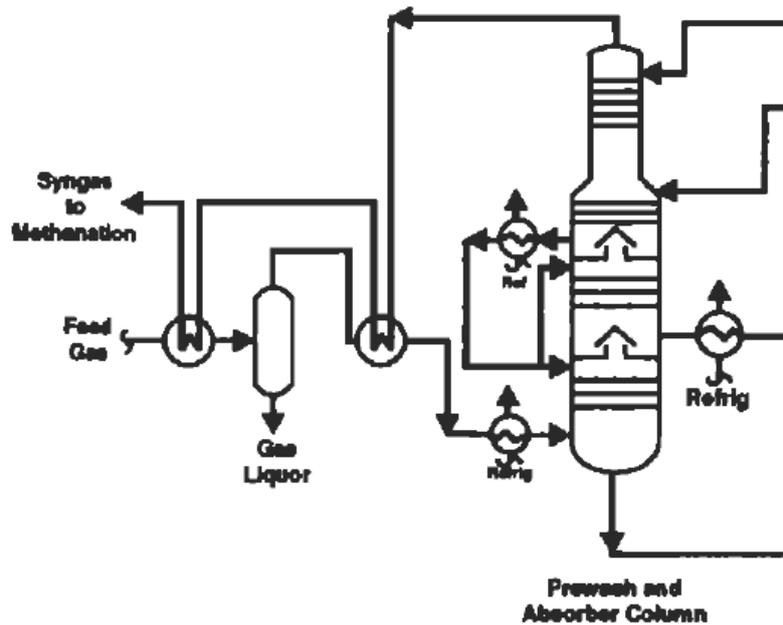


Figura 3.37: Dettaglio del *pdf* del processo Rectisol implementato in North Dakota in un sistema per la produzione di SNG da carbone. Kohl e Nielsen (1997)

I bilanci di materia relativi al *pdf* di Figura 3.35 riportati da Bartone e White (2007) indicano che la frazione molare di BTX alimentata al sistema di lavaggio con metanolo refrigerato è 0.0011. Il nostro obiettivo è di ridurre la frazione molare dei BTX, nel syngas che esce dal *water scrubber*, ad un valore dello stesso ordine di grandezza di quello indicato nel bilancio di materia del processo Rectisol, in modo da far sì che il syngas ottenuto da gassificazione della biomassa possa essere alimentato senza problemi allo stesso processo per la rimozione di H_2S e CO_2 .

Per ottenere il risultato desiderato si è modificato lo schema del processo Rectisol, in particolare la sezione di condizionamento del syngas prima della sua alimentazione alla sezione di lavaggio con metanolo refrigerato.

Nello studio seguente si è focalizzata l'attenzione sulla rimozione dei BTX perché si è assunto che i *tar* più pesanti sono già stati rimossi e quelli intermedi, come il naftalene, vengono sicuramente separati se lo sono i BTX. È quindi necessario conoscere i parametri d'interazione binari del modello NRTL per le coppie metanolo-benzene, metanolo-toluene e metanolo-stirene.

Si è perciò controllato se nella *Thermo Data Manager* di PRO II questi parametri fossero disponibili. La risposta è stata positiva per le coppie metanolo-benzene e metanolo-toluene e negativa per la coppia metanolo-stirene.

Si è deciso di adottare per la coppia metanolo-stirene gli stessi valori dei parametri d'interazione della coppia metanolo-etilbenzene (parametri presenti nella banca dati di PRO II).

A causa del fatto che in alcune parti del processo la temperatura del sistema scende sotto il valore di temperatura critica della CO₂ e dell'H₂S, si è introdotto una modifica nel modello termodinamico: questi due composti non sono più stati definiti come *Henry components* nel caso in cui la temperatura del sistema è inferiore alla loro temperatura critica.

Si è valutata inoltre la solubilità del benzene nell'acqua e nel metanolo. Da dati reperiti in letteratura si è constatato che il simulatore riproduce bene la solubilità del benzene in acqua: alla temperatura di 25 °C la concentrazione di saturazione calcolata è di 1.8 g di benzene per litro d'acqua, valore pari a quello riportato da Graziano (1999), secondo il quale la solubilità del benzene liquido in acqua a 25°C è di $4 \cdot 10^{-4}$ molare.

Dal diagramma di fase ternario per il sistema benzene-acqua-metanolo riportato da Trlday (1984), riportato in Figura 3.38 si osserva che benzene-metanolo e metanolo-acqua sono completamente miscibili. Anche in questo caso il simulatore riproduce bene il comportamento dei sistemi benzene-metanolo e metanolo-acqua.

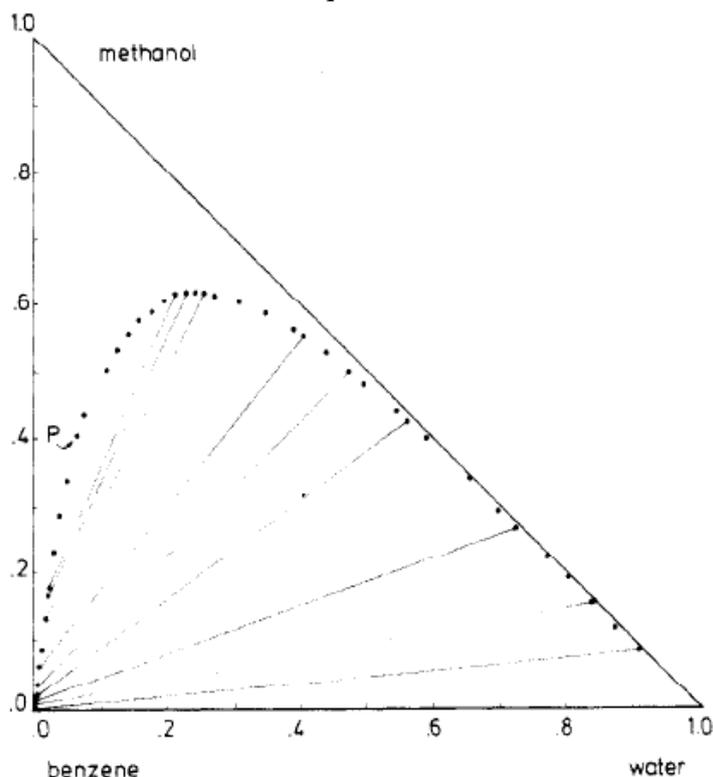


Figura 3.38: Diagramma ternario di equilibrio liquido-liquido per il sistema benzene, acqua e metanolo (Trlday, 1984)

Il metodo proposto di condizionamento del syngas, prima di essere alimentarlo al Rectisol è presentato con il *process flow diagram* di Figura 3.39.

La pressione del syngas che esce dal separatore S-101 di Figura 3.39 viene ridotta per tener conto, nella simulazione, delle perdite di carico dovute alle apparecchiature a valle. Dopo la depressurizzazione il gas è raffreddato fino a che raggiunge la temperatura di 10°C circa, causando la condensazione di parte del che viene separato nel separatore S-201. A questo punto al corrente 20 introduce un *make up* di metanolo nel processo, mentre la maggior parte di quello utilizzato nell'assorbimento è riciclato con la corrente 33.

Questa aggiunta di metanolo ha il compito di evitare problemi di congelamento causati dall'abbassamento della temperatura nello scambiatore E-202 fino a circa -30°C. Nel successivo separatore S-202 la corrente 24 si divide in tre: la corrente 25 che rappresenta il syngas pronto ad entrare nella torre di lavaggio con metanolo e due correnti liquide, la numero 26, contenente poco metanolo con i BTX, condensati a causa dell'abbassamento di temperatura in E-202, che sono allontanati dal sistema, e la numero 27, contenente parte del metanolo e la restante acqua condensata, con una piccola parte di BTX.

La corrente 27, dopo essere stata riscaldata, è alimentata alla torre T-201 per la separazione del metanolo dall'acqua. Il metanolo che esce dalla testa di questa colonna è raffreddato e ricircolato, mentre l'acqua è allontanata dal sistema. Bisogna fare attenzione che la bassa temperatura del sistema non causi problemi; la portata di metanolo che circola in questa parte del sistema serve ad evitare problemi di congelamento, piuttosto che per la rimozione della CO₂ o dell'H₂S.

In Appendice A.1 sono riportati i bilanci di materia del sistema.

Questa configurazione è stata implementata a valle del sistema di *water scrubbing* e nel syngas ottenuto si ottiene frazione molare di BTX pari a 0.0012, valore simile a quello riportato da Bartone e White (2007).

L'efficienza di rimozione dei *tar* dal syngas calcolata prima dell'ingresso del syngas nella prima colonna del Rectisol è risultata del **99%**, mentre la rimozione del solo benzene dal syngas è dell'**80%** circa. Questo è un'ottimo risultato se si considera che il processo Olga è in grado di garantire una rimozione del 50% del benzene presente nel gas (Könemann).

Con questo il valore di composizione dei BTX nel syngas ottenuto, il processo Rectisol può essere implementato per ottenere un abbattimento totale di tutte le sostanze indesiderate dal syngas, e consente l'utilizzo del syngas trattato per la produzione di *chemicals*. Non si procederà con la simulazione del processo Rectisol, dato che non sono a disposizione informazioni dettagliati sulle condizioni di funzionamento di tale processo.

Oltre al Processo Retisol per la rimozione di CO₂, gas acidi ed altre impurità dal syngas, è largamente diffuso industrialmente anche il processo Selexol, licenziato da UOP, che prevede la purificazione del syngas tramite lavaggio con il dimetiletere del polietilenglicole a 5°C circa (<http://www.uop.com/objects/97%20Selexol.pdf>). Sarà da valutare, in altra sede, se anche con questo processo è possibile ottenere la purificazione del syngas, prodotto da

gassificazione della biomassa, dopo il *water scrubber*. Il problema anche in questo caso potrebbe essere la rimozione dei BTX dal solvente usato.

3.5 Trattamento delle acque

Le informazioni a disposizione riguardo a questa parte del processo sono state ottenute da analisi, fatte da Foster Wheeler, per il trattamento di correnti reflue in cui sono presenti le stesse sostanze inquinanti che si hanno nel caso in esame.

Il primo step del sistema di *water treatment* porta l'acqua di lavaggio ad una composizione tale da poter essere ricircolata allo scrubber, mentre con il secondo step la composizione di questa viene portata ad un valore tale da poter essere alimentata ad un sistema industriale convenzionale di trattamento delle acque reflue.

Il primo step è il *light and heavy tar separator*, indicato anche nel *process flow diagram* di Figura 3.13: i *tar* leggeri, con densità minore dell'acqua, sono raccolti dalla cima del recipiente, mentre i *tar* pesanti sono estratti dal fondo della stessa unità. La corrente acquosa in uscita è o riciclata allo scrubber o alimentata alle sezioni successive del sistema di trattamento.

Dopo il *light and heavy tar separator* è presente una sezione di flocculazione che migliora la rimozione degli oli dispersi in un successivo stadio di filtrazione a sabbia.

Dopo il filtro è prevista la sezione di rimozione dell' NH_3 . Prima di entrare nello stripper la corrente acquosa deve essere portata alle condizioni di temperatura e pH richieste.

Per ultimo rimane lo step biologico di rimozione del fenolo rimasto disciolto in acqua: bisogna assicurarsi che la corrente alimentata a queste vasche sia nelle condizioni adatte alla vita dei microrganismi che si occupano della degradazione del fenolo.

3.5.1 Rimozione del fenolo tramite estrazione con solvente

Il processo di rimozione del fenolo dall'acqua di scarico tramite ossidazione biologica si rivela molto costoso, per cui è opportuno trovare un sistema alternativo che permetta di ottenere una rimozione del fenolo totale o almeno di ridurre i costi imputabili a questa operazione.

Tra le tecnologie disponibili industrialmente per la separazione del fenolo da acque reflue si è scelto di valutare l'estrazione liquido-liquido con solvente, che prevede l'uso di metilisobutilchetone (MIBK), ed il successivo recupero del solvente usato.

Per simulare questo processo è stato necessario validare il modello termodinamico in uso. Questa operazione ha richiesto di determinare un set valido di parametri di interazione binari da usare per la coppia MIBK-fenolo. Si è perciò creato un set di dati di equilibrio liquido-liquido utilizzando il modello termodinamico UNIFAC, e questi dati sono poi stati regrediti nella *Thermo Data Manager* di PRO II per calcolare i parametri d'interazione binari per il

modello NRTL. I parametri per le coppie acqua-fenolo e acqua-MIBT, sono presenti nella banca dati del simulatore.

Con i parametri d'interazione binari, per il modello NRTL, ottenuti dalla regressione dei dati si è valutato l'andamento dell'equilibrio liquido-liquido-vapore per il sistema MIBK-fenolo, riportato in Figura 3.39, e si è confrontato con lo stesso equilibrio calcolato usando in modello UNIFAC.

Tabella 3.19: Parametri d'interazione binaria per la coppia fenolo-MIBK regrediti con il simulatore

	a_{ij}	b_{ij}	α
fenolo-MIBK	-360	503	1.08

Nel grafico di Figura 3.39 sono riportati gli equilibri liquido-liquido-vapore a diverse pressioni per avere un'idea di come questa variabile influenza l'equilibrio di fase.

Oltre alla determinazione dei parametri d'interazione binari della coppia MIBK-fenolo si è valutato se la mutua solubilità delle coppie acqua-fenolo e acqua-MIBK rispecchiano dati reperiti in letteratura.

In particolare si è trovato in letteratura che la solubilità del MIBK in acqua è del 1.7 % (a 20°C), mentre la solubilità dell'acqua nel MIBK è del 1.9 % (a 25°C) su base ponderale. I risultati ottenuti numericamente dal simulatore sono di 1.89 per la solubilità del MIBK in acqua a 20°C, e di 1.96 % per la solubilità dell'acqua nel MIBK a 25 °C, del tutto soddisfacenti.

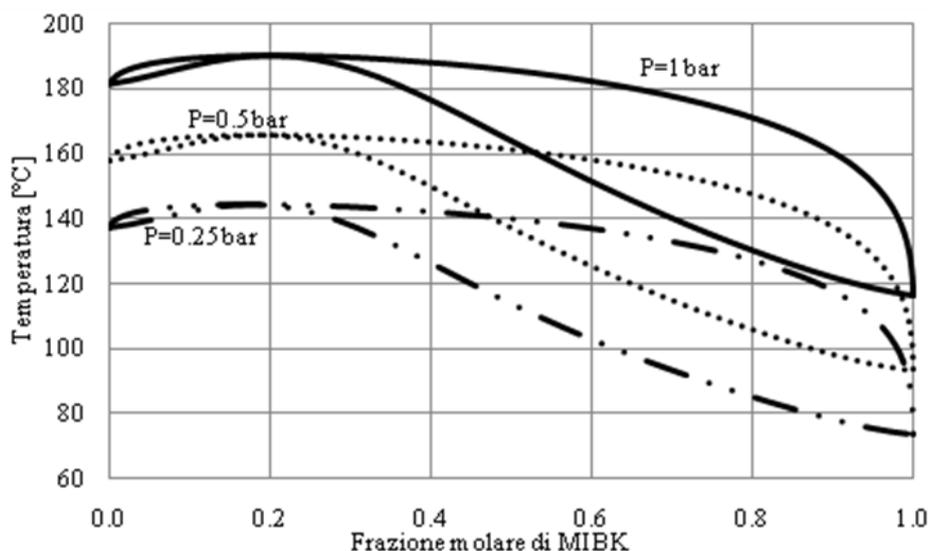


Figura 3.40: Equilibri liquido-vapore per il sistema MIBK-fenolo in funzione della pressione, ottenuto utilizzando il modello termodinamico NRTL con i parametri d'interazione binaria calcolati dalla regressione di dati ottenuti usando il modello termodinamico UNIFAC

Per quanto riguarda la coppia acqua-fenolo, la solubilità del fenolo in acqua è di circa 8 g/100 g di acqua (<http://www.chemguide.co.uk>). Il simulatore calcola una solubilità di circa 9 g/100 g di acqua, un valore del tutto accettabile.

Per la simulazione del processo di estrazione del fenolo dalla *wastewater*, si considera di alimentare alla colonna di estrazione una portata 30000 kg/h di acqua reflua in cui il solo agente inquinante è il fenolo, presente con frazione ponderale 0.001.

La portata è quella dell'acqua alimentata al sistema di *water treatment*, mentre la concentrazione di fenolo è stata ottenuta da informazioni fornite da Foster Wheeler relative alla depurazione di una corrente simile.

Utilizzando proposta da Cusack (1996), per il calcolo del numero di stadi teorici dello step di estrazione:

$$N = \frac{\log \left[\frac{\left(x_F - \frac{y_S}{m} \right)}{\left(x_N - \frac{y_S}{m} \right)} \left(1 - \frac{1}{E} \right) + \frac{1}{E} \right]}{\log E} \quad (3.1)$$

si ricava che per ottenere una rimozione completa del fenolo (frazione molare di $1 \cdot 10^{-8}$ di fenolo in acqua) è necessario utilizzare una colonna a 4 piatti ideali.

Nell'Equazione 3.1 x_F , y_S e x_N sono rispettivamente le frazioni ponderali del soluto nell'alimentazione, nel solvente e nell'estratto, m è rapporto di equilibrio del soluto fra i due solventi ed E è definito come il prodotto tra m ed il rapporto fra le portate di solvente e di alimentazione.

Tabella 3.20 a: Bilancio di materia del sistema di recupero del fenolo dalla *wastewater*

Corrente numero	S1	S2	S3	S4	S6	S7
Fase	Liquida	Liquida	Liquida	Liquida	Liquida	Liquida
Portata molare [kmol/h]	1664	0,09	15	1831	182	14
Portata ponderale [kg/h]	30000	9,01	1301	33615	4916	1262
Temperatura [°C]	30	30	30	30	30	88
Pressione [barg]	0	0	0	0	0	0
Frazioni molari						
H2O	1	0	0,133	0,996	0,890	0,137
FENOLO	2E-04	0	0,022	1E-08	1E-05	2E-04
MIBK	0	1	0,845	0,004	0,110	0,863

Tabella 3.20 b: Bilancio di materia del sistema di recupero del fenolo dalla wastewater

Corrente numero	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
Fase	Liquida						
Portata molare [kmol/h]	0,00	0,40	14	167	1664	181	181
Portata ponderale [kg/h]	0,44	38,49	1262	3645	29970	4907	4907
Temperatura [°C]	88	191	88	88	100	30	88
Pressione [barg]	0	0	0	0	0	0	0
Frazioni molari							
H2O	0,137	4E-04	0,137	0,954	1,000	0,890	0,890
FENOLO	2E-04	0,790	2E-04	1E-09	1E-08	1E-05	1E-05
MIBK	0,863	0,210	0,863	0,046	6E-07	0,110	0,110

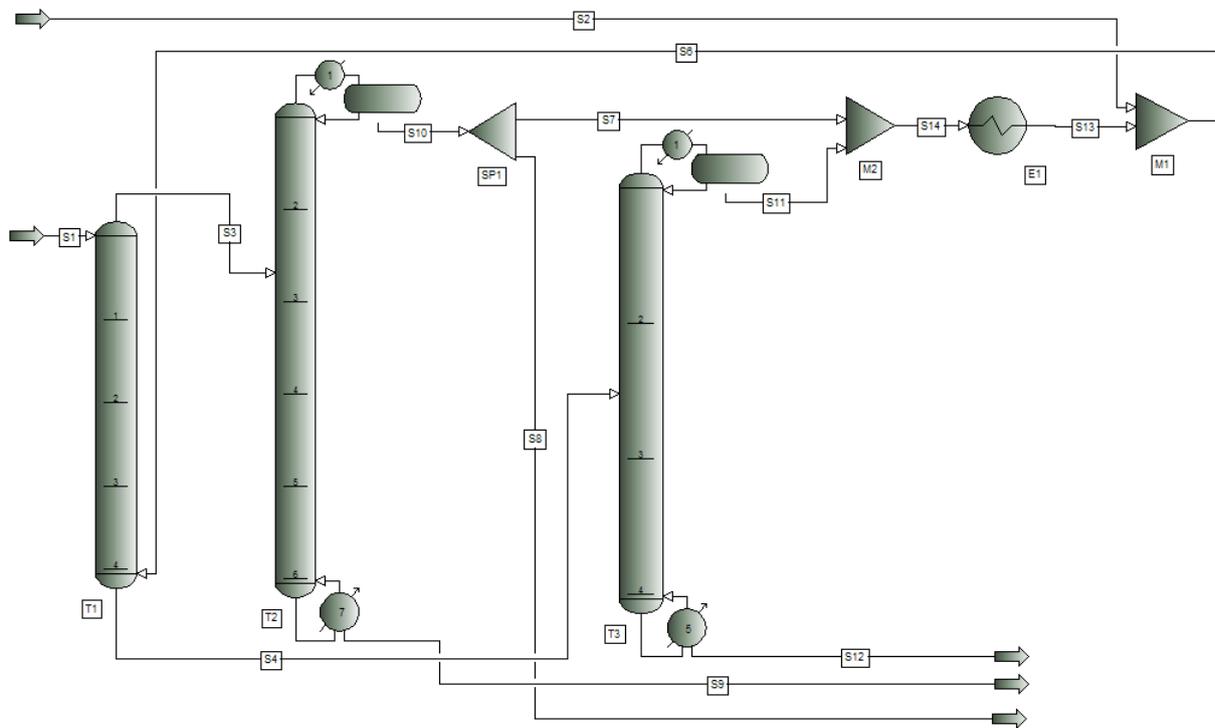


Figura 3.41: Schermata PRO II del sistema di rimozione del fenolo dalla wastewater mediante estrazione liquido-liquido e successiva rigenerazione del solvente usato

Per quanto concerne la portata di solvente necessaria si è usato un rapporto tra portata di solvente e portata d'acqua alimentata pari a 1:15, che equivale a circa 2000 kg/h di MIBK. Nello schema d'impianto proposto (Figura 3.41) la prima colonna è quella di estrazione liquido-liquido, la seconda separa il soluto dal solvente usato per l'estrazione ed infine la terza serve per purificare l'alimentazione, recuperare cioè la parte di solvente usato solubile nel liquido alimentato al processo.

Il bilancio di materia del processo è riportato nella Tabella 3.20a e 3.20b.

Per la simulazione della seconda colonna di Figura 3.41, quella in cui si separa il MIBK dal fenolo estratto, bisogna valutare l'equilibrio liquido-vapore del sistema MIBK-fenolo. Il grafico della curva di equilibrio del sistema MIBK-fenolo è in Figura 3.42.

Alla seconda colonna di Figura 3.41 viene alimentata (corrente S3) una corrente di MIBK contenente acqua e fenolo. L'acqua, il composto più basso-bollente, esce dalla testa della colonna, mentre al fondo della stessa colonna si troverà una miscela di MIBK e fenolo.

Per far sì che dalla testa della colonna esca la minor quantità di fenolo possibile, ed evitare che questo sia ricircolato alla colonna estrattiva, è necessario che la frazione molare di MIBK nel residuo sia maggiore di quella azeotropica, cioè $x_{\text{MIBK}} > x_{\text{az}}$.

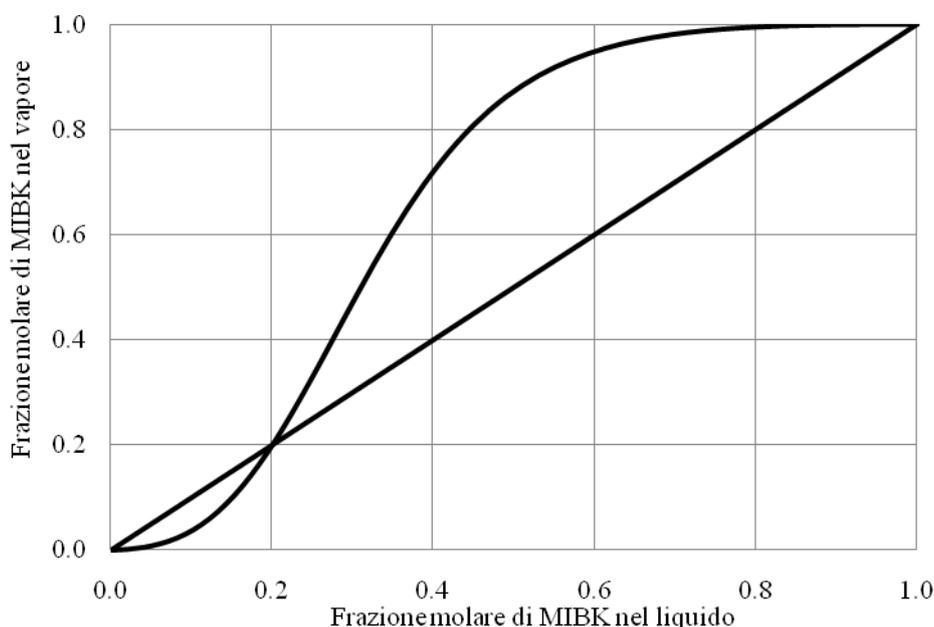


Figura 3.42: frazione molare di MIBK nella fase vapore in funzione della composizione della fase liquido per il sistema binario MIBK-fenolo

Come specificato si è impostato che x_{MIBK} nella corrente S9 sia 0.21 molare. In questo modo al fondo della colonna si ottiene una corrente di fenolo e MIBK, mentre dalla testa della stessa colonna escono MIBK ed acqua. Come seconda specifica si è impostato il valore costante del rapporto di riflusso pari a 3.

Il numero di piatti di questa colonna è stato determinato utilizzando una colonna "Shortcut" ed aumentando il valore a 7 piatti ideali.

Per quanto riguarda la simulazione della terza torre presente in Figura 3.41, quella che si occupa del recupero del MIBK solubilizzato nell'acqua alimentata, si utilizza un'altra colonna di distillazione, in cui si impongono come specifiche che la perdita di MIBK al fondo sia minore di 0.01 kmoli/h e che il rapporto di riflusso sia costante (uguale a 3). Facendo così

dalla testa della colonna esce tutto il MIBK alimentato alla torre ed una parte dell'acqua. Il MIBK viene riciclato alla colonna di estrazione.

Perché questo processo per la separazione del fenolo dall'acqua di scarico è ben conosciuto ed industrialmente disponibile, si è contattato un fornitore di questa tecnologia per avere una stima più precisa dell'effettiva rimozione del fenolo dalle acque reflue, e per avere informazioni circa i costi d'investimento ed operativi.

L'azienda in questione è la QVF Engineering GmbH, alla quale è stato chiesto se sia possibile implementare un sistema di estrazione liquido-liquido per la rimozione del fenolo dall'acqua reflua che si ottiene a valle dello *water scrubber*. Lo scambio di e-mail che si è avuto con QVF Engineering GmbH è riportato in Appendice B.2.2.

La risposta è stata che il processo riuscirebbe a garantire una rimozione del fenolo tale da avere fino a 50 ppm wt di fenolo nell'acqua a valle del processo, ma la concentrazione del fenolo nell'acqua alimentata a questo sistema di separazione è troppo bassa perché il processo stesso sia economicamente vantaggioso.

3.5.1.1. Altri trattamenti

Molti altri metodi sono industrialmente disponibili per la rimozione del fenolo dalle acque reflue: essi sono stati descritti in modo accurato e riassunti da Busca *et al.* (2008).

La Tabella 3.21a e la Tabella 3.21b riassumono queste tecnologie.

Tabella 3.21 a: *Tabella riassuntiva dei modi per la rimozione del fenolo dalle acque reflue. Busca et al. (2008)*

Technique	Temperature range (°C)	Pressure	pH	Reactor	Additional chemicals	Additional energy supply	Performances (ex.)	Ref	Comments
Distillation	95-180	~1 atm	As such	Distillation column	No	No	Complete separation possible	[12,22]	Commercial; recovery of phenol; costly
Liquid-liquid extraction	I 20-50; II 60-180 (regeneration)	~1 atm	As such	I washing column; II distillation column	DIPE or MIBK (recycled)	No	$K_d (W_{ph} \text{ in MIBK}/W_{ph} \text{ in H}_2\text{O}) \sim 100 \text{ at } 30^\circ\text{C}$	[6,18,22]	Commercial; recovery of phenol; costly
Adsorption (AC)	20-50	~1 atm	~Neutral	Fixed bed column	AC	No	Adsorption capacity 200-400 mg _{ph} /g _{AC}	[23,24]	Commercial, secondary pollution (disposal or burning of the spent AC adsorbent)
Adsorption (resins, inorganics)	I 20-50; II 20-50 (regeneration)	~1 atm	~Neutral	Fixed bed column	PV-PDS resin; regeneration solution	No	Adsorption capacity 80-100 mg _{ph} /g _{AC} (resins); adsorption capacity <200 mg _{ph} /g _{AC} (silicalite)	[34,36,41,42]	Commercial, secondary pollution (regeneration solution); possible recovery of phenol
Enzymatic oligomerization/adsorption	20-50	~1 atm	Slightly acidic	Fixed enzyme bed on support; adsorption bed	Enzyme/support; Chitosan	No	C_{ph}^0 0,02 g/l; tyrosinase 46 U/ml; chitosan 50 g/l; >phenol removal 90%	[64]	Secondary pollution (spent enzyme, support, adsorbent)
Pervaporation	20-50	~1 atm/1-20 Torr	As such	Membrane module	Membrane	Vacuum production	PEBA; enrichment factor 4-60 permeate flux 0-0,3 kg _{ph} /(m ² h)	[34]	Commercial, recovery of phenol
Membrane extraction (ex. MTBE)	20-50	~1 atm	as such	Membrane module	Membrane Solvent	Solvent regeneration	C_{ph}^0 0-5 g/l; feed flow 1-8 cm ³ /s; depletion degree 50-100% (MTBE)	[34]	Commercial, recovery of phenol
WAO	180-315	20-160 Atm	Slightly acidic	Bubble column, stirred reactor, jet-agitated reactor	Air, an acid	No (stirring)	COD ⁰ 10-100 g/l, τ 15-120 min, COD conv 75-90%	[57,69]	Commercial, further treatment needed
SWAO	400-650	250-350 Atm	As such	Bubble column, stirred or jet-agitated reactor	Air	No	TOC conv 99,99%; residual TOC < 3,5 ppm	[60]	Commercial, total combustion possible
CWAO	100-200	3-35 Atm	As such	Pressurized slurry TR; fixed trickle bed	Air/catalyst	No	Noble metal or metal oxide cat.; COD ⁰ 10-100 g/l, TOC conv > 80-99%; τ > 20 min	[69,57]	Commercial; Total combustion possible (?); Catalyst leaching?
Ozonation	20-50	~1 atm	Basic	Bubble column, ejector	O ₃ , a base (a catalyst)	No (or ozone production)	Liquid flow 0,8 m ³ /h, O ₃ -O ₂ gas flow 0,5 Nm ³ /h, C_{ph}^0 6 10 ⁻⁵ g/l; phenol conv 100% after 30-80 min, ejector, semi-batch.	[73]	Commercial. In case, pollution by the catalyst or catalyst removal
CWPO-Fenton oxidation	20-50	~1 atm	Acidic	Stirred slurry reactor, fixed bed reactor	H ₂ O ₂ , FeSO ₄ , an acid	No	C_{ph}^0 0,1 g/l; $C_{H_2O_2}^0$ 10 ⁻² ml/l; $C_{Fe^{2+}}^0$ 2,5 10 ⁻⁴ ml/l, 5 h, TOC conv. > 90%.	[85]	Commercial; recovery of the catalyst or secondary pollution (the catalyst)

Tabella 3.21 b: *Tabella riassuntiva dei modi per la rimozione del fenolo dalle acque reflue. Busca et al. (2008)*

Enzymatic peroxidation	20–50	~1 atm	As such	Supported enzyme in a fixed or fluid bed, fixed bed for polymer separation	Enzyme, support, H ₂ O ₂ , an acid	No	C _{ph} ^o : 0.1 g/l; C ^o : H ₂ O ₂ 0.034 g/l; flow rate 5–10 ml/min; phenol conversion 50–80%	[98]	Recovery of the enzyme; secondary pollution (spent enzyme, polyphenols, additives to limit enzyme inhibition)
Indirect electro-oxidation (electrofenton)	20–50	~1 atm	Acidic	Electrochemical cell	O ₂ , catalyst (e.g., FeSO ₄), an acid	≤1 V	COD ^o < 1000 ppm; COD _{final} < 10 ppm	[85]	Recovery of the catalyst or secondary pollution (the catalyst)
Anodic oxidation	20–50	~1 atm	As such	Electrochemical cell	Expensive electrodes (BDD)	4–15 V	TOC ^o : 0.02 g/l; TOC conv 60–100%, t 10–20 h	[106]	
Photocatalytic oxidation (UV)	20–50	~1 atm	As such	Photochemical cell (slurry or fixed bed)	TiO ₂	hν (λ < 400 nm)	C _{ph} ^o : 0.04 g/l; t 300 min; TOC conv > 90%	[115–119]	Commercial, recovery and/or leaching of the photocatalyst
Photocatalytic oxidation (vis)	20–50	~1 atm	As such	Photochemical cell (slurry or fixed bed)	N-doped TiO ₂ ; TiO ₂ -carbon	Solar light	N-TiO ₂ , C _{ph} ^o : 0.06 g/l; t 120 min, phenol conv 27%	[121,122]	Recovery and/or leaching of the photocatalyst; Catalyst stability?
SCWG	~600	250–350 Atm	As such	Pressurized stirred tank reactor	No	No	C _{ph} ^o : 5%; in the presence of Ni, t 45 min; phenol conv 100% (H ₂ , CH ₄ , CO ₂ , benzene)	[125]	
PCD	20–50	~1 atm	Basic	Discharge reactor	Soda	30 kV	C _{ph} ^o : 0.05 g/l; NaOH 210 mmol/l; t 40 min; phenol conv 100%	[126]	Difficulties with salt water
GDE	20–50	~1 atm	Slightly acidic	Discharge reactor	An acid, Pt electrodes	900 V	C _{ph} ^o : 0.3 g/l; C _{ph} : 100 and TOC conv 60% t 80 min	[128]	
Biological degradation	20–50	~1 atm	As such	Slurry or fixed bed reactor	Microbial cultures, fungi (support)	No	C _{ph} ^o : 0.4 g/l; removal rate 1.30 g _{ph} /l d	[133–135]	Commercial, Secondary pollution (spent microbial system)

Capitolo 4

Dimensionamento ed analisi economica

In questo capitolo si procede con il dimensionamento delle apparecchiature previste nell'impianto di *water scrubbing* rappresentato dal *pdf* di Figura 3.13 e riproposto in Figura A.2.

Si tratta di un dimensionamento di massima delle varie apparecchiature previste, adeguato al livello di dettaglio dello studio, uno studio di fattibilità al fine di valutare se la rimozione dei *tar* dal syngas tramite lavaggio con acqua sia competitiva con gli altri processi disponibili.

Oltre al dimensionamento delle apparecchiature viene presentata anche un'analisi economica semplificata dell'impianto stesso, in particolare sarà fornita una stima del costo d'investimento necessario.

4.1 Dimensionamenti

I dimensionamenti sono stati eseguiti sulla base delle informazioni e dei programmi di calcolo messi a disposizione dall'azienda. Quando possibile essi sono stati confrontati con quelli ottenuti seguendo le indicazioni trovate in letteratura.

4.1.1 Scrubber

La colonna di lavaggio costituisce il cuore dell'intero processo. A questa vengono alimentate due correnti: il syngas al fondo e l'acqua di lavaggio in testa. Dalla testa esce il syngas lavato e dal fondo l'acqua di lavaggio assieme ai *tar* separati in questo step. Non sono previsti altri ingressi o uscite di correnti.

Si è deciso di utilizzare un riempimento alla rinfusa, basandosi su precedenti esperienze aziendali in casi analoghi. In particolare si è proposto un riempimento di selle INTALOX, in acciaio inossidabile. L' utilizzo di acciai di elevata qualità è fatta per evitare problemi di corrosione dovuti alla presenza di CO₂ in soluzione acquosa, fenolo ed altri composti.

Vengono applicati tre diversi metodi per il dimensionamento del diametro e del riempimento della torre di lavaggio.

4.1.1.1. Metodo INTALOX

La descrizione dettagliata del metodo di calcolo è riportata nel file "IMTP High Performance Packing" reperito nel sito del fornitore: KOCH-GLITSCH.

I dati per il dimensionamento sono ricavati dalla simulazione del processo:

- portata di syngas: 108000 kg/h
- portata di liquido di lavaggio: 40000 kg/h
- densità del gas: 2.50 kg/m³
- densità del liquido: 977.62 kg/m³

Per la determinazione dell'altezza del riempimento è necessario assegnare un valore del diametro della colonna, che poi verrà verificato alla fine del calcolo per una successiva eventuale integrazione.

Il valore di diametro di tentativo è di 2.8 m.

Le equazioni per il dimensionamento prevedono il calcolo del parametro di flusso (Fs):

$$F_s = v\sqrt{\rho_G} \quad (4.1)$$

dove ρ_G è la densità del gas e v è la velocità superficiale del gas, calcolata dal rapporto fra portata volumetrica del gas e sezione retta della colonna. Si ottiene così $F_s=3.09 \text{ m/s} \cdot (\text{kg/m}^3)^{0.5}$.

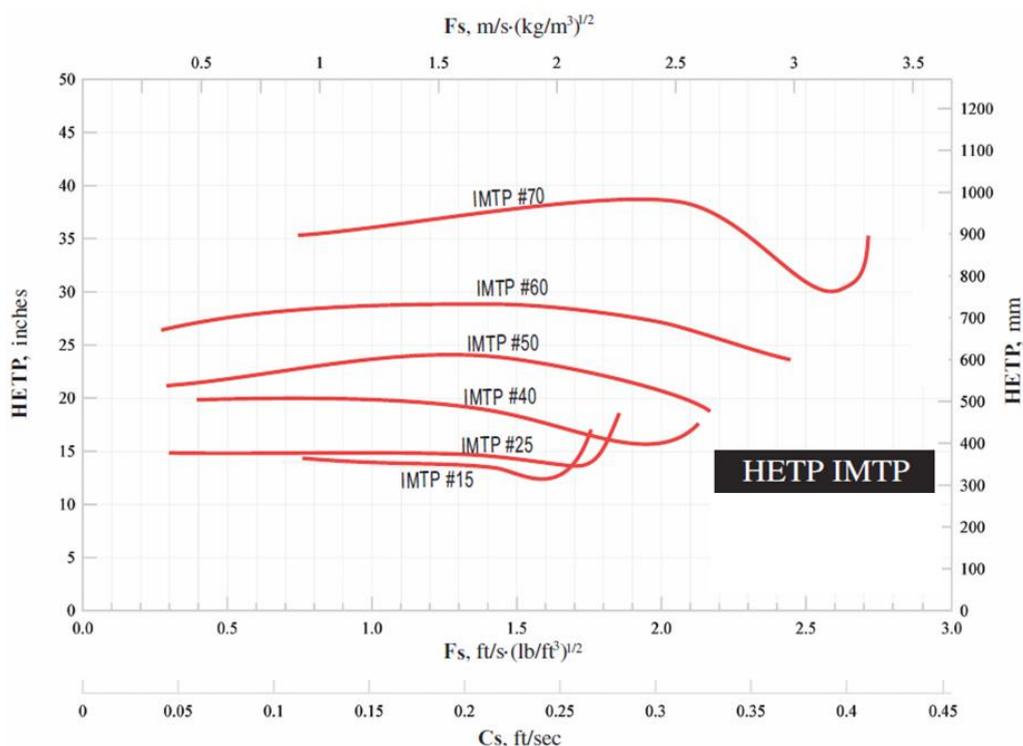


Figura 4.1: Andamento dell'HETP in funzione del parametro F_s per riempimento alla rinfusa costituito da selle INTALOX. Le diverse curve sono parametriche per diverse dimensioni del riempimento (www.koch-glitsch.com)

Il valore di HETP può essere ricavato dal grafico riportato in Figura 4.1. Per il tipo di riempimento scelto e per la particolare dimensione presa in considerazione (IMTP#70) si ottiene HETP=780 mm.

Considerando 4 stadi ideali e che l'efficienza di ogni stadio sia del 30%, (in accordo con Pilling, 1999), si ottiene un'altezza totale del riempimento di 10.40 m. Si è scelto di utilizzare due diversi letti di riempimento, ognuno di altezza 5.5 m, per permettere la redistribuzione del liquido a metà letto.

È necessario valutare anche che la portata di liquido alimentata in testa alla torre sia sufficiente per permettere una buona bagnatura del riempimento. Il valore di superficie specifica del riempimento in questione è riportato da Kolev *et al.* (2006), e permette di verificare che la Wetting Rate (WR) è maggiore del valore minimo proposto da Guarise (2005): $WR=0.096 > 0.08$ [m^3/hm].

Si nota inoltre che il valore della portata di liquido di lavaggio è 40000 kg/h, e non 30000 kg/h come proposto nel paragrafo 3.3.3.5, perché le condizioni operative precedentemente proposte non assicurano un'adeguata bagnatura del riempimento. Nell'Appendice A.1 si trova il bilancio di materia del sistema nel caso in cui si alimentino sia 30000 kg/h che 40000 kg/h di liquido allo scrubber.

Si può decidere di lavorare più o meno vicino alle condizioni di *flooding* scegliendo diversi valori del diametro della colonna. Ad esempio con $D=2.8$ m si lavora al 70% del *flooding*.

Pertanto il valore del diametro della colonna scelto è adeguato per le condizioni operative in esame.

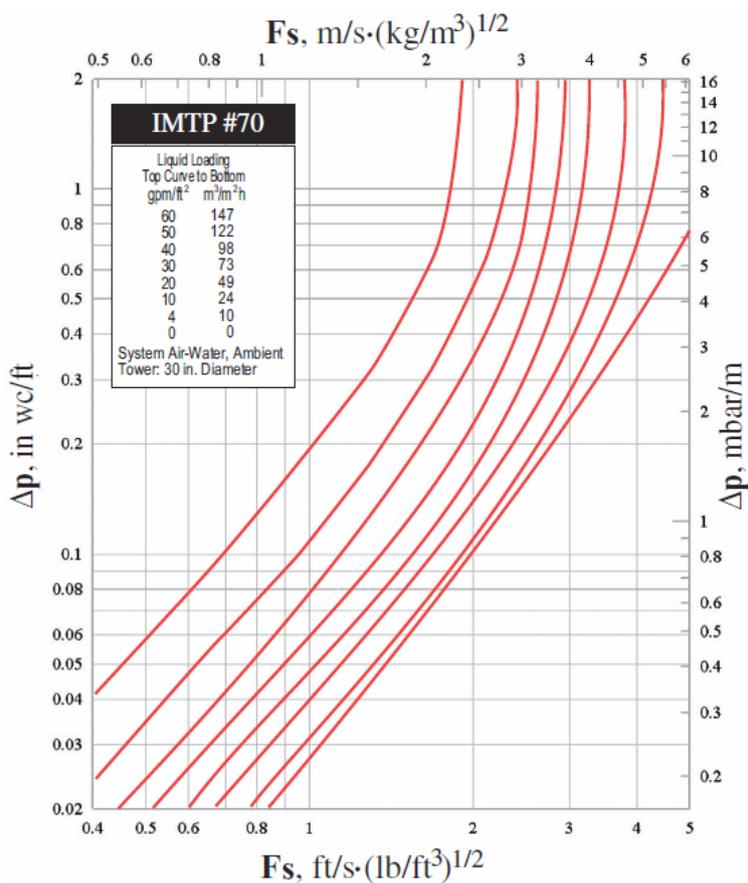


Figura 4.2: Diagramma per il calcolo delle perdite di carico per il riempimento del water scrubber (www.koch-glitsch.com)

I dimensionamenti che si svolgeranno di seguito però fanno riferimento al caso in cui la portata ricircolata è di 40000 kg/h di liquido.

L'aumento della portata di ricircolo causa una leggera diminuzione dell'efficienza di rimozione dei *tar* del sistema.

Da calcolare ci sono inoltre le perdite di carico dovute al passaggio del gas attraverso il riempimento. Per fare questo le informazioni necessarie sono F_s , ed il *liquid loading* (Ll), che si calcola con l'Equazione 4.2:

$$Ll = \frac{L}{A} \quad (4.2)$$

dove L è la portata volumetrica di liquido alimentata alla colonna e A è la sezione retta della colonna. Si ottiene $Ll=6.65 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

Utilizzando il grafico riportato in Figura 4.2 si vede che le perdite di carico attraverso il riempimento sono di circa 1.7 mbar/m, che implica una perdita di carico totale del sistema di circa 0.02 bar.

A questo valore vanno aggiunti i contributi dovuti ai distributori di liquido, demister ed altri componenti meccanici presenti in colonna.

In Tabella 4.1 sono riassunti i risultati ottenuti dal dimensionamento svolto.

Tabella 4.1: Riepilogo dei dati ottenuti dal dimensionamento della torre di lavaggio

Diametro colonna [m]	2.8
ΔP totali riempimento [bar]	0.02
Wetting Rate/Minimum Wetting Rate [-]	1.2

4.1.1.2. Metodo KG-Tower

Il diametro della torre di lavaggio è stato calcolato anche utilizzando un software diffuso nelle aziende di progettazione di processo. Questo software, denominato KG-Tower, permette sia di dimensionare un sistema di separazione, restituendo il valore del diametro della colonna, sia di valutare le performance di un sistema a disposizione, fornendo informazioni sulla vicinanza o meno alle condizioni di *flooding*, non è possibile calcolare l'altezza del letto di riempimento.

In Figura 4.3 è riportata la schermata in cui si inseriscono i valori delle portate di liquido e vapore e i dati necessari relativi a queste correnti.

Questo software richiede che siano inserite non le informazioni relative alle correnti in ingresso alla colonna, ma quelle relative alle portate di liquido e vapore all'interno della colonna nella sezione più critica della colonna stessa, cioè nella sezione in cui le portate sono maggiori.

The screenshot shows the 'LOADINGS' software window. At the top, there are menu options: File, Edit, Units, Window, Help. Below the menu is a header bar with the title 'LOADINGS' and window control buttons. The main interface is divided into several sections:

- Project Information:** Fields for Project Name, Tower Name, Case Name, Date (11-Oct-10), By, and Revision.
- Load Zones:** A grid with columns for Load 1 through Load 5 and rows for Zone (base), Description, and Tray or Bed Number (fondo).
- Vapor Section:** A table with 7 rows of properties (Mass Rate, Density, Volume Rate, Viscosity, Min. Rate, Max. Rate) and 5 columns for Load 1-5. Values are in red text. Density and Viscosity columns have 'Calc' buttons.
- Liquid Section:** A table with 7 rows of properties (Mass Rate, Density, Volume Rate, Surface Tension, Viscosity, Min. Rate, Max. Rate) and 5 columns for Load 1-5. Values are in black text.
- System Factor:** A field set to 0.85 and five 'Load OK' buttons, each with a 'Not active' status.
- Select Design:** Two buttons: 'Trays' and 'Packings' (which is highlighted).
- Buttons:** 'Comments' and 'Close' buttons.

	Load 1	Load 2	Load 3	Load 4	Load 5
Zone :	base				
Description :					
Tray or Bed Number :	fondo				
Vapor					
Mass Rate : kg/hr	122700	0	0	0	0
Density : kg/m ³	2.4960 Calc	1.1774 Calc	1.1774 Calc	1.1774 Calc	1.1774 Calc
Volume Rate : m ³ /s	13.66	0.00	0.00	0.00	0.00
Viscosity : cP	0.0236	0.0070	0.0070	0.0070	0.0070
Min. Rate : %	75.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Max. Rate : %	150.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Liquid					
Mass Rate : kg/hr	44450	0	0	0	0
Density : kg/m ³	997.000	1000.000	1000.000	1000.000	1000.000
Volume Rate : m ³ /h	44.584	0.000	0.000	0.000	0.000
Surface Tension : dyne/cm	53.820	18.713	18.713	18.713	18.713
Viscosity : cP	0.2260	0.9963	0.9963	0.9963	0.9963
Min. Rate : %	75.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Max. Rate : %	150.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Figura 4.3: Schermata del software KG-Tower per l'inserimento dati delle portate di liquido e vapore relative alla sezione della colonna più critica

Per ottenere le informazioni necessarie si è fatta convergere la simulazione, nella configurazione di Figura 3.12, avendo però cura di impostare la portata della corrente di ricircolo pari a 40000 kg/h.

I dati di viscosità e tensione di vapore sono stati ottenuti utilizzando un blocco *Calculator*.

Una volta inseriti i dati richiesti si preme il pulsante Packings, evidente in Figura 4.3, e si passa alla sezione successiva, riportata in Figura 4.4, in cui si sceglie in tipo di riempimento da utilizzare, e si calcola il diametro della colonna o si verificano le scelte fatte.

È possibile inoltre, inserendo l'altezza del letto di riempimento calcolare le perdite di carico totali dovute al passaggio del gas attraverso il letto.

Nel caso in esame si è valutato se il diametro della colonna scelto nel paragrafo precedente è verificato anche con questo metodo di calcolo.

Si è perciò inserito in valore di diametro di 2.8 m, dopo aver scelto il tipo di riempimento (selle INTALOX, #70), ed inoltre si è inserita un'altezza del letto di riempimento pari a 11 m.

I risultati restituiti indicano che il sistema lavora all'80% circa del *flooding (Capacity)*, che è di maggiore al valore trovato nel paragrafo precedente.

Le perdite di carico totali dovute al riempimento sono di 0.03 bar.

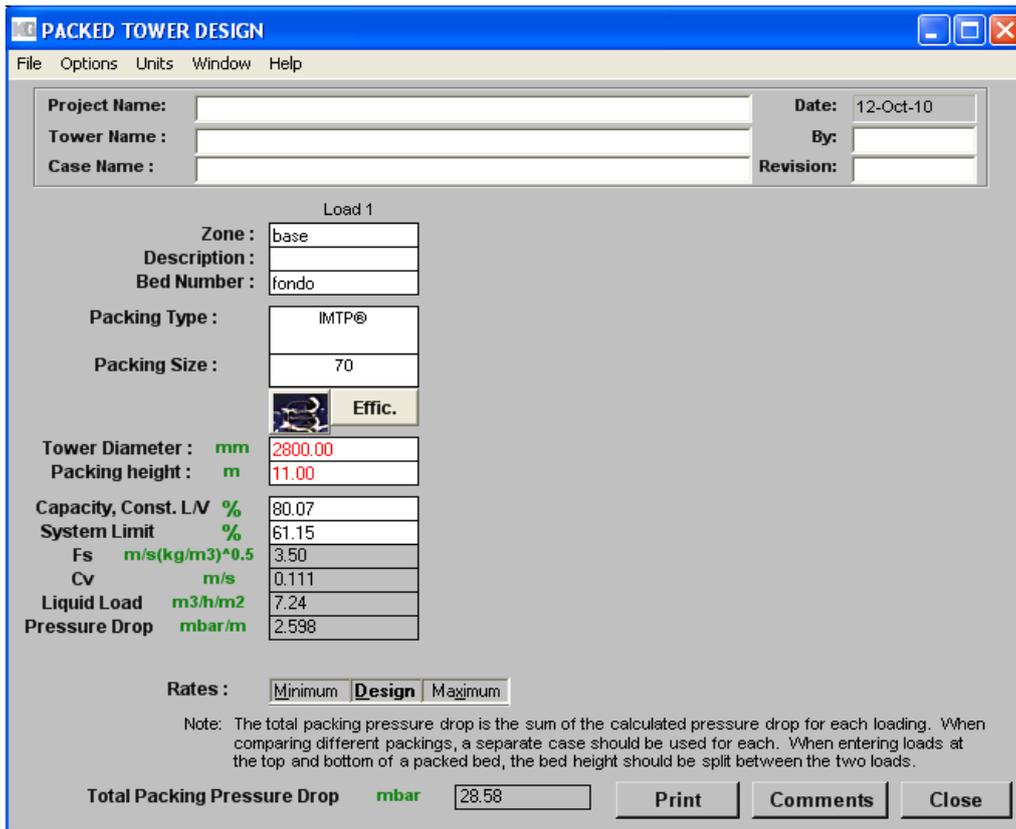


Figura 4.4: Schermata del software KG-Tower per la scelta del tipo di riempimento da usare e per il calcolo del diametro della colonna o della verifica delle condizioni operative scelte

4.1.1.3. Metodo Standard Foster Wheeler

Il diametro della colonna è stato determinato anche usando gli Standard Foster Wheeler, cioè i manuali aziendali per i dimensionamenti delle apparecchiature.

Il metodo di calcolo del diametro si basa sul diagramma di Figura 4.5, dove in ascissa è riportato il parametro di flusso F_{lv} :

$$F_{lv} = \frac{L}{G} \left[\frac{\rho_G}{\rho_L} \right]^{0.5} \quad (4.3)$$

Dove L , G sono le portate volumetriche di liquido e gas alimentante allo scrubber e ρ_L , ρ_G sono le rispettive densità.

Le curve di Figura 4.5 sono parametriche nelle perdite di carico, definite in pollici di H₂O per piede di letto impaccato, calcolate con l'equazione:

$$\frac{\Delta P}{z} = 0.117 * (F^{0.5}) \quad (4.4)$$

dove F è una costante (*packing factor*) che dipende dal tipo di riempimento usato ed il cui valore, per vari tipi di riempimenti, è fornito dall'azienda. Il valore di perdite di carico calcolato è di 0.78 inch H₂O/ft packing.

Utilizzando i valori di F_{IV} e $\Delta P/z$ calcolati si ricava il valore dell'ordinata del grafico caratteristica del nostro sistema, valore pari a 0.075.

Le condizioni di *flooding*, in termini di flusso ponderale del gas G_H , sono date da:

$$G_H = \left[\frac{0.075 * 32.2 * \rho_G (\rho_L - \rho_G)}{F * \mu_L^{0.1}} \right]^{0.5} \quad (4.5)$$

dove 0.075 è il valore ottenuto dal grafico di Figura 4.5, 32.2 è una costante del sistema, e ρ_L , ρ_G sono le densità del liquido e del gas, F è il *packing factor*, ed infine μ_L è la viscosità del liquido. Si ottiene un valore di G di 1.3 lb/sec*ft².

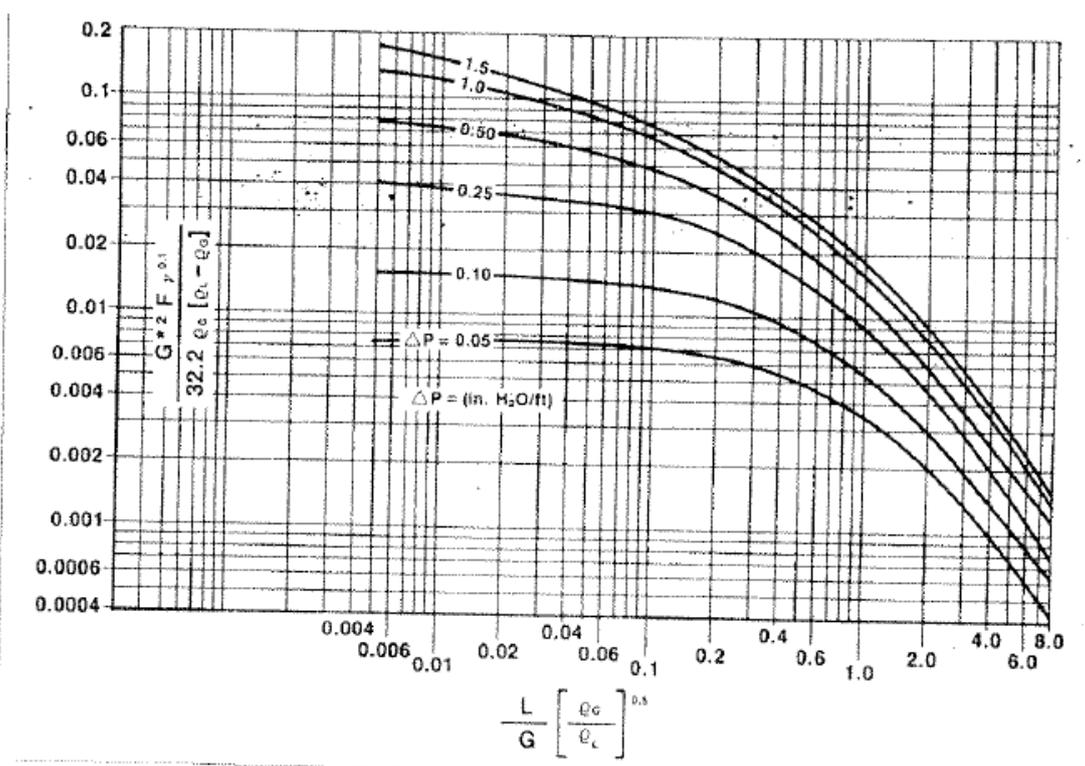


Figura 4.5: Generalized Pressure Drop Correlation Diagram utilizzato in Foster Wheeler per il dimensionamento delle colonne si separazione

Se si lavora all'80% del *flooding* e se la sezione retta della colonna è data da:

$$A = \frac{G_m}{0.8 * G_H} \quad (4.6)$$

nell'Equazione 4.6 Gm è la portata ponderale di gas. Dal valore di A ottenuto si calcola un diametro della colonna di 2.76 m, molto simile a quelli determinati in precedenza.

In Appendice A è riportata una rappresentazione schematica di una torre di *scrubbing* con le quote d'altezza dei vari componenti.

4.1.2 Scambiatori di calore

Questa sezione deve essere divisa in due parti, per il dimensionamento dell'*air cooler* e dello scambiatore E-102 (cfr Figura 3.13).

4.1.2.1. Air-cooler (E-101)

Secondo quanto riportato da Sinnott (2005), gli *air-cooler* per il raffreddamento di fluidi di processo, sono essenziali qualora ci sia mancanza di acqua di raffreddamento a disposizione, ma in alcuni casi possono essere competitivi con scambiatori ad acqua anche quando questa è largamente disponibile. In particolare se la temperatura minima del fluido di processo è maggiore di 65°C gli *air-cooler* sono più competitivi rispetto agli scambiatori ad acqua, che sono invece decisamente più vantaggiosi nel caso in cui la temperatura minima del fluido di processo scenda sotto i 50°C. Nell'intervallo di temperature tra 50°C e 65°C il tipo di scambiatore da scegliere va valutato volta per volta.

Nel caso in esame si è deciso di installare un *air-cooler* per il raffreddamento del gas in uscita dal *water scrubber* perché si richiede un raffreddamento fino 60°C. Se fosse necessaria una temperatura del gas più bassa si dovrebbe sostituire l'*air-cooler* con uno scambiatore ad acqua oppure implementare tale scambiatore a valle dell'*air-cooler*.

Gli *air-cooler* hanno un costo d'investimento dalle due alle tre volte maggiore degli scambiatori ad acqua (Mukherjee, 1997), principalmente per due motivi: da un lato il coefficiente globale di scambio termico di un fluido con l'aria è minore di quello con l'acqua, dall'altro la temperatura alla quale è disponibile l'aria è solitamente maggiore di quella dell'acqua di raffreddamento, infine con gli *air-cooler* bisogna considerare il costo dei ventilatori e dei relativi motori elettrici.

Un grande vantaggio degli *air-cooler* è che questi hanno un costo operativo molto minore degli scambiatori ad acqua.

Gli *air-cooler* consistono in una serie di tubi lungo cui è fatta passare una corrente d'aria (Sinnott, 2005). La circolazione dell'aria può essere forzata, se il ventilatore è posto sotto il fascio di tubi, o indotta, se è posto sopra. La Figura 4.6 mostra queste due possibili configurazioni.

Brown (1978) ha proposto un metodo per il dimensionamento di massima di un *air-cooler*, per applicare il quale servono i seguenti dati:

- calore da scambiare: 23 Gcal/h;
- temperatura del gas all'ingresso: $T_1=120^\circ\text{C}$;

- temperatura del gas uscita: $T_2=60^\circ\text{C}$;
- temperatura alla quale è disponibile l'aria di raffreddamento: $t_1=25^\circ\text{C}$;
- coefficiente globale di scambio termico: $U=45 \text{ Btu}/(\text{h}\cdot\text{ft}^2\cdot^\circ\text{F})$ (valore proposto da Brown 1978).

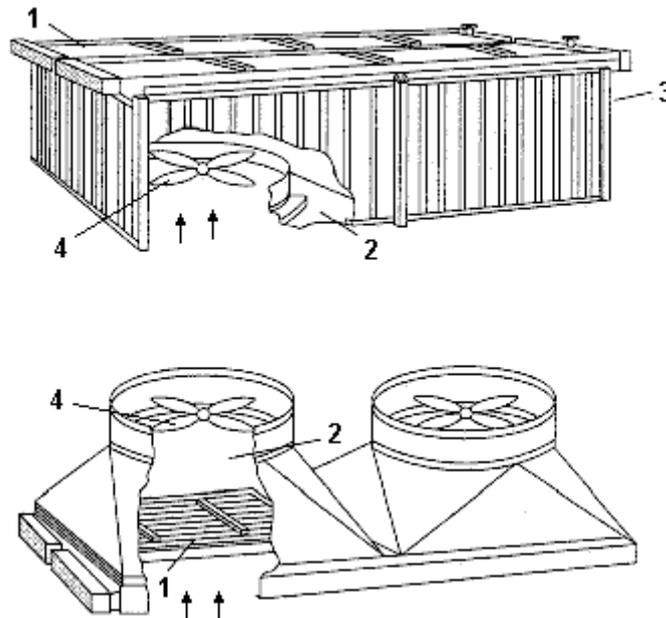


Figura 4.6: Esempio di air-cooler a circolazione forzata (sopra) ed indotta (sotto).
 (<http://www.lv-soft.com/fachwissen/fachartikel/aircooler.htm>)

Il procedimento *short-cut* per dimensionare *air-cooler* prevede il calcolo della differenza di temperatura (Δt) lato aria:

$$t_2 - t_1 = 0.005U \left[\frac{T_1 + T_2}{2} - t_1 \right] \quad (4.7)$$

$t_2 - t_1$ va corretto con un fattore che dipende dal differenza $T_2 - T_1$, ed il cui valore può essere ricavato dal grafico riportato da Brown (1978); per il sistema in esame esso vale 1.45 [-]. Si ottiene così la temperatura dell'aria dopo essere passata attraverso il fascio di tubi (46°C).

Si può ora calcolare il ΔT medio logaritmico ($\Delta T_{ML}=53^\circ\text{C}$), che pure va corretto con un fattore, proposto sempre da Brown (1978), che in questo caso è pari a 0.925. Si ottiene quindi $\Delta T_{ML}=50^\circ\text{C}$.

Con i dati le informazioni calcolate si può determinare l'area di scambio necessaria nell'*air-cooler*:

$$A = \frac{Q}{U \Delta T_{ML}} \quad (4.8)$$

Risulta $A=2137 \text{ m}^2$.

Per soddisfare questa richiesta sono utilizzati 8 *air-cooler* che, secondo le dimensioni standard, sono larghi 16 ft, con 2 ventilatori e 4 file di tubi lunghi 40 ft. Ciascun *air-cooler* sviluppa una superficie di scambio termico di 2976 ft^2 (277 m^2).

4.1.2.2. Scambiatore a fascio tubiero (E-102)

In questo caso la determinazione della superficie di scambio usando l'Equazione 4.8, utilizzando i dati:

- calore scambiato: $1.13 \cdot 10^6 \text{ kcal/h}$;
- coefficiente globale di scambio termico: $U=550 \text{ Kcal}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$;
- temperatura del fluido di processo all'ingresso: $T_1=120^\circ\text{C}$;
- temperatura del fluido di processo all'uscita: $T_2=60^\circ\text{C}$;
- temperatura dell'acqua di raffreddamento: $t_1=30^\circ\text{C}$;
- temperatura massima dell'acqua di raffreddamento all'uscita dallo scambiatore: $t_2=45^\circ\text{C}$.

Il valore del coefficiente globale di scambio termico è stato fornito da Foster Wheeler e comprende lo sporcamento del sistema.

Il valore di T_1 è quello della corrente acquosa che esce dal fondo dello scrubber, mentre T_2 è stata imposta come specifica nello scambiatore E-102.

Il ΔT_{ML} del sistema è 49°C , si può così calcolare un'area di scambio termico di 44 m^2 .

Si determinano quindi il numero di tubi necessario in uno scambiatore a fascio tubiero del tipo 1:1 ed il diametro dello scambiatore stesso, facendo riferimento alle informazioni fornite da Sinnott (2005).

Si alimenta il fluido di processo nei tubi e l'acqua di servizio nel fasciame. Infatti l'acqua di lavaggio trascina con sé parte dei *tar* che erano nel gas, che potrebbero depositarsi all'interno dei tubi e richiedere quindi interventi di pulizia.

Sulla base delle dimensioni standard dei tubi riportate da Sinnott (2005) si scelgono tubi di lunghezza 12 ft e con diametro esterno di 38 mm, con disposizione a reticolo triangolare, per assicurare uno scambio termico migliore.

Il numero di tubi necessario per raggiungere una superficie di 44 m^2 è 101. Il diametro del fascio di tubi è calcolato usando l'Equazione 4.9:

$$D_b = d_0 \left(\frac{N_t}{K_1} \right)^{1/n_1} \quad (4.9)$$

Dove d_0 è il diametro esterno dei tubi, N_t il numero totale dei tubi e K_1 ed n_1 sono due costanti che dipendono dalla disposizione dei tubi nel fasciame. Si ottiene $D_b=620 \text{ mm}$. La differenza

tra il diametro interno dello shell dello scambiatore e il diametro del fascio tubiero, nel caso si utilizzi uno scambiatore *Split-ring floating head* è di 63 mm circa.

Il diametro del guscio dello scambiatore è di 0.74 m.

4.1.3 Vessel

Per serbatoi di flash e di separazione gas-liquido gli standard Foster Wheeler fanno riferimento alla teoria proposta da Souders e Brown (1934) e poi largamente ripresa dalle *recommended practice* dell'API (American Petroleum Institute). Questo approccio è utilizzato per la determinazione del diametro dei serbatoi, mentre per quanto concerne la determinazione dell'altezza degli stessi si utilizza quello proposto da Wankat (2007).

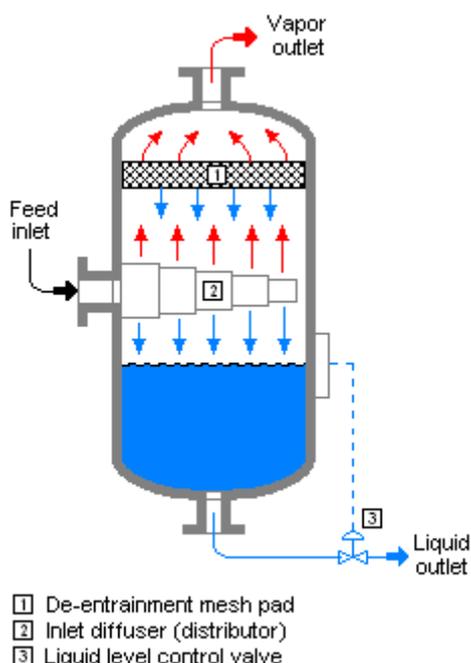


Figura 4.7: Rappresentazione schematica di un serbatoio di separazione liquido-vapore. (http://en.wikipedia.org/wiki/Souders-Brown_equation)

Souders e Brown (1934) propongono di calcolare la velocità del gas all'interno del serbatoio attraverso:

$$v = B \left(\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V} \right)^{1/2} \quad (4.10)$$

dove v è la velocità massima del vapore, B è una costante che dipende dalla pressione del sistema, ρ_L , ρ_V sono le densità del liquido e del vapore.

Si ottiene, per il vapore, il valore di velocità massima all'interno del barilotto. La sezione retta dello stesso, e quindi il diametro del separatore vengono calcolati di conseguenza.

In Figura 4.7 è riportata una schematizzazione di un *vessel*.

Il valore dell'altezza dei *vessel* è determinato sulla base del tempo di permanenza del liquido, dello spazio necessario per la corretta alimentazione del fluido e della presenza di dispositivi limitare il trascinamento di liquido.

4.1.3.1. Separatore S-101

Come già spiegato nel capitolo precedente il *vessel* S-101 opera solamente una separazione di fase, non è un *flash*.

Al serbatoio S-101 è alimentata una corrente multifase le cui frazioni di gas e liquido sono dovute alla specifica impostata nello scambiatore di calore E-101 (nel caso in esame si assegna una temperatura all'uscita dall'*air cooler*, e perciò della corrente alimentata ad S-101 pari a 60°C).

La corrente alimentata è costituita da:

- 33500 kg/h di liquido, con densità pari a 976 kg/m³;
- 84700 kg/h di vapore, di densità 4.5 kg/m³.

Si calcola che la velocità massima del vapore all'interno del serbatoio (Equazione 4.10) è di 1.57 m/s. Il valore di B utilizzato è 0.107 m/sec, suggerito da Sulzer per sistemi a pressione inferiore ai 10 bar ed ad elevata efficienza che utilizzano un *demister* (*crinkled wire mesh pad*).

Per far sì che la velocità del vapore sia inferiore a quella massima il *vessel* deve avere un diametro di almeno 2.1 m circa.

Si utilizza poi il programma messo a disposizione da Foster Wheeler per verificare che il diametro minimo del *vessel* ottenuto con questo procedimento sia simile a quello già calcolato, e per calcolare l'altezza.

Dopo una prima sezione d'inserimento dei dati del sistema il programma restituisce un valore di diametro minimo, visibile in Figura 4.8, simile a quello calcolato in precedenza.

Si nota che Foster Wheeler usa un parametro più conservativo per il calcolo della velocità massima del gas all'interno del serbatoio.

<u>Vessel Diameter</u>	
Vapour volumetric flow	18833 Am ³ /hr
	5,2 Am ³ /sec
Required cross sectional area	3,90 m ²
Vessel ID	2,227 m
Say	2,25 m
	3,98 m ² X-sectional area

Figura 4.8: *Diametro minimo del vessel calcolato usando il programma fornito da Foster Wheeler*

L'altezza del serbatoio è dovuta alla somma di alcuni contributi:

- h_L : serve a dare al liquido un tempo di permanenza del serbatoio;
- h_F : valuta lo spazio necessario per il corretto inserimento dell'alimentazione nel *vessel*, cioè la distanza tra il livello del liquido ed il punto in cui il flusso bifasico entra nel *vessel*;
- h_V : è lo spazio tra la l'ingresso dell'alimentazione e la testa del *vessel*. In questo caso bisogna considerare l'eventuale presenza di un *demister*.

Per calcolare il valore di altezza totale si sommano i tre contributi elencati sopra, e visibili in Figura 4.9 (Wankat, 2007).

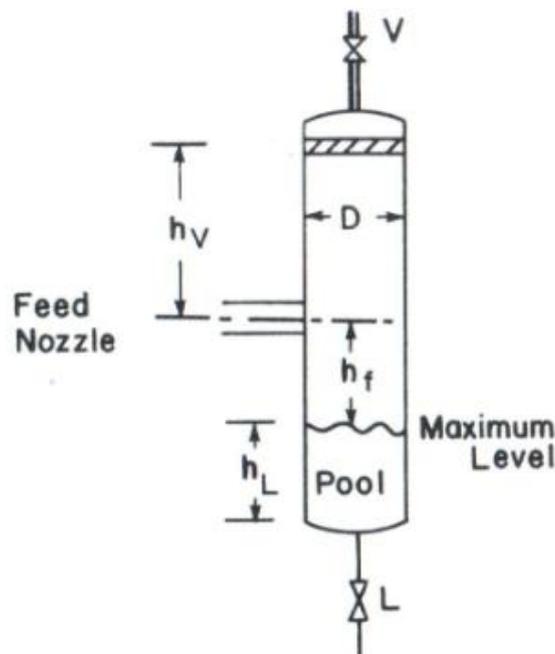


Figura 4.9: Schematizzazione dei tre contributi h_L , h_F , h_V che contribuiscono a determinare l'altezza del vessel. Wankat (2007)

Si ha che:

$$h_V = 36 + 1.5d \quad (4.11)$$

$$h_F = 12 + 1.5d \quad (4.12)$$

dove d è il diametro del condotto che alimenta il fluido al vessel. h_L si calcola invece assegnando un valore di tempo di permanenza del liquido nel serbatoio.

Assumendo che il diametro del condotto che alimenta il flusso bifasico sia 0.4 m, (fornito da Foster Wheeler), si ottiene $h_V = 1.55$ m e $h_F = 0.9$ m. Poiché il tempo di permanenza del liquido nel serbatoio, secondo i parametri proposti da Watkins (1967), è 15 min, si ottiene così che $h_L = 2.25$ m. L'altezza totale del vessel è perciò di 4.7 m. Utilizzando il programma di calcolo messo a disposizione da Foster Wheeler, si un'altezza di 4.9 m, un risultato molto simile al precedente.

Il valore del rapporto Altezza/Diametro (H/D) è 2.1, anche questo simile a quello proposto dall'azienda (2.0).

4.1.3.2. Flash F-101

Il procedimento per determinare la dimensione del *vessel* F-101 è particolare perchè la portata di gas liberata dalla fase liquida è quasi trascurabile se confrontata con quella di liquido, ed è costituita dal gas che si libera dalla fase acquosa a causa dell'abbassamento della pressione. Il diametro del *vessel* non può perciò essere calcolato basandosi sulla velocità interna del gas.

Il flusso della corrente gassosa in uscita dal *vessel* sarà comandato, in fase di esercizio, da una valvola di regolazione della pressione interna.

I dati di portata di alimentazione sono:

- portata di liquido alimentata: 63000 kg/h;
- densità del liquido: 979 kg/m³.

Il calcolo delle dimensioni del serbatoio parte da un rapporto altezza/diametro maggiore che nel caso precedente, in modo da limitare lo spazio disponibile per il gas nella parte superiore del *vessel*. Si sceglie un valore di H/D compreso tra 3 e 3.5.

Per h_V ed h_F si usano i valori minimi proposti da Wankat (2007) che sono rispettivamente 1.2 m per h_V e 0.3 m per h_F .

Lasciando al liquido un tempo di permanenza di circa 15 min all'interno del *vessel*, il volume richiesto per il liquido è di 16 m³.

Per determinare il valore del diametro del serbatoio si è utilizzato un metodo iterativo in cui al variare del valore del diametro scelto si è calcolato h_L e successivamente sommando h_V , h_F e h_L si è calcolato H/D. Si è variato il diametro del serbatoio fino a quando non si è ottenuto un valore di H/D accettabile, trovando 2 m, a cui corrispondono $h_L=5.1$ ed H/D=3.35.

4.1.4 Scelta della pompa

Nella scelta della pompa bisogna considerare che la portata di liquido da spostare può essere modificata in funzione della possibile variazione delle condizioni operative o per altri motivi. Per questo motivo si aumenta del 15% la portata di liquido di design che la pompa deve spostare. La portata così da pompare è di 46000 kg/h.

Si procede poi con il calcolo dell'NPSH in modo da rendersi conto se c'è rischio di cavitazione. Per fare questo ci servono alcune informazioni:

- pressione del liquido nel serbatoio in aspirazione: 3.5 bar;
- pressione di saturazione del liquido alla temperatura alla quale si trova: 0.6 bar;
- la pompa si trova circa un paio di metri sotto il pelo del liquido nel serbatoio a monte;
- le perdite di carico tra serbatoio a monte della pompa e la pompa sono trascurabili.

Utilizzando questi dati si ottiene un NPSH richiesto di circa 30 m, per cui non c'è perciò il rischio di cavitazione.

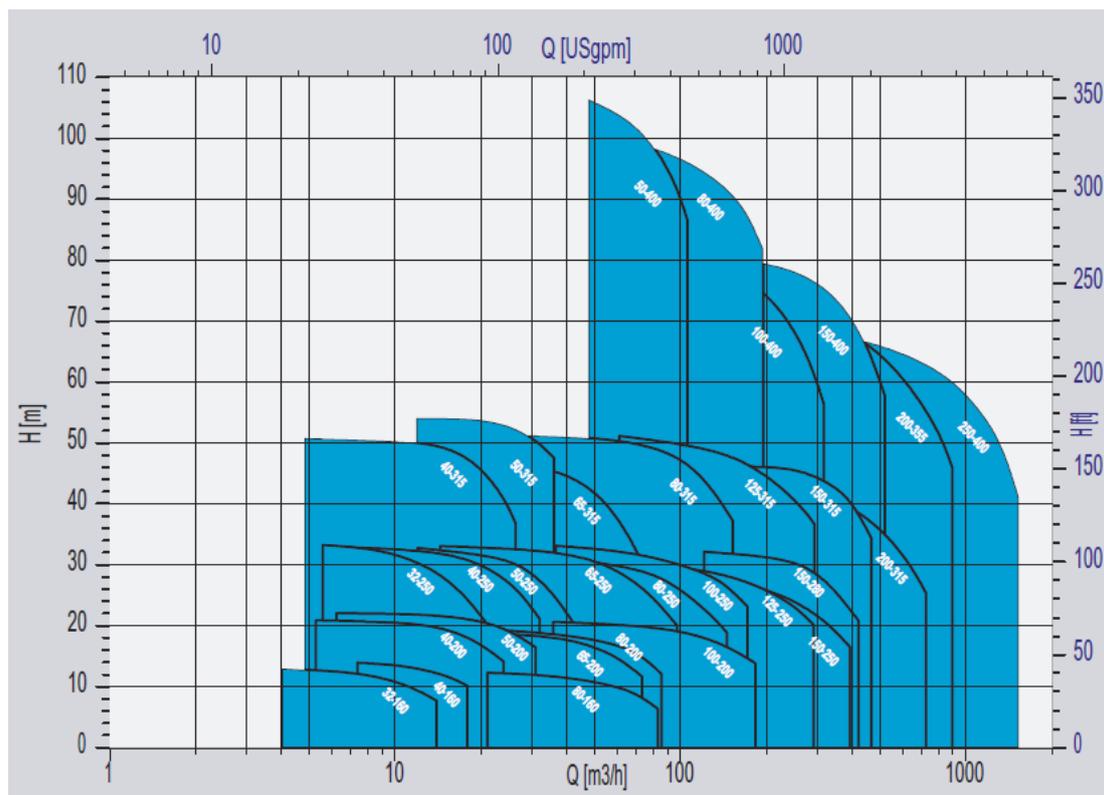


Figura 4.10: Diagramma per la selezione di una pompa per il ricircolo dell'acqua di lavaggio (<http://www.lawrencepumps.com/Documents/ROWA-MC-MCC-single%20page.pdf>).

Per determinare la prevalenza, le informazioni necessarie sono:

- ΔP tra mandata e aspirazione (differenza di pressione tra l'interno dello *scrubber* ed il serbatoio di aspirazione): 2 bar;
- differenza d'altezza da superare perché il liquido sia alimentato allo *scrubber*: 15 m;

Si aumenta il valore ottenuto del 15%, per tener conto delle perdite di carico a valle della pompa. Questo aumento non prende in considerazione solo le perdite di carico, ma permette di calcolare una prevalenza conservativa nel caso di variazione delle condizioni d'esercizio del sistema. Il valore totale richiesto è 40 m.

Per scegliere la pompa da installare nel sistema si utilizza il grafico di Figura 4.10, dove sono riportate le curve caratteristiche di pompe centrifughe. La pompa che si sceglie è la numero 65-315. Per il calcolo della potenza si usa l'Equazione proposta da Perry *et al.* (1999):

$$P = HQ / 3.599 \cdot 10^6 \quad [\text{kW}] \quad (4.13)$$

dove H è la prevalenza totale, in Pa, Q è la portata pompata, in m^3/h . Il risultato ottenuto è di 4.3 kW. La potenza all'albero è 6.6 kW, considerando che la pompa abbia un'efficienza del 65%.

4.2 Analisi economica

Con riferimento al diagramma di processo di Figura 3.13, si è proceduto alla stima del costo d'investimento dell'impianto, basandosi sul metodo proposto da Turton *et al.* (2009). L'analisi si è limitata al *capital cost*, il costo relativo alla marcia dell'impianto in condizioni stazionarie (*manufacturing cost*).

4.2.1 Determinazione del costo d'investimento

È consuetudine svolgere l'*Order-of-Magnitude-Estimate* dopo avere fatto uno studio di fattibilità, come è successo nel caso in esame.

Per ottenere il costo d'investimento di un impianto è necessario determinare il costo delle apparecchiature più importanti.

A tale scopo va identificato un *Equipment cost attribute* per ognuna delle apparecchiature considerate. L'*Equipment cost attribute* è il parametro che si usa per correlare il costo dell'apparecchiatura stessa alla sua dimensione. Ad esempio nel caso di uno scambiatore di calore l'*Equipment cost attribute* è la superficie di scambio termico.

La formula proposta da Turton *et al.* (2009) per il calcolo del costo d'acquisto di un'apparecchiatura è:

$$\log_{10} C_p^0 = K_1 + K_2 \log_{10} (A) + K_3 \left[\log_{10} (A)^2 \right] \quad (4.14)$$

dove C_p^0 è il costo dell'apparecchiatura operante a pressione atmosferica e costruita in acciaio al carbonio, K_1 , K_2 e K_3 sono tre costanti che dipendono dal tipo di apparecchiatura ed A è la dimensione, che deve essere entro limiti definiti, del parametro usato come *Equipment cost attribute*.

Tabella 4.2: Parametri K_1 , K_2 e K_3 usati per gli equipment presenti nella configurazione d'impianto presa in considerazione, Turton *et al.* (2009)

Equipment	K_1	K_2	K_3	Equipment cost attribute
Scrubber	3,4974	0,4485	0,1074	volume della torre
Riempimento	2,4493	0,9744	0,0055	volume del riempimento
Air-Cooler	4,0336	0,2341	0,0497	superficie di scambio
Scambiatore a fascio tubiero	4,8306	-0,8509	0,3187	superficie di scambio
Vessel	3,4974	0,4485	0,1074	volume del vessel
Pompa	3,3829	0,0536	0,1538	potenza richiesta

I valori dei parametri K_1 , K_2 e K_3 usati per le diverse apparecchiature di nostro interesse sono riportati in Tabella 4.2.

Nel caso il valore dell'*Equipment cost attribute* sia al di fuori dai limiti, per calcolare C_p^0 si utilizza:

$$\frac{C_a}{C_b} = \left(\frac{A_a}{A_b} \right)^n \quad (4.15)$$

dove C è il costo d'acquisto, A è l'*Equipment cost attribute* ed n è il *cost exponent*. I pedici a e b si riferiscono, rispettivamente al valore dell'*Equipment cost attribute* per il quale si vuole determinare il costo dell'apparecchiatura, ed a quello per il quale il costo della stessa apparecchiatura è noto.

Nel caso in cui l'apparecchiatura operi a pressione diversa dalla atmosferica e non sia costruita acciaio al carbonio il valore di C_p^0 è corretto attraverso la:

$$C_{BM} = C_p^0 F_{BM} = C_p^0 (B_1 + B_2 F_M F_P) \quad (4.16)$$

dove B_1 e B_2 sono due costanti che variano in funzione del tipo di apparecchiatura, F_M ed F_P sono costanti che dipendono rispettivamente dal materiale usato per la costruzione dell'apparecchiatura (F_M) e dalla pressione di lavoro (F_P).

Il costo C_{BM} , definito come *bare modules cost*, rappresenta una somma dei costi diretti ed indiretti necessari per costruire di un'apparecchiatura. Alcuni costi che contribuiscono al calcolo di C_{BM} sono quelli per:

- l'acquisto del terreno dove poter costruire l'impianto;
- il tempo impiegato per la progettazione del processo;
- l'amministrazione e mantenimento di edifici (uffici, sale di controllo, mense..);
- lo stoccaggio di parte delle materie prime o di servizio.

I valori di F_M si possono ottenere da un grafico riportato da Turton *et al.* (2009), quelli di F_P vanno calcolati con:

$$\log_{10} F_P = C_1 + C_2 \log_{10}(P) + C_3 (\log_{10} P)^2 \quad (4.17)$$

Dove C_1 , C_2 e C_3 sono costanti, e P è la pressione operativa.

Nel caso dei *vessel* si utilizza invece l'equazione:

$$F_{P,vessel} = \frac{\frac{(P+1)D}{2[850-0.6(P+1)]} + 0.00315}{0.0063} \quad (4.18)$$

dove P è la pressione d'esercizio e D è il diametro del *vessel*.

In Tabella 4.3 sono riportati i valori di B_1 e B_2 usati per la correzione del costo delle apparecchiature.

Tabella 4.3: Valori delle costanti B_1 e B_2 usati per correggere i costo delle apparecchiature ottenuto con l'Equazione 4.14, Turton et al. (2009)

Equipment	B_1	B_2
Scrubber	2,25	1,82
Riempimento	-	-
Air-Cooler	0,96	1,21
Scambiatore a fascio tubiero	1,63	1,66
Vessel	2,25	1,82
Pompa	1,89	1,35

I valori delle costanti F_M , relativi al tipo di materiali usato per la costruzione delle apparecchiature, sono elencati in Tabella 4.4.

Tabella 4.4: Scelta del materiale usato per la costruzione delle apparecchiature e relativo valore del parametro F_M , Turton et al. (2009)

Equipment	Materiale	F_M
Scrubber	CS	1.6
Riempimento	-	-
Air-Cooler	Al-tube	1.4
Scambiatore a fascio tubiero	CS-shell/Cu-tube	1
Vessel	CS	1.6
Pompa	Carbon steel	1.6

I costi delle apparecchiature riportati da Turton et al. (2009) fanno riferimento all'anno 2001, è perciò necessario riportare i loro valori all'anno corrente attraverso l'espressione:

$$C_2 = C_1 \left(\frac{I_2}{I_1} \right) \quad (4.19)$$

dove C è il costo d'acquisto, I è il *cost index*, mentre il pedice I si riferisce all'anno per il quale è noto il costo dell'apparecchiatura e quello 2 si riferisce all'anno per il quale il costo deve essere calcolato.

Come *cost index* si è utilizzato il *Chemical Engineering Plant Cost Index*, di cui sono disponibili valori per gli anni dal 1950 al 2009 (<http://www.scribd.com/doc/30495605/VARIACION-DE-CEPCI>).

4.2.1.1. Scrubber

Utilizzando le informazioni relative all'altezza della colonna di assorbimento, riportate in Figura A.2 si calcola che il volume della stessa colonna è di circa 95 m^3 , per cui il cui costo calcolato dall'Equazione 4.14, risulta essere pari a 63700 \$. Correggendo questo valore ottenuto con l'Equazione 4.15 ed usando il *Chemical Engineering Plant Cost Index* per riportare il costo all'anno 2009 si ottengono 427500 \$.

Per quanto riguarda il riempimento invece, dalle informazioni a disposizione si sa che ne sono necessari 70 m^3 , per un valore di C_p^0 uguale a 18500 \$. Per correggere il valore del costo in

questo caso si è usata sempre l'Equazione 4.16, ma ponendo di $F_{BM}=7$. Il costo totale del riempimento rapportato all'anno 2009 è di circa 167700 \$.

4.2.1.2. Scambiatori di calore

Come riportato nel paragrafo 4.1.2.1., relativo al dimensionamento dell'*air-cooler* si è calcolato che è necessario utilizzare un'*air-cooler* con 2136 m² di superficie di scambio termico.

Questo fa sì che l'*air-cooler* costi circa 800000 \$.

Per quanto concerne lo scambiatore *Split-ring floating head* il costo totale calcolato è di 80000 \$.

4.2.1.3. Vessel

Per i *vessel* il valore di C_p^0 è calcolato usando l'Equazione 4.14, dove il fattore di correzione di C_p^0 in funzione della pressione viene calcolato con l'Equazione 4.19. Per usare quest'equazione è necessario che lo spessore dei *vessel* sia maggiore di un valore minimo (pari a 0.0063 m), nel caso contrario si pone $F_{P,vessel}=1$. Se la pressione alla quale opera il *vessel* è minore di -0.5 barg si assume $F_{P,vessel}=1.25$.

Per calcolare il valore dello spessore del *vessel* si usa l'Equazione:

$$t = \frac{PD}{2SE - 1.2P} + CA \quad (4.20)$$

dove t è lo spessore del *vessel*, P è la pressione di progetto, D il diametro del *vessel*, S la massima pressione alla quale il *vessel* può lavorare (dipende dal materiale con cui è stato costruito), E un parametro che dipende da come sono state fatte le saldature e CA è un secondo parametro che considera la possibile corrosione del metallo.

Il costo calcolato per i *vessel* è riportato in Tabella 4.5.

Tabella 4.5: Costo delle unità S-101 e F-101 ottenuto dall'equazione 4.13 e totale riferito all'anno 2009

Equipment	Costo da Eq. 4.14 [\$]	$F_{P,vessel}$	Costo totale riferito al 2009 [\$]
S-101	17600	1,77	169400
F-101	15600	1,63	141500

Il valore di $F_{P,vessel}$ è maggiore di 1 per entrambi, in tutti e due i casi lo spessore maggiore è di 0.0063 m.

4.2.1.4. Pompa

La determinazione del costo di massima della pompa che serve per ricircolare il liquido di lavaggio è stata eseguita sulla base delle informazioni a disposizione.

Secondo il procedimento sopra descritto si è calcolato che la pompa dovrebbe costare 20800 \$.

4.2.1.5. Riepilogo

Riassumendo i valori ottenuti nei paragrafi precedenti e sommandoli si ottiene che il costo totale dell'impianto di *water scrubbing* è di 1806900 \$ che corrisponde, secondo il valore di cambio euro-dollaro relativo al 19/11/2010 a circa 1373000 €. La Tabella 4.6 sintetizza i costi d'acquisto delle apparecchiature ed il costo totale dell'impianto (relativo all'anno 2009).

Tabella 4.6: *Costo delle apparecchiature previste nell'impianto di water scrubbing e costo totale dell'impianto stesso*

Equipment	Costo [\$]
T-101	427500
Riempimento	167700
E-101	800000
E-102	80000
S-101	169400
F-101	141500
P-101	20800
TOTALE	1806900

Il valore di costo ottenuto comprende il piping, la strumentazione il trasporto in situ delle apparecchiature ed il montaggio.

Conclusioni

L'obiettivo di questa tesi è stato valutare le prestazioni di un processo di *water scrubbing* per la rimozione dei composti idrocarburi condensabili (*tar*) dal syngas ottenuto mediante gassificazione della biomassa in un gassificatore a letto fluidizzato.

Il lavoro si è occupato anche del dimensionamento e della successiva analisi economica.

Per poter svolgere queste analisi è stata eseguita la simulazione del processo con il simulatore di processo PRO II, versione 8.3.

I risultati ottenuti hanno evidenziato che è possibile raggiungere una separazione dei composti classificabili come *tar* dal syngas in una percentuale che varia dal 40% al 50%, in funzione della configurazione del sistema adottata. In particolare questo processo permette la totale rimozione dei *tar* di classe 5, quelli responsabili dei problemi di sporco delle apparecchiature.

Non ritenendo sufficiente il risultato ottenuto, si è voluto approfondire come raggiungere la rimozione pressoché totale dei *tar*.

Prima di poter usare il syngas per la produzione di *chemicals* è necessario che il gas stesso sia purificato, rimuovendo la CO₂ e i gas acidi, allo stesso modo di quando il syngas è ottenuto dalla gassificazione del carbone.

Nel caso in esame si è visto che modificando gli step di preparazione del syngas per la sua alimentazione al processo Rectisol si ottiene una rimozione del 99% dei *tar* ed in particolare dell'80% del benzene presente. Il valore di composizione dei BTX nel syngas ottenuto, che si alimenta alla torre di lavaggio del processo Rectisol, è dello stesso ordine di grandezza di quello riportato in letteratura. Si può perciò alimentare il gas ottenuto dalla gassificazione della biomassa al processo Rectisol per la rimozione di CO₂ e gas acidi.

Con questo risultato, si è dimostrato che il trattamento di *water scrubbing* può essere usato per preparare il syngas prima del processo Rectisol, il quale è previsto nella maggior parte dei casi di rimozione dei gas acidi a valle di qualunque sistema di rimozione dei *tar*.

Il dimensionamento di massima delle apparecchiature coinvolte nel sistema di *water scrubbing* proposto ha permesso di ottenere le informazioni necessarie per eseguire un'analisi economica dell'impianto, identificando l'ordine di grandezza del costo d'investimento, che è risultato essere pari a circa 1,8 milioni di dollari.

Riferimenti bibliografici

- Aichernig C., Hofbauer H., Koch R.. 5 years of operating experience with a 2MW CHP plant based on wood gasification in Güssing, Austria
- Al-Dury S.S.K. (2009). Removal of tar in biomass gasification process using different carbon material. *Chemical Engineering Transactions*, **18**, 665-670.
- Asadullah M., Ito S., Kunimori K., Yamada M., Tomishige K. (2002). Biomass gasification to hydrogen and syngas at low temperatures: novel catalytic system using fluidized-bed reactor. *Journal of catalysis*, **208**, 255-259.
- Barroso José Manuel (2010) *EUROPE 2020 - An European strategy for smart, sustainable and inclusive growth*. Brussels
- Bartone L. M., White J., (2007) Industrial size gasification of syngas, substitute natural gas and power production DE-AC26-04NT41817.401.01.05.002
- Belgiorno, V., De Feo G., Della Rocca C. (2003). Energy from Gasification of Solid Wastes. *Waste Management*, **23**, 1-15.
- Bhave A. G., Vyas D. K., Patel J. B. (2008). A wet packed bed scrubber-based producer gas cooling-cleaning system. *Renewable Energy*, **33**, 1716-1720.
- Brage C., Yu Q., Sjöström K. (1996). Characteristics of evolution of tars from wood pyrolysis in a fixed-bed reactor. *Fuel*, **75**, 213-219.
- Bridgwater A.V. (1994). The technical and economical feasibility of biomass gasification for power generation. *Fuel*, **74**, 631-653.
- Brown R. (1978). Design of air-cooled exchangers. A procedure for preliminary estimates. *Chem. Eng.*, **85** (March 27th) 108-111
- Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L. (2008) Technologies for removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, **160**, 265-288.
- Cusack R. W. (1996). Solve wastewater problems with liquid/liquid extraction. *Chemical engineering Progress*, **92**, 56-63.
- El-Rub Z. A. (2008). Biomass char as an in-situ catalyst for tar removal in gasification systems. *Ph.D. Thesis*, Twente University, The Netherland.
- Fagbemi L., Khezami L., Capart R. (2001). Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar. *Applied Energy*, **69**, 293-306.
- Fjellerup J., Ahrenfeldt J., Henriksen U., Gøbel B. (2005). Formation, decomposition and cracking of biomass tars in gasification. *Report*, Technical University of Denmark, Denmark.

- Garcia L., French R., Czernik S., Chornet E. (2000). Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effect of catalyst composition. *Applied catalysis*, **201**, 225-239.
- Gerber A.M. (2007) Review of novel catalyst for biomass tar cracking and methane reforming. *Report*, PNNL-16950.
- Graziano G. (1999). Hydrophobicity of benzene. *Biophysical Chemistry*, **82**, 69-76.
- Guarise G. B. (2005). *Lezioni di impianti chimici. Distillazione, Assorbimento, Estrazione liquido-liquido*. (2th edition). CLEUP Editrice, Padova.
- Kiel J.H.A., van Paasen S.V.B., Neef J.P.A., Devi L., Ptasinski K.J., Janssen F.J.J.G., Meijer R., Berends S.H., Temmink H.M.G., Brem G., Padban N., Bramer E.A. (2004). Primary measures to reduce tar formation in fluidized-bed biomass gasifiers. *Report*, ECN-C—04-014.
- Kohl A., Nielsen R. (1997). *Gas purification*. (5th edition) Gulf Publishing Company, Houston-Texas
- Kolev N., Nakov S., Ljutzkanov L., Kolev D. (2006) Comparison of the effective surface area of some highly effective random packings third and fourth generation. *Symposium series no. 152*
- Könemann J. W. (2010). OLGA technology – tar removal in biomass gasification processes. *Technical Information Paper*, Dahlen head offices, The Netherlands.
- Lattner F., Timmerer H., Haselbacher P. (2007). Biomass gasification – State of the art description. *Report*. Graz University of Technology, Austria.
- Ledesma E.B., Kalish M.A., Nelson P.F., Wornat M.J., Mackie J.C. (2000). Formation and fate of PAH during the pyrolysis and fuel-rich combustion of coal primary tar. *Fuel*, **79**, 1801-1814.
- Lurgi (2010). The rectisol Process. Lurgi's leading technology for purification and conditioning of synthesis gas. *Brochure*.
- Mandwe D. S., Gadge S. R., Dubey A. K., Khambalkar V. P. (2006) Design and development of a 20 kW cleaning and cooling system for a wood-chip gasifier. *Journal of Energy in Southern Africa*, **17**, 65-69.
- Milne T.A., Evans R.J., Abatzoglu N. (1998) Biomass gasifier "Tars": their nature, formation and conversion. *Report NREL/TP-570-25357*.
- Morf P., Hasler P., Nussbaumer T. (2002) Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel*, **81**, 843-853.
- Mostafazadeh A. K., Rahimpour M. R., Shariati A. (2009). Vapor-liquid equilibria of water + triethylen glycol (TEG) and water + triethylen glycol (TEG) + toluene at 85 kPa. *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 876-881.
- Mukherjee R. (1997). Effectively design of air-cooled heat exchangers. *Chem. Eng. Progress*, **93**, 26-47.

- Outotec. OUTOTEC EDITUBR wet electrostatic precipitator. *Brochure*
- Paisley M. A., Corley R. N., Dayton D. C. (2007) Advanced biomass gasification for the economical production of biopower, fuels and hydrogen – implementation in Montgomery, New York. *Report*, Taylor Biomass Energy.
- Perry R. H., Green D. W., Maloney J. O. (1999). *Perry's chemicals engineers' handbook*. (7th edition) Mc Grow Hill.
- Pilling M. (1999) Column Efficiency – What to expect and why. *Sulzer Chemtech*, USA
- Pfeifer C., Hofbauer H. (2008). Development of catalytic tar decomposition downstream from a dual fluidized bed biomass stream gasifier. *Powder Technology*, **18**, 9-16.
- Phuphuakrat T., Namioka T., Yoshikawa K. (2010). Adsorptive removal of biomass tar using and oily material. *Bioresource Technology*
- Phuphuakrat T., Nipattummakul N., Namioka T., Kerdsuwan S., Yoshikawa K. (2010). Characterization of tar content in syngas produced in a downdraft type fixed bed gasification system from dried sewage sludge. *Fuel*, doi:10.1016/j.fuel.2010.01.015.
- Polin B., Prausnitz J. M., O'Connell J.P. (2007). *The properties of gasses and liquids* (5th edition). Mc Graw Hill, New York (U.S.A).
- QVF Engineering GmbH (2010). Recovery of high boiling solvents from wastewater. *Brochure*.
- Rabou L.P.L.M. (2004). Biomass tar recycling and destruction in a CFB gasifier. *Fuel*, **84**, 577-581.
- Rajvanshi A. K. (1986). Biomass gasification. In: Alternative energy in agriculture. *Alternative Energy in Agriculture*, **4**, 83-102.
- Rath J., Staudinger G. (2001). Vapour phase cracking of tar from pyrolysis of birch wood. *BIBLID*, **2**, 83-94.
- Reed T. B., Das A. (1988). Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems. *Solar energy research institute*, SRI/SP-271-30022.
- Sinnott R. K. (2005). *Coulson and Richardson's chemical engineering series. Chemical engineering design, Volume 6* (4th edition) Elsevier
- Smith J. M., van Ness H. C., Abbott M. M. (2001). *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. (6th edition). Mc Graw Hill, New York (U.S.A).
- Souders M., Brown G. G. (1934). Design of fractionating columns, entrainment and capacity. *Industrial & Engineering Chemistry* **38**, (1) 98-103
- Stiegel G. J., Maxwell R. C. (2001). Gasification technologies: the path to clean, affordable energy in the 21st century. *Fuel Processing Technology*, **71**, 79-97.
- Stevens D. J. (2001). Hot gas conditioning: recent progress with large-scale biomass gasification systems. *Report*, NREL/SR-510-29952.
- Sulzer Chemtech (2010). Gas/liquid separation technology

- Sundac N. (2007). Catalytic cracking of tar from biomass gasification. *Report*, Lund University, Svezia.
- Tomishige K., Miyazawa T., Asadulla M., Ito S., Kunimori K. (2003). Catalyst performance in reforming of tar derived from biomass over noble metal catalysts. *Green Chemistry*, **5**, 399-403.
- Trliday J. O. (1984). Liquid-liquid equilibria for system benzene-water-methanol. *J. Chem. Eng. Data*, **29**, 321-324.
- Turtun R., Bailie R. C., Whiting W. B., Shaeiwitz J. (2009). *Analysis, synthesis and design of chemical processes*. (3rd edition). Prentice Hall
- van Paasen S.V.B., Boerrigter H., Kuipers J., Stokes A.M.V., Struijk F., Scheffe A. (2005). Tar dewpoint analyser for application in biomass gasification product gases. *Report*, ECN-C--05-026.
- van Paasen S.V.B., Kiel J.H.A. (2004). Tar formation in a fluidized-bed gasifier – impact of gasifier operating conditions. *Report*, ECN-C--04-013.
- Venter D. L., Nieuwoudt I. (2001). Liquid-liquid equilibria for phenolic compounds, neutral oils, and nitrogen basas at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 813-822.
- Watkins R. N. (1967). Sizing separators and accumulators. *Hydrocarbon Processing*, **46** (11) 253-256.
- Wankat P. C. (2007). *Separation process engineering* (2th edition) Prentice Hall
- Zwart R., van der Heijden S., Emmen R., Bentzen J. D., Ahrenfeldt J., Stoholm P., Krogh J. (2010). Tar removal from low-temperature gasifiers. *Report*, ECN-E—10-008.

Siti web:

- http://www.syngen.it/home/gassificazione_trattamento.asp (ultimo accesso 07/06/2010)
- <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (ultimo accesso 05/06/2010)
- <http://www.chemsynthesis.com/> (ultimo accesso 05/06/2010)
- <http://www.lookchem.com/> (ultimo accesso 09/06/2010)
- <http://www.thersites.nl/> (ultimo accesso 01/07/2010)
- https://www.e-education.psu.edu/png520/m11_p2.html/ (ultimo accesso 14/07/2010)
- <http://ec.europa.eu/eu2020/pdf/COMPLET%20IT%20BARROSO%20-%20Europe%202020%20-%20IT%20version.pdf> (ultimo accesso 26/09/2010)
- http://www.lurgi.com/website/fileadmin/user_upload/1_PDF/1_Broshures_Flyer/englisch/0308e_Rectisol.pdf (ultimo accesso 04/10/2010)
- <http://www.uop.com/objects/97%20Selexol.pdf> (ultimo accesso 06/10/2010)
- <http://www.koch-glitsch.com/Document%20Library/KGIMTP.pdf> (ultimo accesso 11/10/2010)

- <http://macro.lsu.edu/HowTo/solvents/Methyl%20Isobutyl%20Ketone.htm> (ultimo accesso 15/10/2010)
- <http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pim063.htm> (ultimo accesso 16/10/2010)
- <http://www.lv-soft.com/fachwissen/fachartikel/aircooler.htm> (ultimo accesso 09/11/2010)
- <http://www.scribd.com/doc/30495605/VARIACION-DE-CEPCI> (ultimo accesso 10/11/2010)
- <http://www.lawrencepumps.com/Documents/ROWA-MC-MCC-single%20page.pdf> (ultimo accesso 11/11/2010)
- <http://www.cambioeurodollaro.it/> (ultimo accesso 19/11/2010)
- <http://www.chemguide.co.uk/organicprops/phenol/background.html> (ultimo accesso 15/10/2010)

Appendice A

Si vogliono riportare qui le immagini delle schermate del simulatore PRO II che descrivono le simulazioni svolte. Si riportano inoltre i bilanci di materia ottenuti dalla simulazione dei processi stessi.

Si comincia con il sistema di *water scrubbing*. In Figura A.1 è riportata l'immagine della schermata del simulatore di processo PRO II usata per la simulazione del *water scrubbing*.

Nella Tabella A.1 e nella Tabella A.2 sono riportati i Bilanci di Materia dati dal simulatore, in riferimento al *pdf* di Figura 3.13, nel caso in cui la portata di acqua alimentata alla torre sia 1 kg/h e la portata di ricircolo sia rispettivamente 30000 kg/h e 40000 kg/h.

È da notare che il profilo di pressione nel sistema è stato mantenuto costante per semplificare la simulazione del processo, non si sono cioè considerate le perdite di carico che ogni apparecchiatura comporta.

Un'altra cosa da notare è la portata della corrente 1, questa è stata posta uguale ad 1 kg/h per poter far convergere il simulatore, non è infatti possibile effettuare il *run* della simulazione impostando il valore di portata pari a 0. La portata della corrente 1 è trascurabile nei confronti della portata totale di liquido alimentato allo *scrubber*, questo a dimostrare che il grado di rimozione dei *tar* che si raggiunge non prevede che si alimenti acqua di lavaggio dall'esterno del sistema.

Nella Figura A.2 è riportata invece una rappresentazione schematica della colonna di lavaggio. Partendo dal basso della colonna si osserva uno spazio di 1500 mm per garantire un tempo di permanenza di circa 10 minuti del liquido nella colonna. Tra il pelo di liquido ed il supporto del riempimento (il quale occupa 80 mm d'altezza) si lasciano circa 500 mm. Tra i due letti di riempimento alti 5500 mm ciascuno si lascia uno spazio di 900 mm che serve per far sì che il liquido si ridistribuisca sull'intera area retta della colonna, per contenere il *bed limiter* del primo letto di riempimento e per lasciare lo spazio al supporto del secondo letto di riempimento. Anche dopo il secondo letto c'è un *bed limiter*. Si lascia tra gli spray e l'inizio del riempimento uno spazio di 600 mm per garantire una penetrazione uniforme del liquido nel riempimento. Tra gli spruzzatori ed il *demister* si lascia invece uno spazio di 800 mm per far sì che le gocce di liquido trasportate dal gas cadano prima del *demister*, il quale, alto 150 mm, prevede alla rimozione delle gocce più piccole ancora trascinate dal gas.

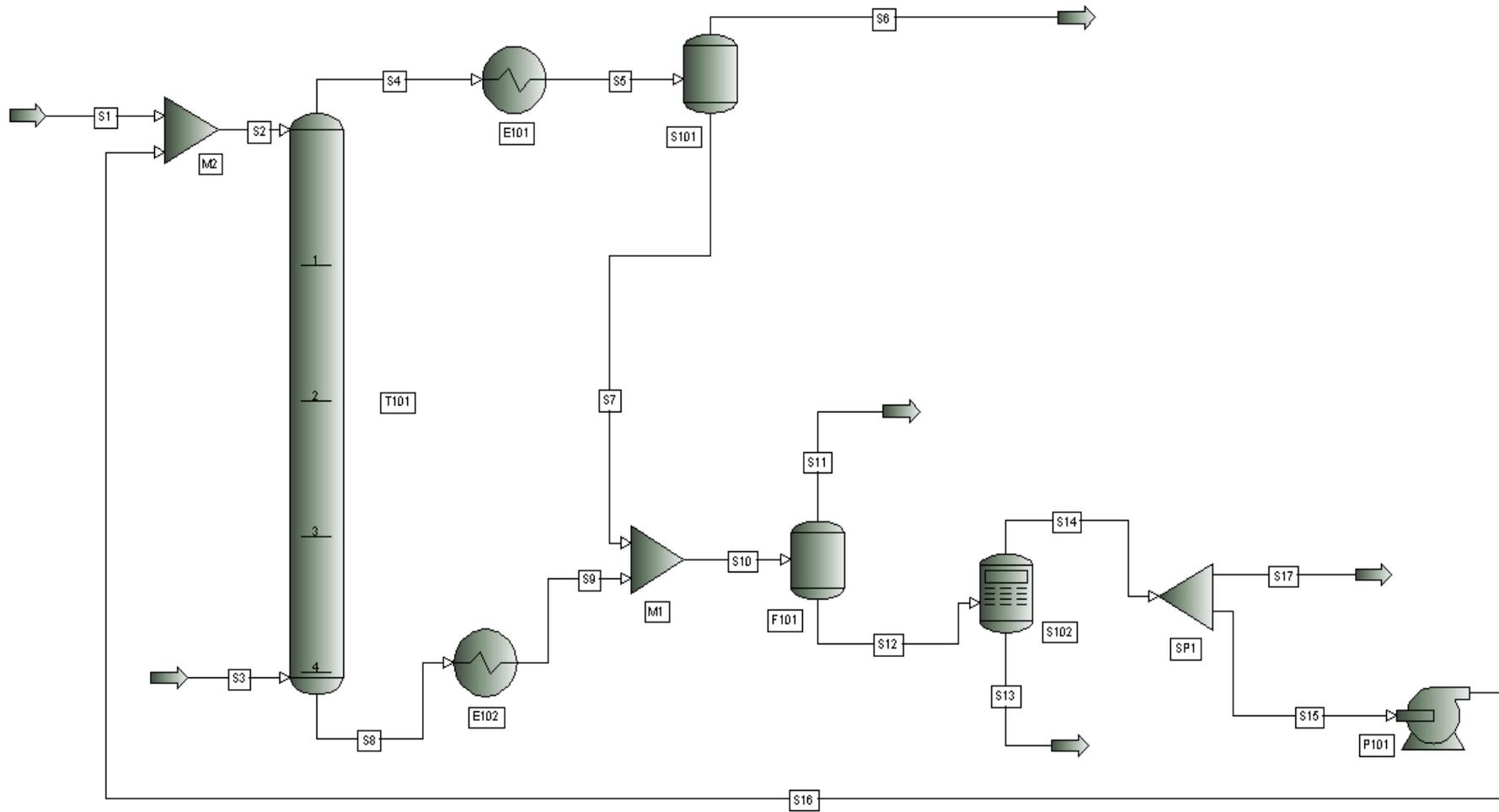


Figura A.1: Immagine della schermata di PRO II per la simulazione del lavaggio con acqua del syngas

Tabella A.1: Bilancio di materia del sistema di lavaggio con acqua, in riferimento alla configurazione descritta dalla Figura A.2. Caso in cui si alimentano allo scrubber 30000kg/h di ricircolo

Corrente numero	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Fase	Liquida	Liquida	Vapore	Vapor	Mista	Vapore	Liquida	Liquida	Liquida	Liquida	Vapore	Liquida	Mista	Liquida	Liquida	Liquida	Liquida
Portata molare [kmol/h]	0,06	1662	4994	5641	5641	3731	1911	1014	1014	2925	0,14	2925	9	2916	1662	1662	1255
Portata ponderale [kg/h]	1	30001	108000	119374	119570	84736	34638	18627	18505	53188	3,50	53185	608	52654	29997	30000	22652
Temperatura [°C]	303	333	573	393	333	333	333	395	333	333	333	333	333	333	333	333	333
Pressione [barg]	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	2	2	2	2	2	4.5	2
Frazioni molari																	
CO	0	6E-06	0,174	0,154	0,154	0,233	2E-05	1E-05	1E-05	1E-05	0,172	6E-06	3E-04	6E-06	6E-06	6E-06	6E-06
H2	0	1E-05	0,267	0,236	0,236	0,357	3E-05	2E-05	2E-05	2E-05	0,286	1E-05	0E+00	1E-05	1E-05	1E-05	1E-05
CO2	0	3E-04	0,219	0,194	0,194	0,293	5E-04	2E-04	2E-04	4E-04	0,400	3E-04	6E-03	3E-04	3E-04	3E-04	3E-04
H2O	1	0,996	0,278	0,361	0,361	0,036	0,994	0,996	0,996	0,995	0,066	0,995	6E-01	0,996	0,996	0,996	0,996
N2	0	2E-07	0,009	0,008	0,008	0,012	6E-07	4E-07	4E-07	6E-07	0,007	2E-07	0	2E-07	2E-07	2E-07	2E-07
H2S	0	1E-06	2E-04	2E-04	2E-04	3E-04	2E-06	6E-07	6E-07	1E-06	4E-04	1E-06	0	1E-06	1E-06	1E-06	1E-06
NH3	0	0,003	0,003	0,004	0,004	0,004	0,004	7E-04	7E-04	0,003	0,005	0,003	5E-04	0,003	0,003	0,003	0,003
CH4	0	3E-06	0,043	0,038	0,038	0,058	6E-06	3E-06	3E-06	5E-06	0,050	3E-06	0	3E-06	3E-06	3E-06	3E-06
BENZENE	0	5E-05	0,004	0,003	0,003	0,005	7E-05	9E-06	9E-06	5E-05	0,011	5E-05	0	5E-05	5E-05	5E-05	5E-05
FENOLO	0	3E-04	3E-04	4E-05	4E-05	2E-06	1E-04	2E-03	2E-03	8E-04	2E-05	8E-04	0,150	3E-04	3E-04	3E-04	3E-04
PIRIDINA	0	8E-05	6E-05	7E-05	7E-05	5E-05	1E-04	2E-05	2E-05	8E-05	6E-05	8E-05	0	8E-05	8E-05	8E-05	8E-05
TOLUENE	0	2E-05	6E-04	6E-04	6E-04	8E-04	3E-05	8E-06	8E-06	2E-05	0,002	2E-05	0	2E-05	2E-05	2E-05	2E-05
STIRENE	0	1E-05	1E-04	1E-04	1E-04	2E-04	2E-05	3E-06	3E-06	1E-05	7E-04	1E-05	0	1E-05	1E-05	1E-05	1E-05
NAFTALENE	0	0	5E-04	4E-04	4E-04	4E-04	5E-04	5E-05	5E-05	3E-04	3E-04	3E-04	0,105	0	0	0	0
INDENE	0	0	2E-04	2E-04	2E-04	3E-04	9E-05	7E-06	7E-06	6E-05	3E-04	6E-05	0,020	0	0	0	0
FENANTRENE	0	0	8E-05	3E-05	3E-05	3E-07	8E-05	2E-04	2E-04	1E-04	6E-07	1E-04	0,045	0	0	0	0
PIRENE	0	0	7E-05	4E-06	4E-06	5E-09	1E-05	3E-04	3E-04	1E-04	7E-08	1E-04	0,040	0	0	0	0
FLUORANTENE	0	0	1E-04	1E-05	1E-05	4E-08	4E-05	5E-04	5E-04	2E-04	2E-07	2E-04	0,063	0	0	0	0

Tabella A.2: Bilancio di materia del sistema di lavaggio con acqua, in riferimento alla configurazione descritta dalla Figura A.2. Caso in cui si alimentano allo scrubber 40000kg/h di ricircolo

Corrente numero	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Fase	Liquida	Liquida	Vapore	Vapor	Mista	Vapore	Liquida	Liquida	Liquida	Liquida	Vapore	Liquida	Mista	Liquida	Liquida	Liquida	Liquida
Portata molare [kmol/h]	0,06	2216	4994	5580	5580	3731	1849	1630	1630	3479	0,13	3479	9	3470	2216	2216	1254
Portata ponderale [kg/h]	1	40001	108000	118267	118267	84747	33520	29734	29734	63254	3,36	63251	608	62643	40000	40000	22643
Temperatura [°C]	30	60	300	120	60	60	60	122	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Pressione [barg]	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	2	2	2	2	2	4.5	2
Frazioni molari																	
CO	0	6E-06	0,174	0,156	0,156	0,233	2E-05	1E-05	1E-05	1E-05	0,183	7E-06	3E-04	6E-06	6E-06	6E-06	6E-06
H2	0	1E-05	0,267	0,239	0,239	0,357	3E-05	2E-05	2E-05	2E-05	0,310	1E-05	0	1E-05	1E-05	1E-05	1E-05
CO2	0	3E-04	0,219	0,196	0,196	0,293	5E-04	2E-04	2E-04	3E-04	0,364	3E-04	0,006	3E-04	3E-04	3E-04	3E-04
H2O	1	0,997	0,278	0,354	0,354	0,036	0,994	0,997	0,997	0,996	0,066	0,996	0,570	0,997	0,997	0,997	0,997
N2	0	2E-07	0,009	0,008	0,008	0,012	6E-07	4E-07	4E-07	5E-07	0,008	2E-07	0	2E-07	2E-07	2E-07	2E-07
H2S	0	1E-06	2E-04	2E-04	2E-04	3E-04	2E-06	6E-07	6E-07	1E-06	4E-04	1E-06	0	1E-06	1E-06	1E-06	1E-06
NH3	0	0,003	0,003	0,004	0,004	0,004	0,004	7E-04	7E-04	0,003	0,004	0,003	4E-04	0,003	0,003	0,003	0,003
CH4	0	3E-06	0,043	0,039	0,039	0,058	6E-06	3E-06	3E-06	5E-06	0,052	3E-06	0	3E-06	3E-06	3E-06	3E-06
BENZENE	0	4E-05	0,004	0,003	0,003	0,005	7E-05	8E-06	8E-06	4E-05	0,010	4E-05	0	4E-05	4E-05	4E-05	4E-05
FENOLO	0	3E-04	3E-04	3E-05	3E-05	2E-06	1E-04	0,001	0,001	7E-04	2E-05	7E-04	0,150	3E-04	3E-04	3E-04	3E-04
PIRIDINA	0	7E-05	6E-05	7E-05	7E-05	6E-05	1E-04	2E-05	2E-05	7E-05	6E-05	7E-05	0	7E-05	7E-05	7E-05	7E-05
TOLUENE	0	2E-05	6E-04	6E-04	6E-04	8E-04	3E-05	8E-06	8E-06	2E-05	0,002	2E-05	0	2E-05	2E-05	2E-05	2E-05
STIRENE	0	1E-05	1E-04	1E-04	1E-04	2E-04	2E-05	2E-06	2E-06	1E-05	6E-04	1E-05	0	1E-05	1E-05	1E-05	1E-05
NAFTALENE	0	0	5E-04	4E-04	4E-04	4E-04	5E-04	3E-05	3E-05	3E-04	4E-04	3E-04	0,106	0	0	0	0
INDENE	0	0	2E-04	2E-04	2E-04	3E-04	9E-05	4E-06	4E-06	5E-05	3E-04	5E-05	0,020	0	0	0	0
FENANTRENE	0	0	8E-05	3E-05	3E-05	4E-07	8E-05	1E-04	1E-04	1E-04	7E-07	1E-04	0,045	0	0	0	0
PIRENE	0	0	7E-05	3E-06	3E-06	5E-09	1E-05	2E-04	2E-04	1E-04	7E-08	1E-04	0,040	0	0	0	0
FLUORANTENE	0	0	1E-04	1E-05	1E-05	4E-08	4E-05	3E-04	3E-04	2E-04	2E-07	2E-04	0,063	0	0	0	0

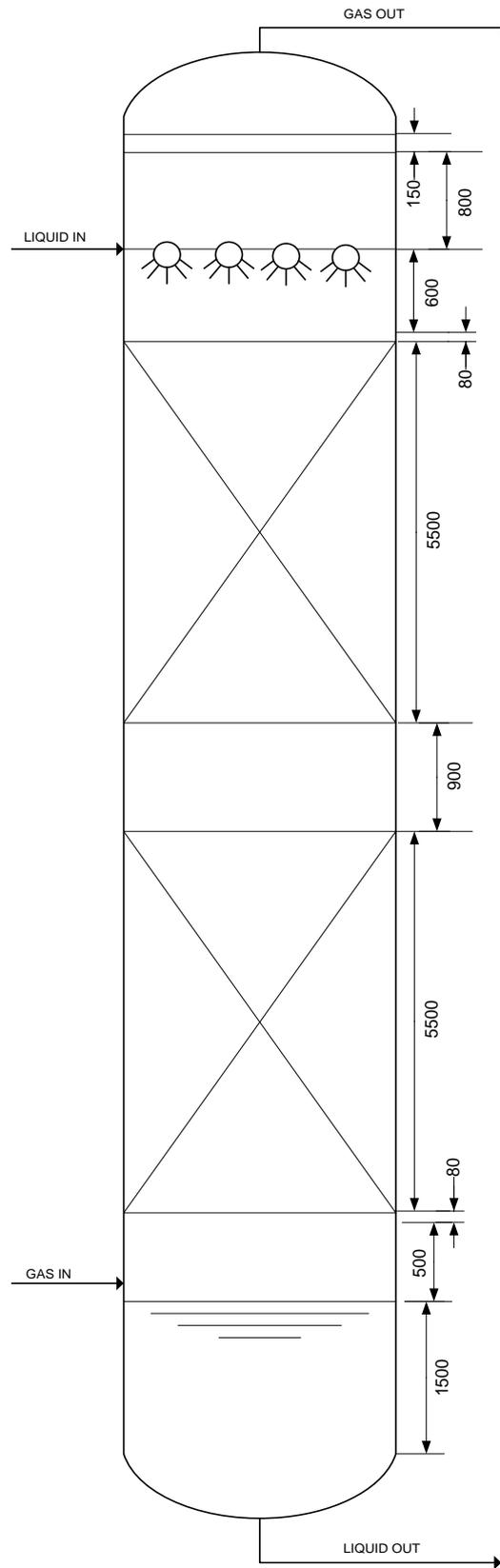


Figura A.2: Sketch semplificato di una colonna di scrubbing con riportate le quote delle altezze [mm] di ogni parte della colonna in riferimento al caso in esame

Si passa ora alla presentazione del metodo proposto di preparazione del gas per l'alimentazione al processo Rectisol. L'immagine della schermata di PRO II è riportata in Figura A.3, mentre in Figura A.4 c'è il sistema totale di *water scrubbing* e preparazione del gas per il processo Rectisol.

Nella successiva Tabella A.3 è presentato il Bilancio di Materia del processo ed è una continuazione della Tabella 4.2.

Infine, con la Figura A.5 si ripropone una figura allargata della schermata di PRO II della simulazione del sistema di estrazione con solvente del fenolo dall'acqua di scarico.

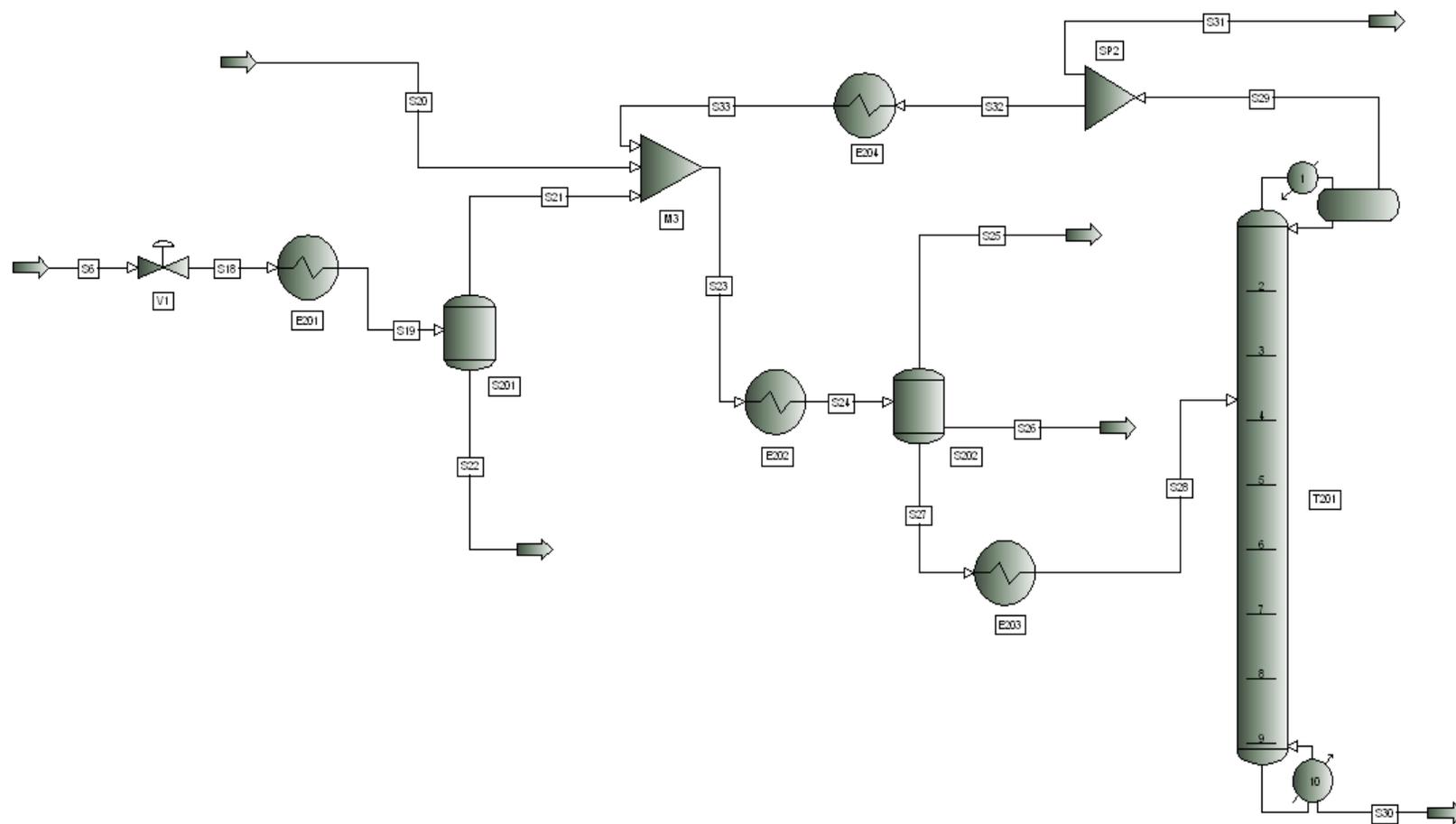


Figura A.3: Simulazione del sistema di preparazione del syngas per la sua alimentazione al processo Rectisol

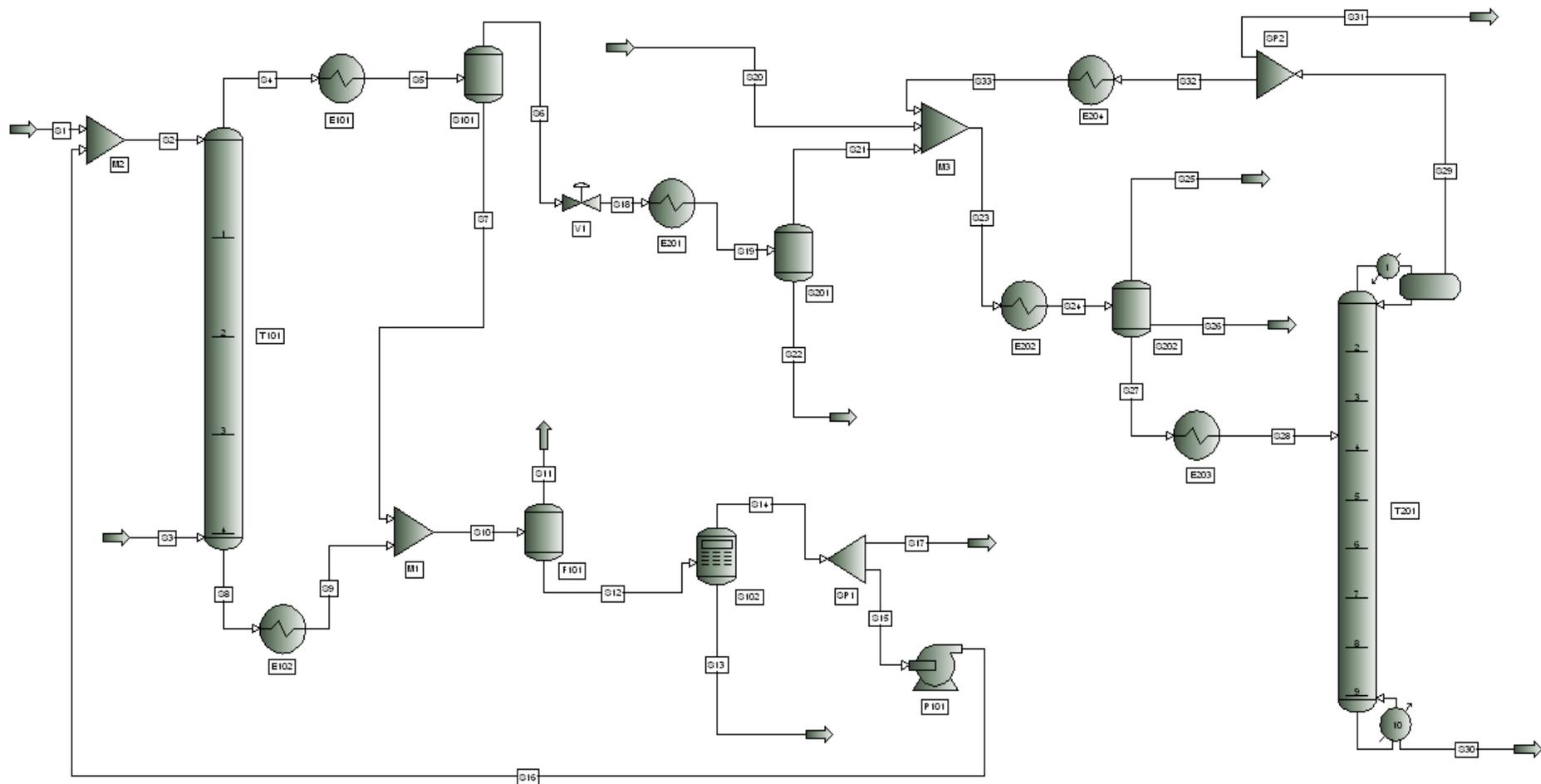


Figura A.4: Immagine della schermata del file usato per la simulazione di water scrubbing e della preparazione del syngas per il processo Rectisol

Tabella A.3: Bilancio di Materia relativo al sistema descritto dalla Figura A.6. Questo è una continuazione del Bilancio di Tabella A.2.

Corrente numero	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Fase	Vapore	Mista	Liquid	Vapor	Liquid	Mixed	Mixed	Vapor	Liquid	Liquid	Mixed	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Mixed
Portata molare [kmol/h]	3731	3731	2	3602	129	3616	3616	3573	19	24	24	12	12	0,01	12	12
Portata ponderale [kg/h]	84748	84748	73	82007	2741	82486	82486	80419	1430	636	636	406	230	0,41	406	406
Temperatura [°C]	333	283	243	283	283	279	243	243	243	243	303	358	408	358	358	243
Pressione [barg]	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350
Frazioni molari																
CO	0,233	0,233	0	0,242	6E-05	0,241	0,241	0,243	0,002	3E-04	3E-04	7E-04	1E-30	7E-04	7E-04	7E-04
H2	0,357	0,357	0	0,370	5E-05	0,369	0,369	0,373	3E-04	1E-04	1E-04	2E-04	0	2E-04	2E-04	2E-04
CO2	0,293	0,293	0	0,304	0,002	0,303	0,303	0,305	0,103	0,096	0,096	0,194	3E-21	0,194	0,194	0,194
H2O	0,036	0,036	0	0,003	0,947	0,003	0,003	9E-05	0,001	0,504	0,504	0,010	0,986	1E-02	0,010	0,010
N2	0,012	0,012	0	0,012	2E-06	0,012	0,012	0,012	2E-05	5E-06	5E-06	1E-05	0	1E-05	1E-05	1E-05
H2S	3E-04	3E-04	0	3E-04	7E-06	3E-04	3E-04	3E-04	3E-04	3E-04	3E-04	6E-04	3E-20	6E-04	6E-04	6E-04
NH3	0,004	0,004	0	0,003	0,013	0,004	0,004	0,003	0,013	0,089	0,089	0,180	2E-07	0,180	0,180	0,180
CH4	0,058	0,058	0	0,060	4E-05	0,060	0,060	0,060	0,001	1E-04	1E-04	3E-04	1E-30	3E-04	3E-04	3E-04
BENZENE	0,005	0,005	0	0,005	0,011	0,005	0,005	0,001	0,700	0,026	3E-02	0,053	5E-13	0,053	0,053	0,053
FENOLO	2E-06	2E-06	0	4E-08	4E-05	4E-08	4E-08	2E-12	8E-07	5E-06	5E-06	3E-16	1E-05	3E-16	3E-16	3E-16
PIRIDINA	6E-05	6E-05	0	3E-05	8E-04	3E-05	3E-05	6E-07	0,003	0,002	0,002	2E-06	0,005	2E-06	2E-06	2E-06
TOLUENE	8E-04	8E-04	0	7E-04	0,005	7E-04	7E-04	4E-05	0,120	3E-04	3E-04	5E-04	9E-13	5E-04	5E-04	5E-04
STIRENE	2E-04	2E-04	0	6E-05	0,003	6E-05	6E-05	3E-07	0,011	1E-06	1E-06	3E-06	2E-12	3E-06	3E-06	3E-06
NAFTALENE	4E-04	4E-04	0	1E-05	0,010	1E-05	1E-05	1E-09	0,001	4E-04	4E-04	9E-12	9E-04	9E-12	9E-12	9E-12
INDENE	3E-04	3E-04	0	2E-05	0,007	2E-05	2E-05	7E-09	0,003	0,001	0,001	1E-10	0,003	1E-10	1E-10	1E-10
FENANTRENE	4E-07	4E-07	0	2E-11	1E-05	2E-11	2E-11	1E-18	2E-09	1E-09	1E-09	1E-26	2E-09	1E-26	1E-26	1E-26
PIRENE	5E-09	5E-09	0	2E-14	1E-07	2E-14	2E-14	5E-23	2E-12	9E-13	9E-13	0	2E-12	0	0	0
FLUORANTENE	4E-08	4E-08	0	4E-13	1E-06	4E-13	4E-13	4E-21	4E-11	2E-11	2E-11	1E-30	5E-11	1E-30	1E-30	1E-30
METANOLO	0	0	1	0	0	0,002	0,002	4E-04	0,042	0,279	0,279	0,560	0,006	0,560	0,560	0,560

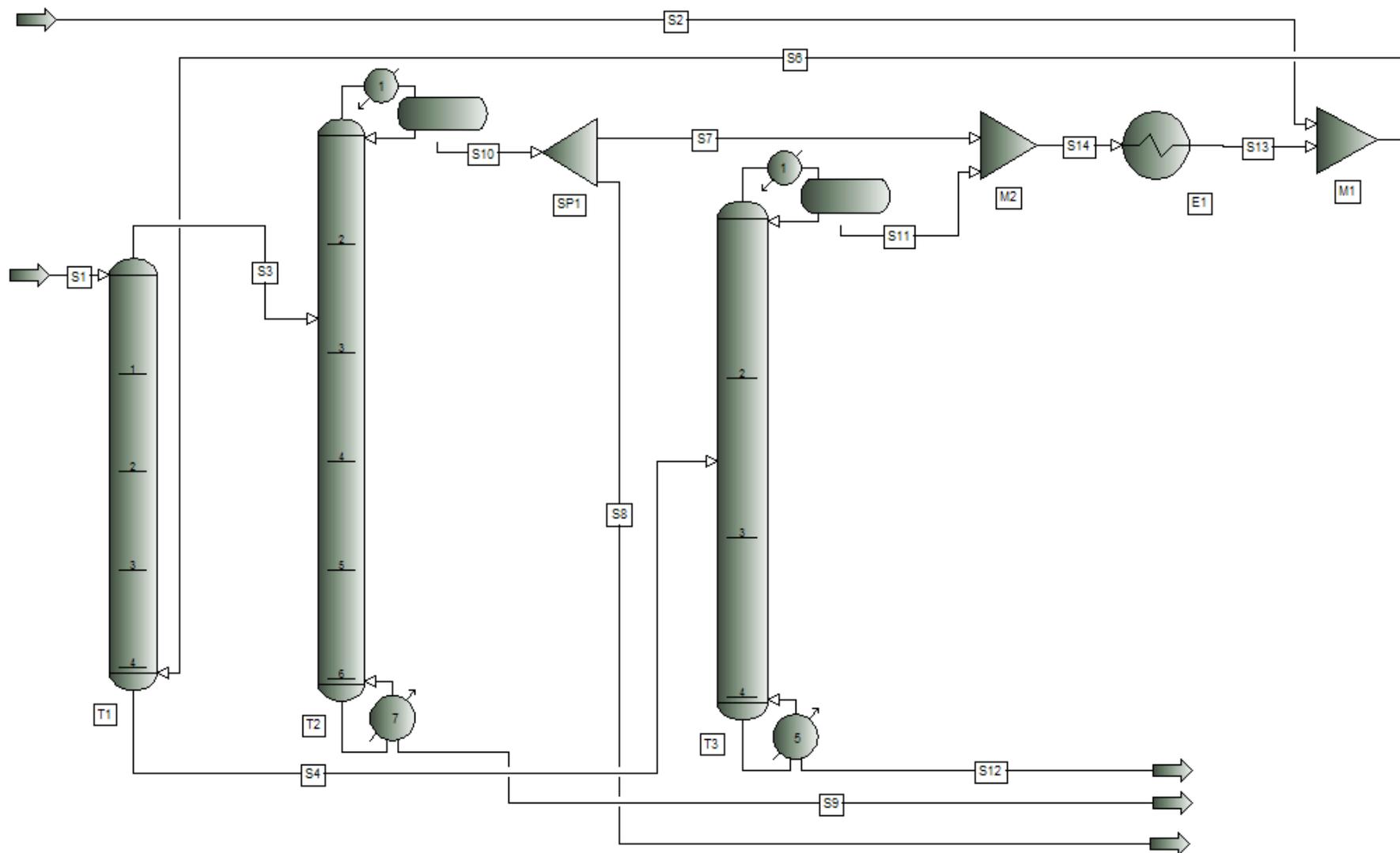


Figura A.5: Immagine della schermata PRO II del sistema di estrazione del fenolo dalle acque reflue e di recupero del solvente usato

Appendice B

In questa sezione sono riportate le conversazioni sostenute via posta elettronica o telefonicamente, con fornitori di impianti da affiancare al *water scrubbing* e con personale tecnico responsabile di pubblicazioni scientifiche.

Queste conversazioni sono state sostenute per acquisire una più approfondita conoscenza del problema in esame, e per valutare la possibilità di implementare particolari tecnologie per il miglioramento della rimozione dei *tar* dal syngas.

B.1 Conversazione avuta con Bhave

Durante la prima fase del lavoro, prima di poter procedere con la simulazione del processo di *water scrubbing*, si è deciso di contattare il professor A. G. Bhave per chiedere informazioni circa l'esperimento svolto da lui e dal suo team.

Per questo motivo si è deciso di mettersi in contatto con A. G. Bhave, responsabile della pubblicazione: Bhave A. G., Vyas D. K., Patel J. B. (2008). A wet packed bed scrubber-based producer gas cooling-cleaning system. *Renewable Energy*, **33**, 1716-1720.

Di seguito è riportata la conversazione sostenuta via e-mail.

From: "Matteo_Gheno_C@fwceu.com" <Matteo_Gheno_C@fwceu.com>

To: agbhave1956@yahoo.co.in

Sent: Mon, 26 July, 2010 2:16:45 PM

Subject: informatrion on tars water scrubbing

Dear A. G. Bhave

My name is Matteo Gheno, a student at the University of Padua, Italy, studying Chemical Engineering. It has been three months that I am attending a stage at Foster Wheeler Italiana, in Milan, Italy, for writing my final thesis to obtain the master degree. The work I'm doing at Foster Wheeler concerns the purification of syngas obtained from biomass gasification, in particular I have to simulate the water scrubbing of syngas to remove tars and to determine its feasibility on industrial scale. Before proceeding with the simulation of the process has to be chosen the thermodynamic model to be used in the simulator had to be chosen to describe the system under consideration. For this purpose I compared empirical data (those reported in your article: A wet packed bed scrubber-based producer gas cooling-cleaning system *Renewable Energy*, **33**, 1716-1720) with numerical results obtained from simulating several times and each time considering a different thermodynamic model, in the same conditions of the experiment. The results closer to the empirical data were obtained using activity coefficients methods, and in the best case the tar removal efficiency was 55%, which is lower than the one proposed in the article.

I would like to ask you some questions about the work that you have done:
The driving forces that allow tars removal are their condensation, adsorption and the agglomeration of small particles, such as dust, to build up bigger ones that are washed out of the scrubber by the water. As far as I know the simulator does not describe the third mechanism, this can be a reason of the lower efficiency obtained. The question is, do you have some data that describe the removal efficiency, in a water scrubber, of only tars and not tar+dust? Or do you have additional information can help me with this simulation step?

Another important aspect consists in the definition of tar, did you consider benzene part of tars or not? And can you please tell me the dew point of tars in the system you considered?

Do you have other empirical data of syngas water scrubbing in other conditions? Or can you tell me where I can find such information?

In your article is not told at which temperature water is fed to the scrubber, I assume it is at 20-25°C. Is it true? Do you think that lowering the water inlet temperature would cause an improvement of the tars removal efficiency?

In the article it is not reported the pressure of the scrubbing system, but from the picture presented I think it is at atmospheric pressure. Am I right? And how do you think the pressure would affect the performances of the system?

These questions are related to problems I found, or curiosity that, I hope, can help finding a good solution to the tars removal problem.

I would like to thank you very much for your attention and cooperation. I'll be waiting for you answers.

Kind regards
Matteo Gheno

01/08/2010 14.10

Dear Mr. Matteo Gheno,

Thank you for your query and sorry about the delay in replying, as I was busy with my college work.

The work reported in my article was the experimental determination of tar+dust content removal effectiveness. The apparatus used for measurement was a filter type portable unit, which would enable quick evaluation of the samples. Tap water at 25 - 30 deg C was used, while the unit was at the pressure at the exit of the gasifier, ie, a few cm water below atmospheric. The accuracy of tar and dust content measurement depends on the equipment used, and I think a unit which measures tar and dust content separately, by initially condensing the tar in a condenser and drying and weighing it separately, will be more accurate. This may account for discrepancies between predicted values by models, and between different sources. Such a system is available from University of Twente.

I am unable to comment on your simulation as I have not carried out modeling of the process. However, agglomeration and removal of the tar & dust particles is important in such a scrubber, and should be considered.

I do not have any empirical data of such a producer gas scrubber, as I could not find any during my literature survey- possibly, no data has been published by anyone, which is why I did the experimentation to generate data to design a system.

Indian Institute of Science, Bangaore, India (Prof. Mukunda, Dasappa etc) have worked on using chilled water in their gasifier power plants for scrubbing the gas- please search out their papers.

All the matter deposited in the cellulose filter paper in our sampling unit, after drying, were considered as tar +dust. Lowering the temperature of the water may help condense some lower boiling point fractions of the volatiles and increase efficiency. Increasing the height of the packed bed would also increase the scrubbing efficiency, but its incremental benefit reduces at larger heights. I am unsure of the effect an increase in pressure can have. However, one suggestion I can make is the use of a scrubbing liquid in which tar is soluble, like diesel - this will increase the scrubbing efficiency by improving the diffusive mass transfer. You could study work done by ECN (either Netherlands or Denmark, I do not recall which country) on syngas scrubbing and cooling-cleaning.

Since I am based in Mumbai for last 3 years now, working on other areas like solar photovoltaics etc, I am unable to provide you more information.

Good luck for your thesis.

Dr. A.G. Bhawe
Mechanical Engg Dept, K.J. Somaiya College of Engg, Mumbai, India

B.2 Conversazione avute con fornitori d'impianti

Nei due paragrafi seguenti sono riportate le conversazioni avute con due fornitori.

Il primo è un rivenditore della tecnologia Ion Blast, proposta da Outotec, utilizzata per la rimozione di sostanze inquinanti da flussi gassosi.

La seconda conversazione riportata, invece, è relativa alla richiesta di verifica dell'implementazione di un impianto per la rimozione del fenolo dalle acque di scarto da trattare a valle del sistema di *water scrubbing*.

B.2.1 Outotec

From: "Matteo_Gheno_C@fwceu.com" <Matteo_Gheno_C@fwceu.com>

To: pietro.dellorco@geagroup.com

Sent: 04/08/2010 11.38AM

Cc: Guido_Collodi@fwceu.com, Fabio_Ruggeri@fwceu.com

Subject: Fw: I: Invio Documentazione

Buongiorno Ingegnere

ho appreso dalla precedente conversazione che Lei è disponibile a fornire informazioni circa le performance di un Ion Blast ESP.

Il nostro interesse riguarda l'eliminazione di composti aromatici da syngas, la cui composizione è riportata nel file allegato.

Si vorrebbe in particolare ottenere

- una rimozione del 99% dei composti aromatici leggeri (benzene, toluene e stirene)

In particolare saremmo interessati a sapere se l'impianto è in grado di soddisfare le specifiche imposte ed avere poi un'idea del costo d'investimento ed operativo dell'impianto stesso

La ringrazio per l'attenzione e per la collaborazione

cordiali saluti
Matteo gheno

06/08/2010 15.10

Egr. Ing. Gheno,

Se non è urgente, conto di fornirLe le informazioni richieste per i primi di settembre.

Cordiali saluti.

Distinti saluti/Best regards

Pietro Dell'Orco
Sales Manager

GEA Process Engineering

GEA Bischoff

Diretto/Office: +390263245268, Cell/Mobile: +393355856908, Fax: +3902632452333

pietro.dellorco@geagroup.com

www.geabischoff.com

A questa è seguita una conversazione telefonica in cui è stato comunicato che il dispositivo a cui ci si riferisce non è in grado di rimuovere i *tar* dal syngas.

B.2.2 QVF Engineering GmbH

From: Matteo_Gheno_C@fwceu.com [mailto:Matteo_Gheno_C@fwceu.com]

Sent: Wednesday, October 06, 2010 4:12 PM

To: Steffin Edgar

Subject: pfenol removal evaluation

Good morning

as discussed on the phone I send you the composition of two independent streams, in the attached file, that should be considered in a system for phenol removal from wastewater. The technology that we are considering is those reported on the QVF website as "Recovery of high Boiling Solvents from Waste Water (Phenol)".

We would like to know if it is possible to obtain downstream this process a mass fraction of phenol equal to $1 \cdot 10^{-5}$.

Moreover is it possible to have a detailed reference list to know in which conditions this technology is used? The size of the plants would be useful as well.

We understand that to analyze the performance of the system with the second stream composition used as feed it can be more difficult than the first case. For this reason if solving the second case would take a lot of time we would like to have first the results of the first case and later on the results of the second case.

Thank you very much for your attention

Kind Regards
Matteo Gheno

06/10/2010 17.28

Dear Mr. Gheno,

Thanks for your message.

Our process is efficient for really polluted industrial waste water also with the intention to recover the phenol.

It is possible with our technology to reduce the phenol content from let's say 10%wt down to 50ppm wt. or $5 \cdot 10^{-5}$.

Hence we think that we are not in a position to provide a competitive solution for this problem.

Best regards
Edgar Steffin

From: Matteo_Gheno_C@fwceu.com [mailto:Matteo_Gheno_C@fwceu.com]

Sent: Wednesday, October 06, 2010 5:47 PM

To: Steffin Edgar

Cc: Guido_Collodi@fwceu.com; Fabio_Ruggeri@fwceu.com

Subject: RE: phenol removal evaluation

Dear E. Steffin

This sounds good. I'm looking forward to see the results of your analysis.

Considering this high performance expectation let's see if it is possible to reduce the mass fraction of phenol down to $1 \cdot 10^{-6}$ (1ppm wt.).

Thank you very much for your attention

Kind regards
Matteo Gheno

07/10/2010 09.34

Dear Mr.Gheno,

There is obviously a misunderstanding:

The Phenol content of the purified water with our technology will not be less than 50ppm = or $5 \cdot 10^{-5}$.

Hence our technology will not solve your problem so that we will not quote.

We hope for your understanding.

Best regards
Edgar Steffin

De Dietrich Process Systems GmbH

Dr.Edgar Steffin

Regional Sales Manager QVF - Scandinavia - Eastern Europe

From: Matteo_Gheno_C@fwceu.com [mailto:Matteo_Gheno_C@fwceu.com]
Sent: 07, 2010 10:04 AM
To: Steffin Edgar
Cc: Guido_Collodi@fwceu.com; Fabio_Ruggeri@fwceu.com
Subject: RE: phenol removal evaluation

Dear E. Steffin

I am sorry for the misunderstanding.

But considering the system we are dealing with we would like to have anyway an idea of the cost and operating conditions of this technology for obtaining 50ppm of phenol in the treated water.

It would also be very important for us to know how this process affects the concentration of benzene and toluene, that is we would like to know the composition of the stream downstream the water treatment process when the process itself is fed with the stream 2 reported in the attached file.



Streams composition.doc

Please let me know if there are problems with what we are asking
Thank you again for your attention

Kind Regards
Matteo Gheno

Desidero ringraziare:

il Prof. Alberto Bertucco per l'opportunità datami, per la disponibilità e la chiarezza dimostrata.

L'Ing. Luigi Bressan per avermi dato la possibilità di svolgere il lavoro di tesi presso gli uffici di Foster Wheeler Italiana.

L'Ing. Guido Collodi per le indicazioni datemi durante le frequenti riunioni che mi hanno permesso sviluppare l'argomento della tesi nella sua completezza.

L'Ing. Maria Sudiro per i consigli e l'aiuto durante la risoluzione dei problemi incontrati.

La mia famiglia per il sostegno che mi ha dato durante questi anni di studio

