

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in  
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**ANALISI E MODELLAZIONE DEI PROCESSI DI  
PURIFICAZIONE DEL GAS DI SINTESI MEDIANTE METANOLO  
E GENOSORB<sup>®</sup>1753.**

*Relatore: Prof. Alberto Bertucco*

*Correlatore: Ing. Fabio Ruggeri*

*Laureando: MATTIA PIN*

ANNO ACCADEMICO 2012-2013



# Riassunto

La tesi è il risultato del lavoro svolto presso la società Foster Wheeler Italiana S.r.l. con sede a Corsico (MI). È centrata sui processi di purificazione del gas di sintesi dai composti acidi e si suddivide in due parti.

La prima sezione riguarda un impianto di assorbimento rigenerativo a base di metanolo commercialmente noto col nome di Rectisol<sup>®</sup>. La seconda è relativa ad un processo di *Acid Gas Removal* integrato in un impianto di produzione di *Synthetic Natural Gas*. Il concetto base di tale processo innovativo è stato ideato da Foster Wheeler Italiana S.r.l; la configurazione è modellata ed ottimizzata in questo lavoro.

Si regrediscono dapprima gli equilibri liquido-vapore delle miscele cruciali nel descrivere i fenomeni di assorbimento e rigenerazione nel Rectisol<sup>®</sup>. La successiva simulazione del processo ha il fine di validare il modello ottenuto e consente inoltre di eseguire uno studio di sensitività sull'effetto delle variabili chiave interne allo stesso.

Per lo studio di fattibilità dello schema AGR integrato si è eseguita la medesima procedura, con la peculiarità di modellare anche il solvente fisico utilizzato: il Genosorb<sup>®</sup>1753. Si presentano infine i risultati ottenuti dall'ottimizzazione del processo, mirata alla diminuzione dei consumi specifici.



# Indice

<b>INTRODUZIONE</b> .....	1
<b>PARTE 1: RECTISOL<sup>®</sup></b> .....	3
<b>CAPITOLO 1 – Processi di assorbimento di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S</b> .....	5
1.1 GASSIFICAZIONE DEL CARBONE .....	6
1.2 IMPIANTI DI ACID GAS REMOVAL (AGR) .....	9
1.3 ASSORBIMENTO CHIMICO .....	9
1.4 ASSORBIMENTO FISICO .....	11
1.4.1 Selexol <sup>TM</sup> .....	14
1.4.2 Rectisol <sup>®</sup> .....	16
1.4.2.1 Applicazioni del Rectisol <sup>®</sup> .....	18
1.4.2.2 Impieghi delle <i>stream</i> di gas acido .....	21
<b>CAPITOLO 2 – Modello termodinamico e regressione</b> .....	27
2.1 COMPONENTI E COPPIE SIMULATE .....	27
2.2 MODELLO TERMODINAMICO .....	28
2.3 DATI SPERIMENTALI E LORO GESTIONE .....	30
2.3.1 <i>Cross-over effect</i> .....	33
2.4 REGRESSIONE .....	35
2.5 RISULTATI DEL MODELLO .....	39
<b>CAPITOLO 3 – Simulazione colonne impianto Rectisol<sup>®</sup></b> .....	51
3.1 PROCESSO RECTISOL <sup>®</sup> SIMULATO .....	51
3.2 COLONNA 1 .....	56
3.2.1 Studio di sensitività della C1 .....	61
3.3 COLONNA 2 .....	64
3.4 COLONNA 3 E COLONNA 6 .....	72
3.4.1 Studio di sensitività delle C3-C6 .....	80
3.5 COLONNA 4 .....	85
3.6 COLONNA 5 .....	91
3.7 COLONNA 7 .....	96
<b>CAPITOLO 4 – Simulazione Rectisol<sup>®</sup></b> .....	99
4.1 UNITÀ ACCESSORIE AL PROCESSO RECTISOL <sup>®</sup> SIMULATO .....	99
4.2 SIMULAZIONI SENZA INTEGRAZIONE ENERGETICA .....	101
4.3 SIMULAZIONE CON INTEGRAZIONE ENERGETICA .....	108

<b>PARTE 2: PROCESSO INTEGRATO AGR</b> .....	115
<b>CAPITOLO 5 – Processo integrato AGR e modellazione</b> .....	117
5.1 DESCRIZIONE GENERALE PROCESSO INTEGRATO AGR .....	117
5.2 MODELLAZIONE DEL GENOSORB®1753 .....	119
5.2.1 Proprietà regredite da dati sperimentali .....	119
5.2.2 Regressione dell'entalpia in funzione della temperatura .....	124
5.3 MODELLAZIONE DI MISCELE CON GENOSORB®1753 .....	126
5.3.1 CO <sub>2</sub> - Genosorb®1753 .....	127
5.3.2 H <sub>2</sub> S - Genosorb®1753 .....	128
5.3.3 CH <sub>4</sub> - Genosorb®1753 .....	129
5.3.4 H <sub>2</sub> O - Genosorb®1753 .....	130
5.3.5 COS - Genosorb®1753 .....	133
5.3.6 H <sub>2</sub> , CO e NH <sub>3</sub> – Genosorb®1753 .....	135
<b>CAPITOLO 6 – Simulazione del processo base</b> .....	139
6.1 DESCRIZIONE DELLO SCHEMA BASE .....	139
6.1.1 Descrizione concettuale .....	141
6.1.2 Logica nell'assegnazione delle specifiche .....	143
6.2 SIMULAZIONE DELLO SCHEMA BASE .....	144
6.2.1 Caso A .....	146
6.2.2 Caso B .....	151
6.2.3 Caso C .....	153
6.2.4 Caso D .....	155
6.3 CONFRONTI .....	158
<b>CAPITOLO 7 – Simulazione del processo avanzato</b> .....	161
7.1 MODIFICHE CONCETTUALI ALLO SCHEMA BASE .....	161
7.2 SIMULAZIONE DEL PROCESSO AVANZATO .....	163
7.3 CONSIDERAZIONI FINALI .....	170
7.3.1 Limitazioni e possibili sviluppi dello studio .....	171
<b>CONCLUSIONI</b> .....	173
<b>RINGRAZIAMENTI</b> .....	175
<b>APPENDICE</b> .....	177
<b>NOMENCLATURA</b> .....	187
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI</b> .....	191

# Introduzione

L'utilizzo di materie prime di qualità sempre inferiore per la produzione di *syngas* si riflette nella necessità di adottare processi di purificazione sempre più efficaci ed efficienti. Esistono diverse tecnologie per la produzione del gas di sintesi, ma ci si è concentrati sulla gassificazione del carbone. Infatti buona parte dei gassificatori è alimentato da *coal*, mentre *petcoke*, residui liquidi di raffineria e biomasse completano lo spettro delle principali alimentazioni utilizzabili.

I processi per la depurazione del *syngas* da tutti i composti inquinanti sono riassunti sotto il nome di *Acid Gas Removal systems*. L'abbattimento dell'anidride carbonica e dei composti a base di zolfo è eseguibile mediante assorbimento chimico, fisico, chimico-fisico, distillazione criogenica e separazione mediante membrane. Le tecnologie che trovano maggiori applicazioni industriali sono le prime due; si sono considerati in questa tesi però solo i processi con assorbimento fisico che assicurano prestazioni più elevate a discapito di un costo di installazione superiore.

A partire da tali valutazioni si è fissato l'obiettivo di creare dei modelli che descrivano fedelmente i processi analizzati; per la loro realizzazione si è utilizzato il simulatore di processo PRO/II v.9.1.

La tesi si divide in due sezioni distinte: i primi quattro capitoli sono centrati sulla simulazione di un impianto di assorbimento rigenerativo a base di metanolo criogenico commercialmente noto come Rectisol<sup>®</sup>. I restanti tre descrivono uno studio di fattibilità di un processo integrato di AGR posto all'interno di un impianto di produzione di *Synthetic Natural Gas*.

Nel primo capitolo sono brevemente descritti i più comuni processi di assorbimento fisico di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S da *syngas* prodotto da carbone. L'attenzione è particolarmente rivolta al Rectisol<sup>®</sup> e alle sue applicazioni industriali. Sono approfonditi inoltre tutti gli impieghi delle *stream* di gas acido prodotte.

Nel secondo capitolo è presentata la procedura per la regressione dei parametri del modello definito per la rappresentazione degli equilibri liquido-vapore del sistema assorbente. Sono riportati graficamente i confronti fra i dati sperimentali e i risultati della modellazione delle miscele analizzate.

Il terzo capitolo presenta la simulazione delle singole colonne poste all'interno del processo Rectisol<sup>®</sup> di riferimento. A questo livello di complessità del *layout* si è eseguito uno studio di sensitività sui parametri chiave che condizionano le prestazioni dell'assorbitore e dello stripper.

L'ultimo capitolo della prima parte della tesi è relativo alla simulazione dell'intero *flowsheet* considerato. Sono studiati tre casi differenti identificabili dalla presenza o meno dell'integrazione energetica del processo e dalle specifiche assegnate ai *flash*. Sono quindi confrontati i risultati finali con i dati sperimentali a disposizione, validando così le prestazioni del modello regredito nel secondo capitolo.

Nel quinto capitolo è inizialmente descritto il processo integrato AGR posto all'interno di un impianto per la produzione di SNG. Si riporta inoltre la procedura per la regressione delle proprietà del Genosorb<sup>®</sup>1753 e di sue miscele. Anche in questa circostanza i dati a disposizione sono confrontati con l'andamento restituito dal modello.

Il sesto capitolo è il cuore della seconda parte della tesi: qui si simula il processo precedentemente esposto. Diversamente dal Rectisol<sup>®</sup>, non sono a disposizione dati sperimentali di impianto con cui validare il modello regredito. Quello sviluppato è, come detto, un processo innovativo completamente assente nell'attuale panorama industriale. Sono considerate quattro combinazioni dei modelli a disposizione e definito un criterio di scelta.

A chiudere il lavoro si è eseguita un'ottimizzazione del *layout* del processo in maniera tale da minimizzare i consumi specifici di *utility* ed energia elettrica, assicurando al contempo il rispetto di tutte le specifiche assegnate.

Gli schemi sia del Rectisol<sup>®</sup> che del processo AGR integrato, nelle configurazioni base e complete, sono riportati in Appendice.

Si desidera ringraziare la società Foster Wheeler Italiana S.r.l. e in particolare l'Ing. Bressan per l'opportunità offerta. Sincera riconoscenza è rivolta agli ingegneri Collodi e Ruggeri per l'aiuto fornito durante tutto il lavoro. Infine si desidera esprimere profonda gratitudine al professor Bertucco per il costante supporto.



# **PARTE 1**

**Rectisol<sup>®</sup>**



# Capitolo 1

## Processi di assorbimento di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S

In questo capitolo si descrivono i più comuni processi di assorbimento di anidride carbonica e acido solfidrico. Particolare attenzione è posta sugli impianti che utilizzano dei solventi di tipo fisico e in particolare sul processo Rectisol<sup>®</sup>. Sono inoltre brevemente delineate le caratteristiche principali degli impianti posti a valle.

Il Rectisol<sup>®</sup> è un processo atto all'abbattimento, mediante metanolo criogenico, di CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e COS contenuti in *syngas* solitamente prodotto mediante gassificazione di carbone o di oli pesanti. Il processo di depurazione deve consentire il rispetto di tutte le specifiche nei prodotti uscenti e dei vincoli normativi sia sulle emissioni in atmosfera che per gli scarichi liquidi. Esempio al riguardo è il caso, riportato in tabella (1.1), della quantità di anidride carbonica comunemente tollerata nei prodotti in funzione del processo in cui tale sistema è inserito [1].

**Tabella 1.1.** Concentrazione di CO<sub>2</sub> comunemente ammessa nei seguenti processi a valle del sistema di AGR (Acid Gas Removal) [1].

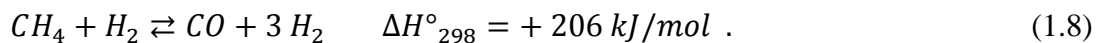
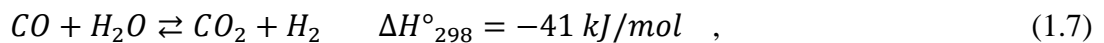
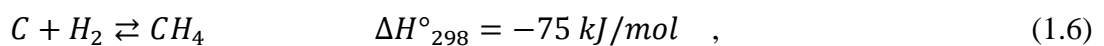
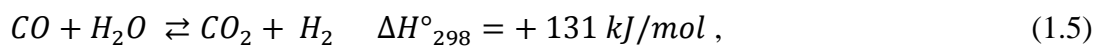
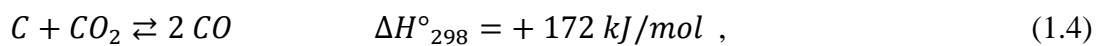
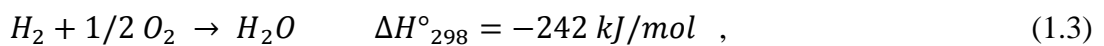
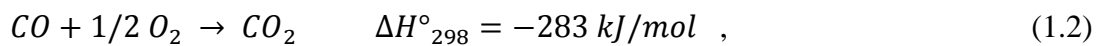
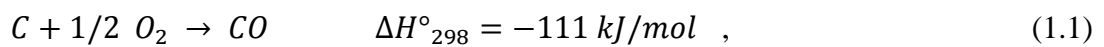
Processo	Cleanup Target comuni [%mol]
Produzione di idrogeno	< 0.1%
Produzione di ammoniaca	< 16 ppm
Purificazione di gas naturale:	
<i>Pipeline gas</i>	< 1 %
LNG <i>feedstock</i>	< 50 ppm
Syngas per produrre <i>Chemicals</i>	< 500 ppm

La quantità di contaminanti abbattuti è evidentemente legata alla tipologia di processo a monte dell'impianto di AGR (Acid Gas Removal), alle caratteristiche chimico-fisiche della materia prima utilizzata e alla gestione operativa dell'impianto. Per questo motivo, nel prossimo paragrafo. Si passa ad una breve descrizione dell'impianto di gassificazione di carbone solitamente collegato al Rectisol<sup>®</sup> che viene poi simulato nel capitolo 4.

## 1.1 Gassificazione del carbone

Il processo di gassificazione (applicato sin dall'inizio del XX secolo) trasforma qualsiasi composto carbonioso, trattato con ossigeno (oppure aria) e/o vapore acqueo ad alta temperatura e pressione, in un gas composto prevalentemente (almeno l'85% [2]) da monossido di carbonio e idrogeno.

Il meccanismo reattivo è molto complesso e combina reazioni di combustione (cioè le (1.1), (1.2) e (1.3)), quella di Boudard (1.4), quella di *steam gasification* (1.5), quella di metanazione del carbone (1.6), quella di *water gas shift* (1.7) e quella di *steam reforming* (l'ultima) [3].



Nella realtà anche il carbone contiene idrogeno e quindi la reazione globale può essere semplificata a :



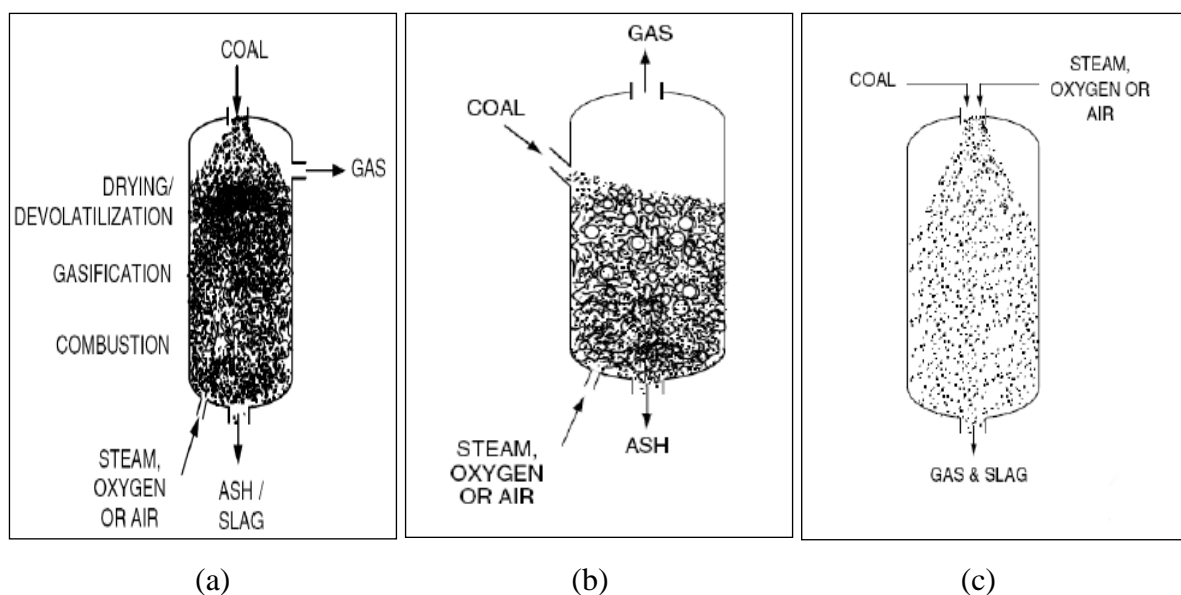
con n e m pari a 1 (per gli oli pesanti  $m \approx 2$  e  $n \approx 1$ ). Lo zolfo presente nell'alimentazione viene trasformato in  $H_2S$  e  $COS$  in rapporto tipicamente 9 a 1, mentre l'azoto dà origine a tracce di ammoniaca e acido nitrico. Solitamente tali quantitativi non sono tali da alterare l'efficienza globale del processo di gassificazione, ma assumono estrema importanza dal punto di vista dell'inquinamento ambientale e dell'avvelenamento dei catalizzatori posti a valle del processo. La pressione di esercizio dipende dal processo industriale in cui il gassificatore è inserito (IGCC, ammoniaca, ..), ma in generale è bene ricordare come ad un aumento di pressione (a temperatura costante) coincida quello della percentuale di anidride carbonica e metano nel syngas. La resa ( $(H_2 + CO) / Alimentazione$ ), quindi, diminuisce, ma al contempo il potere calorifico cresce.

La gassificazione è condotta ad una temperatura che varia tra 450 e 1600°C (a seconda della carica); in reattori sia a letto mobile che fluido che a flusso trascinato (tabella 1.2).

**Tabella 1.2.** *Principali caratteristiche dei gassificatori [2].*

Categoria	Letto mobile		Letto fluido		Letto trascinato
<u>Ceneri</u>	Dry ash	Slagging	Dry ash	Agglomerato	Slagging
<u>Processi tipici</u>	Lurgi	BGL	Winkler, HTW, CFB	KRW, U-Gas	Shell, Texaco, E-Gas, Noell, KT
<u>Alimentazione</u>					
<u>Dimensioni</u>	6-50 mm	6-50 mm	6-10 mm	6-10 mm	< 100µm
<u>Accettabilità fini</u>	limitata	maggiore del letto dry ash	buona	migliore	Illimitata
<u>Qualità carbone</u>	qualunque	alta	bassa	qualunque	qualunque
<u>Condizioni operative</u>					
<u>Temperatura gas uscente</u>	bassa (425-650 °C)		moderata (900-1050 °C)		alta (1250-1600 °C)
<u>Richiesta ossigeno</u>	bassa	bassa	moderata	moderata	alta
<u>Richiesta vapore</u>	alta	bassa	moderata	moderata	Bassa
<u>Altre caratteristiche</u>	idrocarburi nei gas		minore conversione carbone		gas puro, alta conversione carbone

Si riportano ora in Figura 1.1, le rappresentazioni semplificate delle tre tipologie di reattori più utilizzate per la gassificazione del carbone [3].



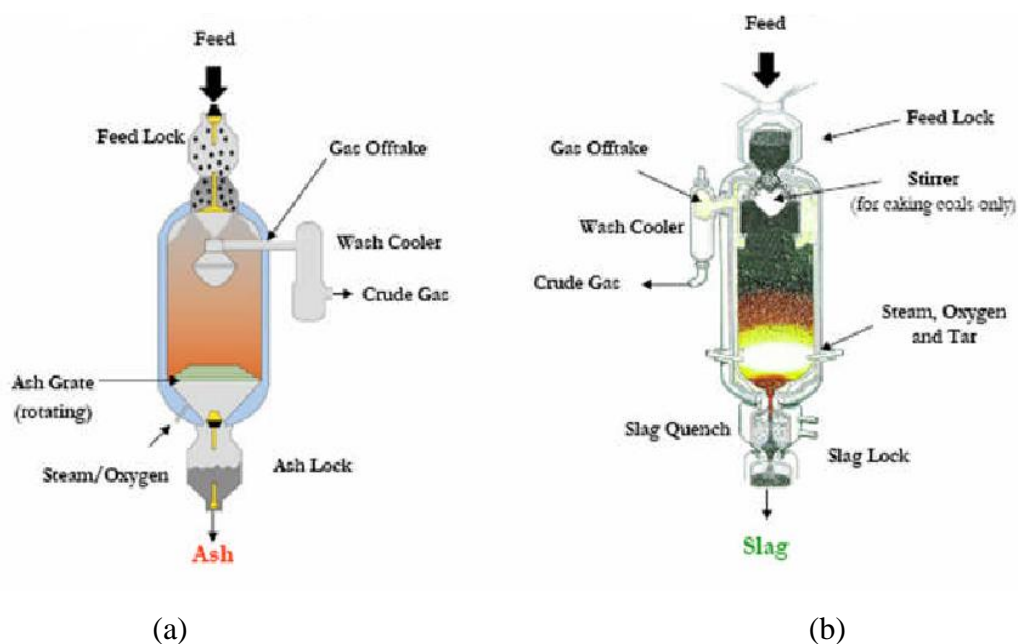
**Figura 1.1.** *Confronto fra un gassificatore a carbone a letto mobile (a), uno a letto fluidizzato (b) e uno a flusso trascinato (c). [3]*

Nel reattore a letto mobile, il primo inventato, si realizzano quattro fasi: essiccazione, pirolisi/devolatilizzazione, gassificazione e combustione. Questa tipologia consente un ridotto consumo di ossigeno, a cui però corrisponde un elevato consumo di vapore per assicurare il controllo di temperatura. Lo svantaggio maggiore di questa configurazione è legato all'elevato contenuto di impurezze nel *syngas* ed all'elevata produzione di condense contaminate.

Per consentire quindi una maggiore omogeneità del sistema reattivo, un mescolamento efficace, un ottimo controllo termico e garantire così delle conversioni più elevate, si è ideato il reattore a letto fluido.

Infine il reattore a letto trascinato non ha solo il pregio di assicurare un'elevata conversione e un'ottima qualità del *syngas* prodotto, ma anche quello di avere un'elevata flessibilità dell'alimentazione. Per tutte queste ragioni tale reattore è quello preferito industrialmente.

Per quanto concerne le ceneri, contenenti i metalli pesanti, che sono estratte allo stato solido (vedi Figura 1.2 a sinistra) o allo stato fuso e poi raffreddate e vetrificate (vedi Figura 1.2 a destra). Queste ultime configurazioni vengono scelte sia in relazione alle caratteristiche chimico-fisiche della carica che dell'utilizzo finale dei prodotti di fondo.



**Figura 1.2.** Confronto fra un gassificatore tipo Dry-ash (a) e uno Slagging (b) [4].

La gassificazione è un processo molto costoso dal punto di vista sia dell'investimento di capitale che dei costi operativi; d'altra parte trasforma una materia prima di scarso valore in prodotti di mercato. Infine si rileva come sia viva la ricerca verso una maggiore diversificazione delle fonti energetiche e la possibilità di poligenerazione [2].

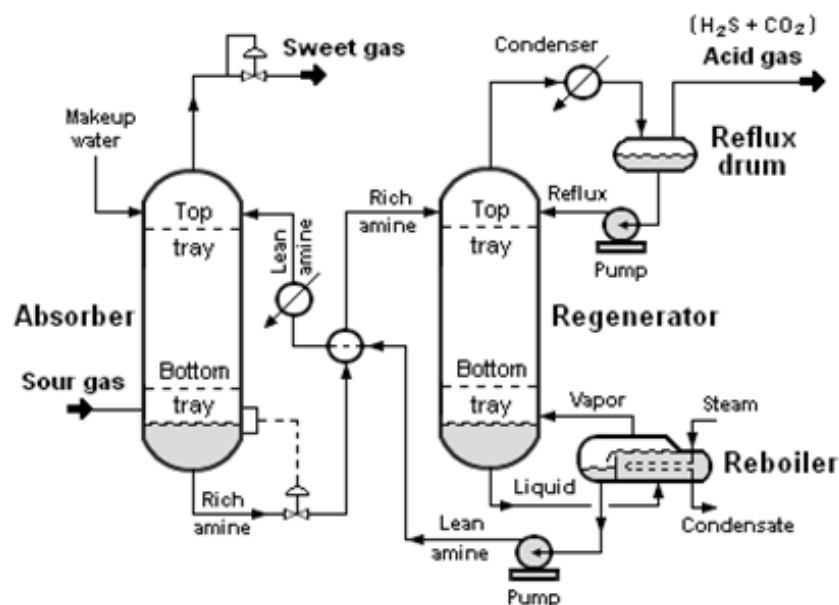
## 1.2 Impianti di Acid Gas Removal (AGR)

L'abbattimento della CO<sub>2</sub> e degli altri contaminanti presenti nel *syngas* è ottenibile mediante assorbimento chimico, fisico, chimico-fisico, distillazione criogenica e separazione mediante membrane. Gli ultimi tre processi non sono descritti nello specifico per la medesima regione, mossa però da motivazioni opposte. L'assorbimento chimico-fisico non trova molte applicazioni industriali perché le sue prestazioni operative e i relativi costi sono intermedi tra quelli degli altri due sistemi di assorbimento, non garantendo però alcun evidente beneficio. Rispetto a questi, il frazionamento criogenico non è utilizzato industrialmente a causa del suo considerevole costo (sia di capitale che operativo). Infine le tecniche che sfruttano le membrane non sono ancora diffuse a livello industriale: si è giunti solo alla loro applicazione su impianti pilota in cui si denota però una sfavorevole economia di scala nella loro fabbricazione [5].

In seguito si riportano i processi più importanti per ciascun tipo di assorbimento con brevi descrizioni riguardanti i principi di funzionamento e lo stato della tecnologia corrispondente.

## 1.3 Assorbimento chimico

L'assorbimento chimico si avvale solitamente dell'utilizzo di particolari ammine (MEA, DEA, MDEA, DGA, ecc.) o di carbonato di potassio caldo. Recenti studi hanno dimostrato come il sale di sodio della glicina (H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COONa) abbia un'efficienza di abbattimento paragonabile a quella degli altri reagenti [6]. Nonostante ciò le ammine (soprattutto la metil-dietanol-ammina e miscele di queste) sono quelle che trovano maggiori applicazioni poiché garantiscono un minor costo specifico del processo.



**Figura 1.3.** Processo di assorbimento di anidride carbonica e acido solfidrico mediante una soluzione di ammine [7].

L'abbattimento avviene mediante assorbimento reattivo della  $\text{CO}_2$  inviata in colonna, mentre il rilascio di questa è ottenuto mediante rigenerazione della *stream* di ammine carica in uno *stripper* posto in serie (Figura 1.3). Si tratta di un processo molto semplice in cui i parametri chiave da regolare sono la quantità/concentrazione della soluzione contenente le ammine, la lunghezza/tempo di reazione nella colonna di assorbimento e soprattutto il consumo di vapore nel *reboiler* della seconda colonna.

L'integrazione energetica in questa categoria di processi è fondamentale svolta da un apposito scambiatore di calore rigenerativo posto tra le due colonne che sfrutta il calore della soluzione povera di anidride carbonica per preriscaldare l'alimentazione allo *stripping*. Sebbene questa soluzione tecnica degli impianti riduca il consumo di vapore, tale processo è economicamente interessante solo qualora la concentrazione di anidride carbonica in ingresso sia elevata e l'abbattimento richiesto non troppo spinto.

La rigenerazione del solvente è infatti un'operazione "energy intensive" come è chiaro dalla Tabella 1.3 riportata in seguito.

**Tabella 1.3.** Consumo energetico [GJ/mol  $\text{CO}_2$ ] in funzione del solvente utilizzato [5].

Sistema di rimozione	Consumo energetico [GJ/mol $\text{CO}_2$ ]
MEA	210
MEA con inibitori	93-140
$\text{K}_2\text{CO}_3$ con additivi	62-107
MDEA con additivi	40-60

Ulteriori problemi collegati all'assorbimento mediante ammine sono legati alla loro inevitabile degradazione sia termica sia chimica: queste sono infatti molto reattive sia in presenza di ossigeno che di anidride solforosa. Inoltre si sottolinea come la corrosione aumenti al crescere della concentrazione di ammine. Proprio per questi motivi si è soliti aggiungere con speciali inibitori le soluzioni di ammine in maniera tale da consentire concentrazioni più elevate (fino al 30-50% dal 15-20% standard), portate minori e di conseguenza anche minori consumi energetici.

Allo stato attuale, come anticipato, l'MDEA è la più utilizzata vista la minor energia richiesta per la rigenerazione, giacché il legame che si viene a formare con l'anidride carbonica è più labile di quello che si forma con la classica MEA.

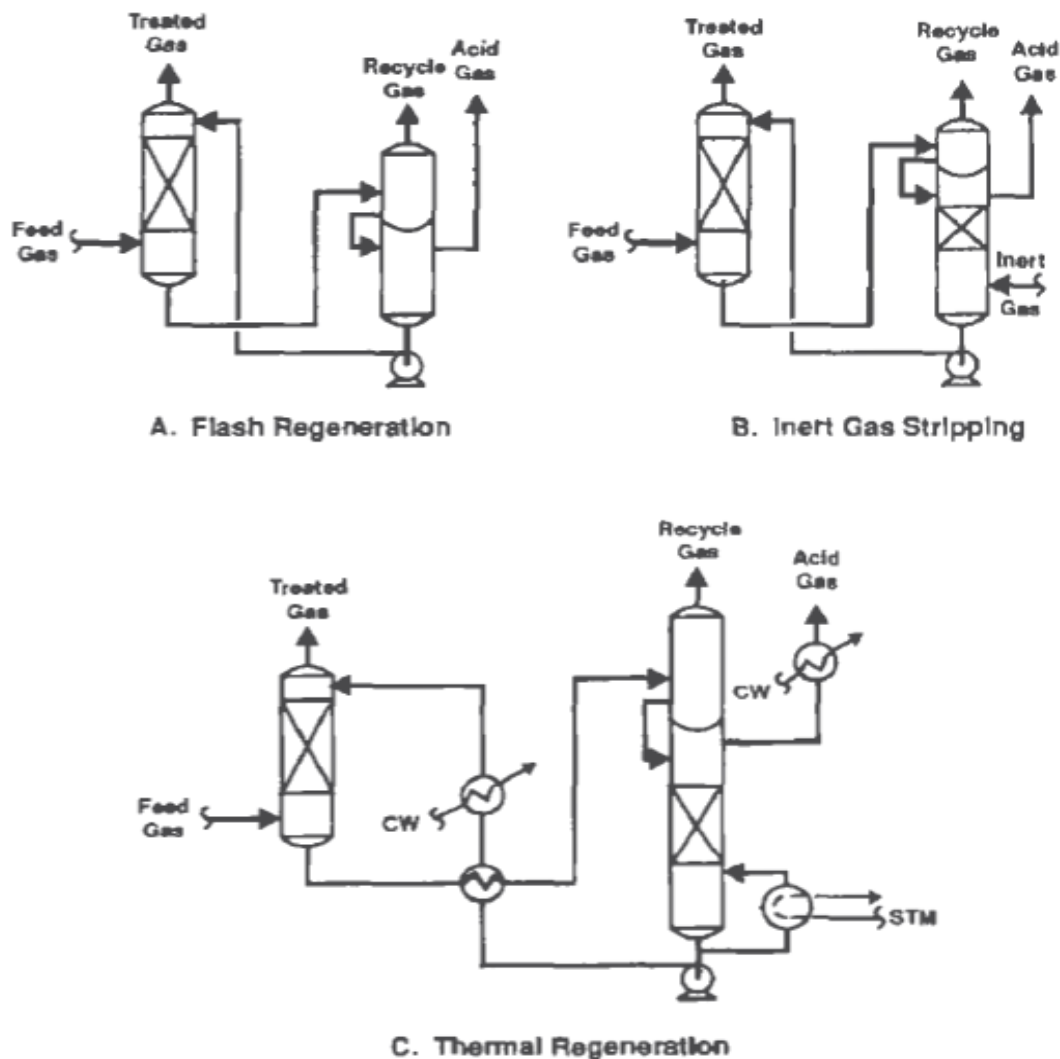
L'ammina ideale dovrebbe avere veloci cinetiche di reazione con la  $\text{CO}_2$ , essere rapidamente rigenerabile a basse temperature, non essere volatile e degradabile; il tutto ad un prezzo economico. Purtroppo tutte queste caratteristiche assieme non sono ancora state riscontrate in alcuna ammina ed è proprio questo il *target* per tali tipologie di processo: una ricerca dal punto di vista chimico piuttosto che del processo.



## 1.4 Assorbimento fisico

L'assorbimento fisico si basa sulla solubilità dei gas nei solventi utilizzati per abbattere i composti acidi presenti nell'alimentazione. A tale fase segue necessariamente una di rigenerazione del solvente attuata solitamente mediante una serie di *flash* fino alla pressione atmosferica (e anche sotto vuoto) o una sezione di *stripping* con un gas inerte (vedi Figura 1.4).

Qualora sia presente un quantitativo significativo di acido solfidrico è necessaria una rigenerazione termica del solvente (tranne per il propilen-carbonato che è molto instabile) per raggiungere le specifiche di purezza più stringenti. La quantità di calore necessaria per tali processi è comunque molto inferiore a quella richiesta in un assorbimento chimico: ciò è dovuto al calore di desorbimento che è di molto inferiore a quello di reazione [8].



**Figura 1.4.** *Differenti alternative per la rigenerazione del solvente: a) rigenerazione mediante flash in serie; b) rigenerazione con stripping; c) rigenerazione termica [8].*

In Tabella 1.4 sono riportate le solubilità di gas, relative alla CO<sub>2</sub>, in differenti solventi fisici.

**Tabella 1.4.** Solubilità relativa alla CO<sub>2</sub> di differenti gas in Dimetil Etere di Polietilen Glicole (DEPG), Propilen Carbonato (PC), N-Metil-2Pirrolidone(NMP) e metanolo (MeOH) alla temperatura di 25°C per i primi tre solventi e di -25°C per l'ultimo [9].

Componente	DEPG a 25°C [-]	PC a 25°C [-]	NMP a 25°C [-]	MeOH a -25°C [-]
Idrogeno	0.013	0.0078	0.0064	0.0054
Azoto	0.02	0.0084	-	0.012
Ossigeno	-	0.026	0.035	0.02
Monossido di carbonio	0.028	0.021	0.021	0.02
Metano	0.066	0.038	0.072	0.051
Etano	0.42	0.17	0.38	0.42
Etilene	0.47	0.35	0.55	0.46
Anidride carbonica	1	1	1	1
Propano	1.01	0.51	1.07	2.35
i-Butano	1.84	1.13	2.21	-
n-Butano	2.37	1.75	3.48	-
Acetilene	4.47	2.87	7.37	3.33
i-Pentano	4.47	3.50	-	-
COS	2.30	1.88	2.72	3.92
Acido solfidrico	8.82	3.29	10.2	7.06
n-Pentano	5.46	5.0	-	-
Ammoniaca	4.8	-	-	23.2
Diossido di azoto (NO <sub>2</sub> )	-	17.1	-	-
n-Esano	11.0	13.5	42.7	-
Metil mercaptano	22.4	27.2	34.0	-
n-Eptano	23.7	29.2	50.0	-
Disolfuro di carbonio	23.7	30.9	-	-
Cicloesano	-	46.7	-	59.5
n-Ottano	-	65.6	-	-
Etil mercaptano	-	-	78.8	-
Anidride solforosa	92.1	68.6	-	-
Dimetil solfuro	-	-	91.9	-
Benzene	250	200	-	-
Decano	-	285	-	-
Tiofene	540	-	-	-
Acqua	730	300	4000	-
Acido cianidrico	1200	-	-	-

Il solvente fisico ideale dovrebbe avere bassissima tensione di vapore (per limitare le perdite), alta selettività verso composti acidi rispetto a metano, idrogeno e monossido di carbonio. Inoltre sarebbe auspicabile una sua bassa viscosità, un'assoluta stabilità al calore e scarsa tendenza alla corrosione dei metalli nonché un prezzo ragionevole. I solventi sono riportati nella Tabella 1.4, sono quelli, in commercio, che più si avvicinano al solvente fisico ideale. In Tabella 1.5 si riassumono i nomi commerciali dei processi più importanti che sfruttano l'assorbimento fisico per l'abbattimento dei composti acidi da correnti gassose.

**Tabella 1.5.** Solventi fisici più comuni e processi con i relativi licenziatari [8].

Solvente	Processo	Licenziatario
<b>PC</b>	Fluor Solvent	Fluor Daniel
<b>DEPG</b>	Selexol™	Union Carbide/ UOP
<b>NMP</b>	Purisol	Lurgi
<b>Metanolo</b>	Rectisol®	Lurgi e Linde
<b>Metanolo</b>	Ipfexol	Istitut Francais du Pétrole (IFP)

Per eseguire una scelta corretta fra l'ampia gamma di processi disponibili solitamente si valutano fattori come:

- le prestazioni del processo in termini di purezza del gas trattato e di composizione dei prodotti ottenuti;
- la perdita di idrocarburi o di altri componenti di alto valore;
- la capacità del processo di gestire le impurezze (soprattutto COS);
- gli eventuali problemi legati a corrosione e *roaming*;
- il costo iniziale (e di reintegro) del solvente;
- la spesa in termini energetici e/o di gas inerte di strippaggio;
- il costo delle *royalty* del processo [8];
- la flessibilità del processo al variare dell'alimentazione e delle specifiche di progetto.

Tra i processi in tabella 1.5 quelli che hanno avuto maggiore applicazione industriale sono certamente il Selexol™ e il Rectisol® (oggetto di simulazione nei capitoli 3 e 4) che sono ora descritti.

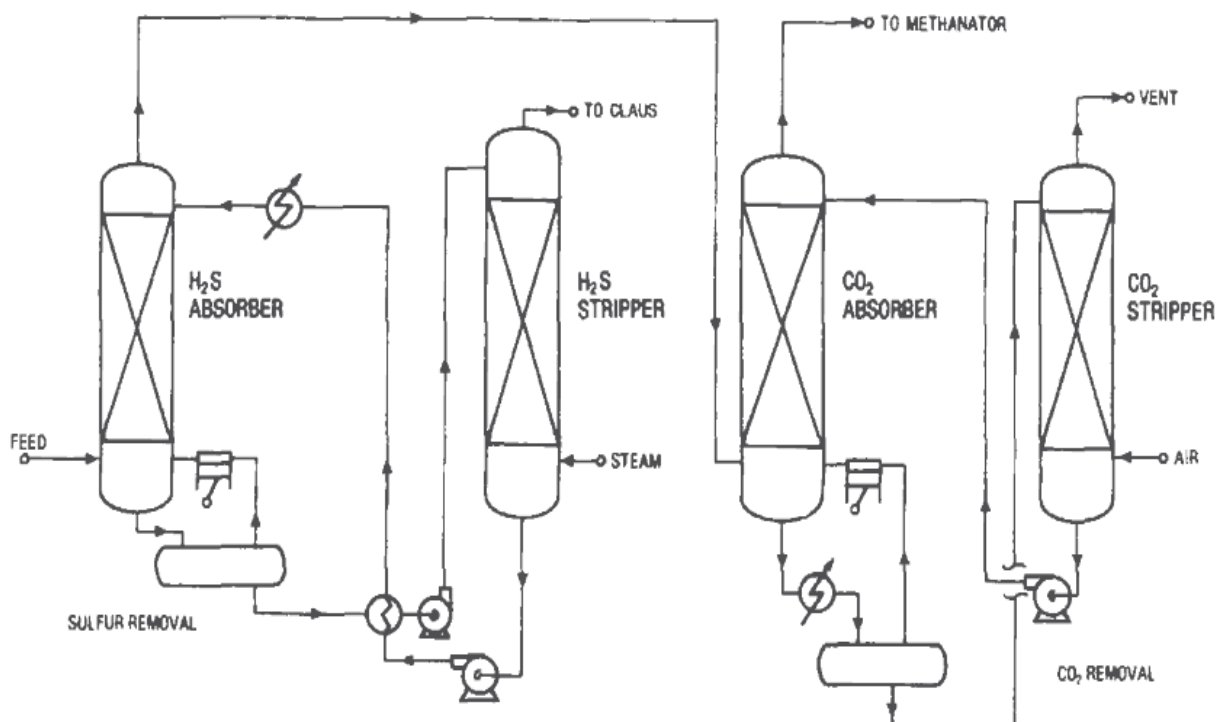
### 1.4.1 Selexol™

Il Selexol™ fu proposto nei primi anni '60 dalla Allied Chemical Corporation [10] e che ha trovato molte applicazioni nella rimozione di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S all'interno di processi di gassificazione di oli pesanti e carbone, ma anche di purificazione del gas naturale.

Il solvente utilizzato è una miscela di CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> con n tra 3 e 9 per quanto concerne il processo della UOP; l'azienda Clariant, sotto il nome di Gensorb®, racchiude una serie di dimetil e dibutil eteri di polietilenglicole in un processo pressoché identico al Selexol™.

Esistono varie configurazioni del Selexol™ in funzione della percentuale di rimozione di zolfo e anidride carbonica desiderata, della necessità di avere una *stream* di anidride carbonica pura uscente e del fatto che il gas debba essere deidratato o meno.

Vista l'elevata solubilità relativa fra l'anidride carbonica e l'acido solfidrico (circa 9 volte) sono solitamente applicate configurazioni in maniera tale da assicurare una separazione selettiva di questi due inquinanti. L'impianto schematizzato in Figura 1.5 è esemplificativo di tale scelta in cui si denotano due cicli di assorbimento e *stripping* separati: il mezzo di stripping è naturalmente funzione dell'utilizzo che si vuole fare a valle dei prodotti precedentemente elencati.



**Figura 1.5.** Schema di processo di assorbimento selettivo di anidride carbonica e acido solfidrico nel Selexol™ [8]

Le condizioni operative ottimali per l'assorbimento si attestano tra -10 e 10°C e tra 340 e 530 psia.

Vantaggi e svantaggi principali di questo impianto AGR (Acid Gas Removal) sono riassunti in Tabella 1.6.

**Tabella 1.6.** Vantaggi e svantaggi legati al processo Selexol™ [4].

Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Processo noto e molto usato</li> <li>• Necessarie solo due colonne se il processo non è selettivo</li> <li>• Alto rapporto di selettività H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Non riesce a rimuovere completamente il COS</li> <li>• BTX, paraffine e olefine si dissolvono nel solvente e inquinano la <i>stream</i> di H<sub>2</sub>S uscente</li> <li>• Assorbimento meno spinto sia come percentuale recuperata che come purezza dei prodotti rispetto al Rectisol®</li> </ul>

Per consentire il raggiungimento delle specifiche sullo zolfo (COS) si è soliti inserire a monte dell'impianto Selexol™ una sezione di idrolisi del carbonil solfuro che è completamente trasformato in acido solfidrico. Quest'ulteriore sezione non ha un grande impatto sui costi di esercizio e capitali, però ha lo svantaggio di aumentare la complessità del *layout*.

D'altro canto il problema dell'elevato contenuto di paraffine e olefine nella *stream* ricca di H<sub>2</sub>S non è risolvibile economicamente a monte: quindi, qualora a tale processo sia posto in serie un Claus, si ottiene da questo uno zolfo di bassa qualità.

Si conclude evidenziando che il Selexol™ risulta economico quando è richiesta una maggiore purezza nei prodotti rispetto agli impianti funzionanti ad ammine. In ogni caso il quantitativo residuo minimo raggiungibile è di 1 ppmv di zolfo.

Tale processo ha indubbiamente un costo capitale superiore a quello delle ammine ma trova largo uso soprattutto quando l'alimentazione non è molto ricca di olefine e paraffine e ha una pressione di almeno 300 psia.

Impianti di questo tipo sono sempre più utilizzati nella depurazione di gas provenienti dalle discariche, data l'elevata solubilità dei composti clorurati nel DEPG. Per quanto riguarda la tecnologia correlata agli impianti di gassificazione, il prossimo maggiore sviluppo [11] è quello collegato alla produzione di CO<sub>2</sub> ad un grado di purezza tale da poter essere compatibile col processo di CCS (Carbon Capture and Storage).

### 1.4.2 Rectisol®

Il Rectisol® è un processo ideato, verso la fine degli anni '50, da Linde e Lurgi [12] ed è ad oggi il più utilizzato al mondo: si è calcolato che circa il 75% degli impianti di produzione di *syngas* da gassificazione lo utilizzino [10]. Si basa su di un assorbimento fisico con metanolo criogenico per la purificazione del *syngas* da contaminanti (anidride carbonica, acido solfidrico e COS).

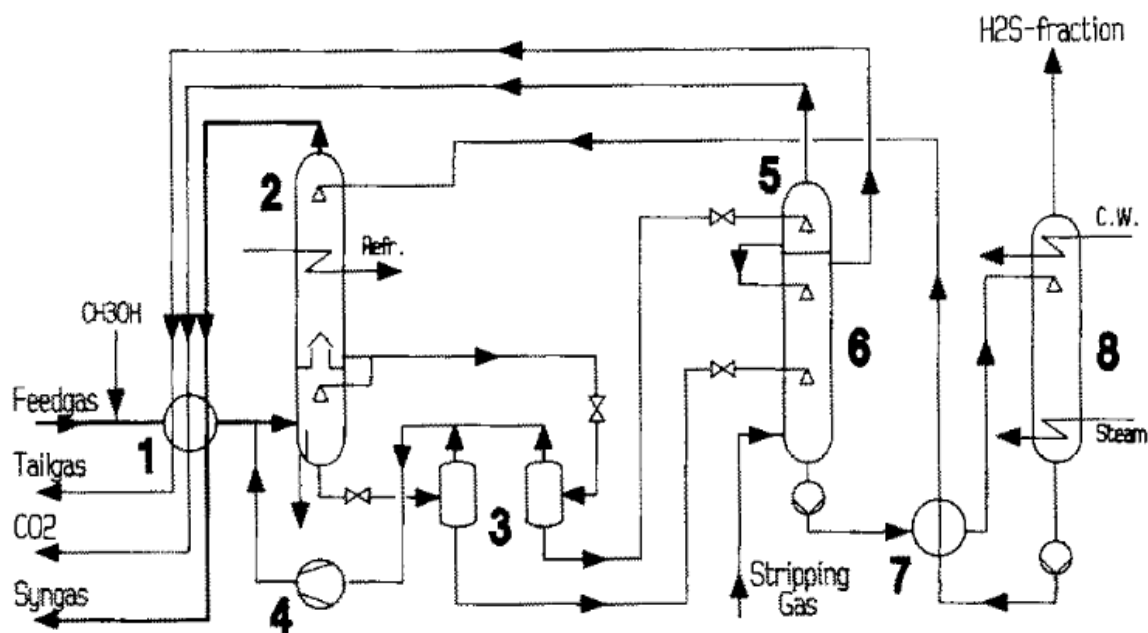


Figura 1.6. Schema di processo del Rectisol® a singolo stadio[13].

Il processo è solitamente esercito in una prima colonna di assorbimento a circa  $-30/-60^{\circ}\text{C}$  e 20/60bar [14], che è seguita da una serie di colonne atte alla rimozione dei contaminanti abbattuti (vedi Figura 1.6). La solubilità relativa dell'acido solfidrico rispetto all'anidride carbonica è, nelle condizioni di esercizio, circa 6, leggermente inferiore al caso del DEPG, ma comunque in grado di consentire una separazione selettiva dei due componenti. La solubilità nel metanolo dei composti da assorbire è però superiore che per il Selexol™ e questo consente di raggiungere rimozioni dello zolfo molto spinte ( $<0.1$  ppmv di  $\text{H}_2\text{S}$  e COS assieme [15]).

Nel processo può essere presente, qualora l'alimentazione sia ricca di  $\text{NH}_3$ , BTX e HCN, un'apposita sezione di lavaggio a monte della prima colonna di assorbimento. Questa soluzione consente di ottenere una *stream* ricca di composti solforosi esente da questi contaminanti (che andrebbero poi a inficiare direttamente sulla qualità dello zolfo prodotto) e inoltre previene il loro accumulo nel *loop* interno del metanolo.

Vantaggi e svantaggi principali del Rectisol<sup>®</sup> sono riassunti in Tabella 1.7 .

**Tabella 1.7.** Vantaggi e svantaggi legati al Rectisol<sup>®</sup> [4],[16].

Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Equilibrio favorevole con HCN, NH<sub>3</sub> e BTX</li> <li>• Ottenibili <i>stream</i> concentrate di H<sub>2</sub>S (e COS) da utilizzare direttamente nel Claus; fino a rapporti nell'alimentazione di CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S pari a 700</li> <li>• Possibilità di riciclare paraffine e olefine senza che queste siano perse con i composti solforati</li> <li>• Esperienza significativa nell'esercizio di impianti a gassificazione di carbone</li> <li>• Possibilità di rimuovere lo zolfo ai livelli tollerati dal catalizzatore per la metanazione, ecc.</li> <li>• Ottenibile elevata rimozione della CO<sub>2</sub> ad alti gradi di purezza (EOR, CCS)</li> <li>• Ottenibili più prodotti alle composizioni desiderate</li> <li>• Tutti i prodotti gassosi sono completamente secchi</li> <li>• Solvente (MeOH) poco costoso, termicamente e chimicamente stabile e disponibile ovunque</li> <li>• Alto rapporto di selettività H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub></li> <li>• Grande flessibilità del processo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Basse temperature operative richiedono la presenza di un sistema di refrigerazione ausiliario</li> <li>• Impianto complesso e relativamente costoso</li> </ul>

La grande flessibilità del processo è una delle caratteristiche principali di questo processo che ne garantiscono l'applicabilità in una vasta gamma di processi brevemente descritti in seguito. È bene notare fin da ora come le alternative proposte in seguito non differiscano solamente dal processo in cui sono inserite, bensì anche dagli utilizzi finali dei prodotti secondari ottenuti (vedi paragrafo §1.2.2).

Si sottolinea come per ogni configurazione descritta nel prossimo paragrafo è sempre possibile variare il sistema di rigenerazione del metanolo carico di contaminanti. Ad esempio per esaurire completamente il carico di acido solfidrico assorbito si può adottare sia uno strippaggio con azoto (più comune) sia altre tecniche che utilizzano il vapore come agente di strippaggio sia una serie di *flash*. L'aria, che è il gas di strippaggio più economico, non può essere per esempio utilizzata in presenza di eccessivi quantitativi di composti solforosi, ma può risultare conveniente nella sezione di rigenerazione del metanolo dall'anidride carbonica. È sempre plausibile inoltre l'inserimento di un *flash* a valle dell'assorbitore principale per la rimozione dei composti di valore (soprattutto CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e il loro riciclo nell'alimentazione acida al processo.

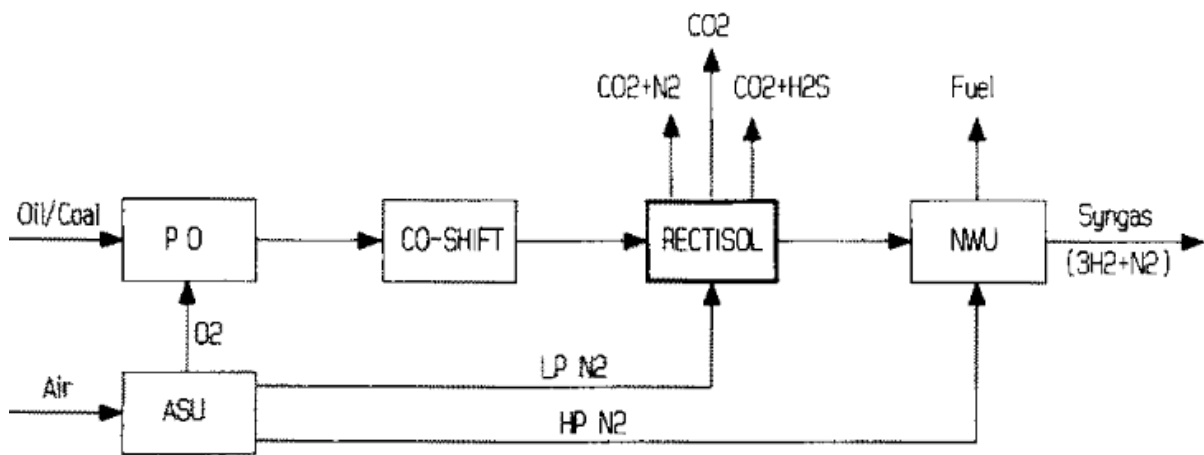
### 1.4.2.1 Applicazioni del Rectisol®

La maggiore applicazione del Rectisol® è quella della depurazione del *syngas* poi utilizzato nella produzione di *chemicals*: ammoniaca, idrogeno, ma anche SNG (Syntethic Natural Gas), e per i processi di sintesi di Fischer-Tropsch e oxo-alcoli.

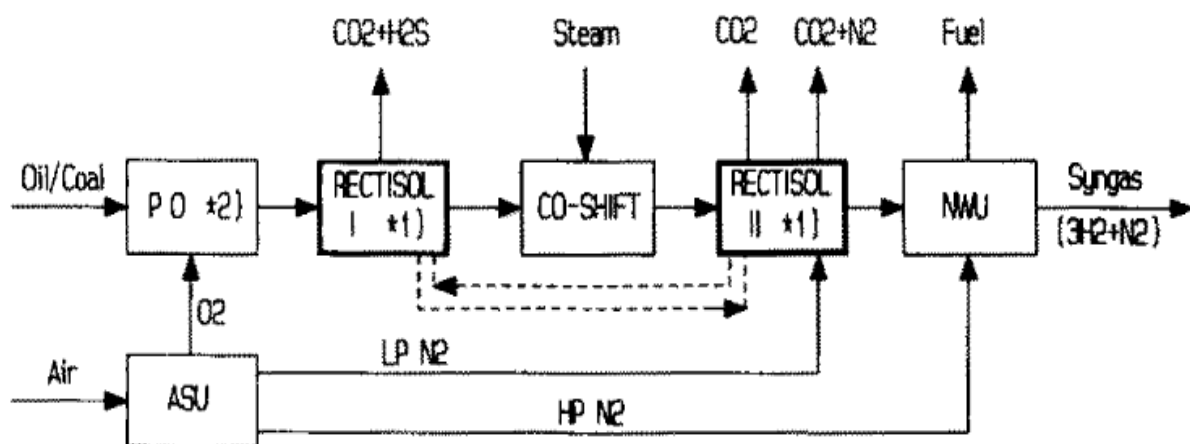
#### Ammoniaca (Urea)

La composizione ideale del gas di sintesi per la produzione di ammoniaca ha una concentrazione globale di CO e CO<sub>2</sub> inferiore ai 30 ppmv, di zolfo minore di 1 ppmv e di inerti (incluso il metano) inferiore al 2% molare.

I processi che garantiscono queste specifiche si dividono in processi a singolo stadio (Figura 1.7) e a doppio stadio (Figura 1.8) [13].



**Figura 1.7.** Schema a blocchi del Rectisol® a singolo stadio in un processo di produzione di *syngas* per ammoniaca [13].



**Figura 1.8.** Schema a blocchi del Rectisol® a doppio stadio in un processo di produzione di *syngas* per ammoniaca [13].

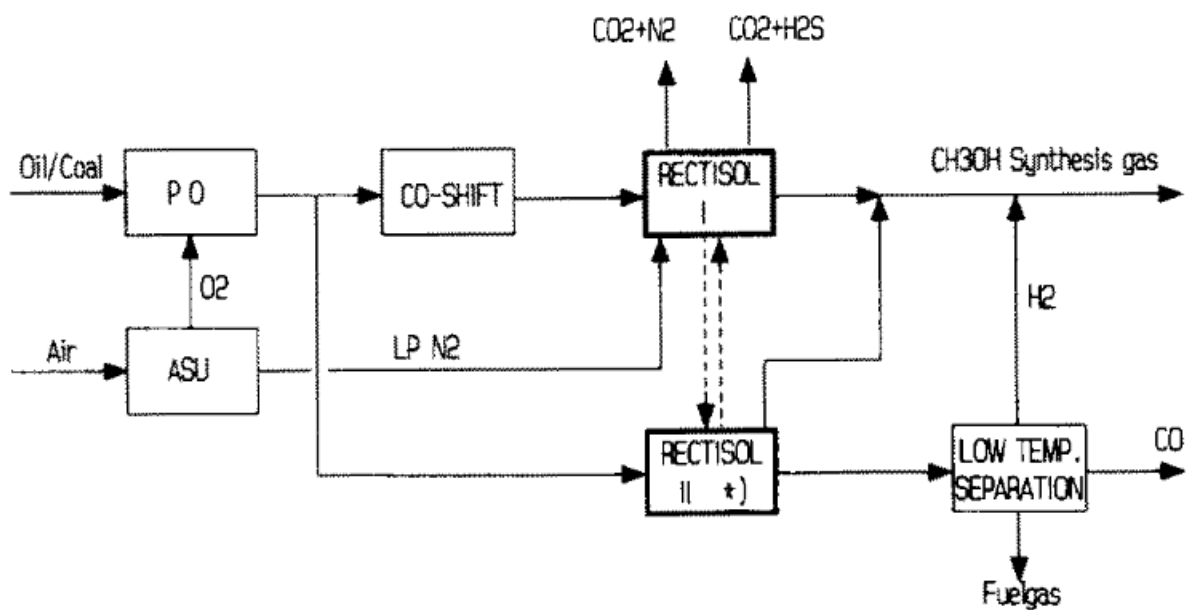


Solitamente la configurazione ad uno stadio è da preferirsi [12] sia per ragioni di risparmio di refrigerante che di energia (circa il 35% per entrambi) che di costo capitale e complessità operativa. Inoltre si ricordi che, se tale impianto viene accoppiato ad uno per la produzione di urea, è richiesta una corrente di anidride carbonica di purezza superiore al 98,5% volumetrico.

### Metanolo

La produzione di metanolo richiede specifiche molto restrittive sul *syngas* alimentato: per esempio il cosiddetto modulo di metanolo, cioè  $[(H_2 - CO_2)/(CO + CO_2)]$ , deve essere pari a 2.03, la percentuale molare di CO<sub>2</sub> tra 2.5% e il 3.5%, l'acido solfidrico minore di 10ppbv e il quantitativo di inerte il minore possibile [14].

In questo caso il processo (Figura 1.9) è per così dire intermedio a quelli precedentemente descritti per la produzione dell'ammoniaca. Sono infatti presenti, come nel caso a doppio stadio, due colonne di assorbimento, ma il sistema di rigenerazione del metanolo è unico.



**Figura 1.9.** Schema a blocchi del Rectisol® in un processo di produzione di metanolo [13].

È bene sottolineare che in tutti questi casi il Rectisol® è il più vantaggioso dei sistemi AGR: esso infatti, quando a valle sono presenti catalizzatori molto sensibili a tracce di composti dello zolfo, risulta l'unico che riesce a raggiungere la purezza desiderata. A discapito di ciò, notevole è la complessità dell'impianto e considerevole è il suo costo rispetto agli altri sistemi di assorbimento sia fisico che chimico.

### Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC)

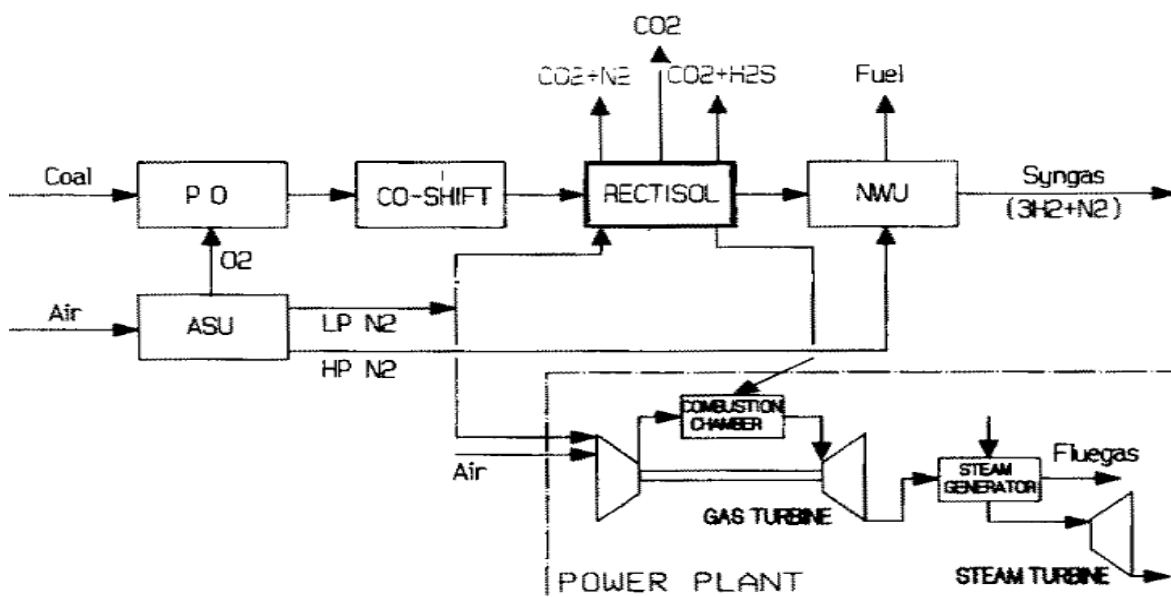
Oltre al più classico utilizzo per la decontaminazione del gas di sintesi per produrre *chemicals*, il Rectisol® trova applicazioni nella depurazione del gas combustibile.

Tale processo ha il pregio di inviare il gas combustibile depurato già in pressione. Inoltre il *target* in questa circostanza è solo quello di ottenere l'abbattimento di tutto lo zolfo presente e non c'è vincolo sulla percentuale di anidride carbonica in uscita. Anzi la presenza di CO<sub>2</sub>, inviata alla turbina, non può che risultare benefica all'esercizio della stessa visto che diminuisce la temperatura di combustione e consente di risparmiare di azoto/aria da comprimere.

Qualora il sistema AGR non riuscisse ad assorbire tutto il COS alimentato si inserisce una sezione di idrolisi dello stesso (in un reattore catalitico a letto fisso) che lo trasforma in H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>. Tale soluzione è però raramente applicata in processi Rectisol®, vista la notevole solubilità del COS nel metanolo criogenico. Il gas combusto può essere inviato anche direttamente in camino data l'assenza dei composti inquinanti a base di zolfo.

Il vantaggio di questa soluzione è evidente: essa consente di impiegare una materia prima a basso prezzo ma tipicamente molto inquinante come il carbone per la produzione di energia elettrica "pulita". Pur tuttavia la richiesta di elettricità non è costante e varia sia giornalmente che stagionalmente e soprattutto il grado di purezza richiesto non è tale da giustificare economicamente l'applicazione di un Rectisol®: infatti in tali impianti si utilizza di solito un Selexol™ come sistema di AGR.

Per questo motivo si è soliti integrare tale processo (riportato in Figura 1.10) con la produzione di syngas per ammoniacca.



**Figura 1.10.** Schema a blocchi del Rectisol® in un processo di produzione di energia elettrica e di ammoniacca.

Nella scelta dell'integrazione di questo processo si è soliti inserire a monte del Rectisol® una sezione di *shift* del monossido di carbonio mediante acqua. Teoricamente non vi è alcun vantaggio nel trattare nell'AGR anche la portata da inviare all'impianto per produrre energia elettrica. Il fatto che il monossido di carbonio abbia un potere calorifico specifico maggiore dell'idrogeno è infatti controbilanciato dal benefico aumento della portata di anidride carbonica. Tale soluzione è però preferibile perché garantisce una maggiore semplicità del *layout*.

#### 1.4.2.2 Impieghi delle *stream* di gas acido

I prodotti che si possono ottenere da un impianto AGR sono fondamentalmente due: anidride carbonica e acido solfidrico.

L'anidride carbonica può avere svariati impieghi in relazione alla purezza e ai quantitativi ottenuti, nonché alla posizione geografica in cui è situato l'impianto.

Ad esempio può essere utilizzata per il cosiddetto EOR (Enhanced Oil Recovery): l'iniezione di  $CO_2$  supercritica nel giacimento aumenta la percentuale estraibile dello stesso dal comune 20-40% al 30-60%. Si tratta di un metodo di recupero terziario, in cui sono iniettate acqua (con speciali additivi) e l'anidride carbonica con lo scopo principale di diminuire la viscosità del grezzo e di facilitarne l'estrazione (vedi Figura 1.11).

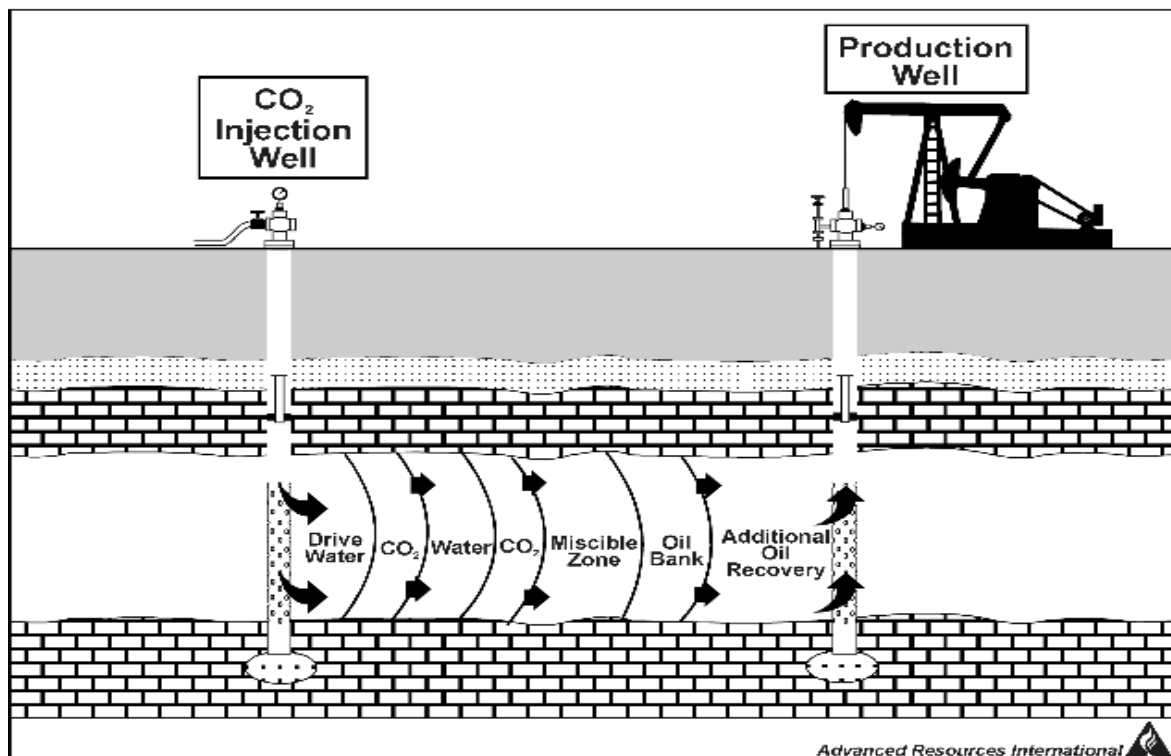


Figura 1.11.  $CO_2$  flooding per un processo di EOR [18].

Le caratteristiche dell'anidride carbonica utilizzabili per questo scopo sono riportate nella Tabella 1.8.

**Tabella 1.8.** Caratteristiche qualitative della CO<sub>2</sub> per EOR (Enhanced Oil Recovery) [12].

Componente	Quantitativo limite per EOR
CO <sub>2</sub>	>98,5%
CO	<200ppmv
Composti dello zolfo	2-10mg/Nm <sup>3</sup>

Naturalmente questa applicazione è economicamente interessante solo qualora il sito in cui si trova il Rectisol<sup>®</sup> sia nelle prossimità di un giacimento di petrolio.

Se questo non fosse il caso si può comunque sempre pensare ad uno stoccaggio dell'anidride assorbita. Tale soluzione non comporta i considerevoli vantaggi economici dell'EOR, ma bisogna comunque ricordare come la CCS (Carbon Capture and Storage) diminuisca notevolmente l'impatto ambientale di questi impianti. La sensibilità relativamente a questi temi stia aumentando notevolmente: per esempio il governo inglese si è recentemente impegnato affinché tutte le attività ad alta emissione di anidride carbonica, che saranno costruite d'ora in avanti sul suolo nazionale, siano dotate di un sistema di CCS. La spesa maggiore per tale processo è quella legata alla compressione dell'anidride carbonica sino a circa 150 bar. Le caratteristiche qualitative della CO<sub>2</sub> utilizzabile per il CCS sono riportate in Tabella 1.9.

**Tabella 1.9.** Caratteristiche qualitative della CO<sub>2</sub> per CCS [19].

Componente	Percentuale volumetrica tollerata [%]
H <sub>2</sub> S	0.01-0.06
CO	0.8-2
H <sub>2</sub>	0.03-0.4
CH <sub>4</sub>	0.01
N <sub>2</sub> /Ar/O <sub>2</sub>	0.03-0.06
non-CO <sub>2</sub>	2.1-2.7

Per ottenere *stream* di purezza tanto elevata in anidride carbonica non sono adottabili i comuni schemi di processo. Non si avranno quindi mai semplici *layout* a due (assorbimento/*stripping*) o tre (assorbimento/*stripping* CO<sub>2</sub>/*stripping* H<sub>2</sub>S) colonne.

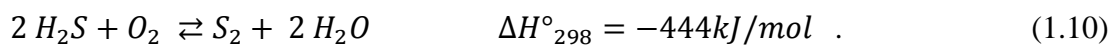
Si è quindi soliti inserire un'ulteriore colonna, appena dopo quella di assorbimento ma ad una pressione inferiore, in cui si alimentano in testa *stream* di metanolo carico di anidride carbonica e in cui è assente l'acido solfidrico.

Tali correnti assorbono preferenzialmente l'H<sub>2</sub>S, che tenderebbe in parte a essere liberato in questa prima fase di rigenerazione non spinta. Ciò è dovuto a ragioni di equilibri termodinamici più vantaggiosi per l'acido solfidrico rispetto alla CO<sub>2</sub> (rapporto di solubilità circa sei volte), ma anche a preponderanti fattori di *mass transfer*.

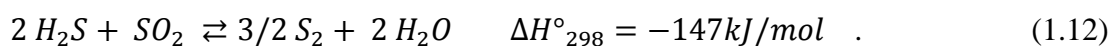
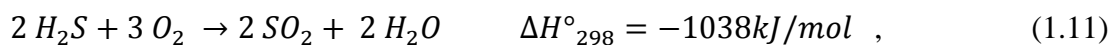
Di recente ideazione è infine l'utilizzo dell'anidride carbonica per aumentare la crescita delle piante coltivate in serre. Quest'applicazione, proposta per la prima volta in Olanda nel 2008, richiede particolari accorgimenti sui contaminanti non inalabili dagli operatori. L'anidride richiesta è quella necessaria per far aumentare la sua concentrazione nell'aria dai comuni 350ppmv a circa 700ppmv e quindi i quantitativi in gioco non sono paragonabili a quelli delle altre applicazioni. [20]

L'acido solfidrico trova solitamente largo impiego nella produzione di zolfo elementare e più raramente in quella di acido solforico qualora ve ne sia una specifica richiesta da parte del mercato locale.

La produzione di zolfo avviene solitamente mediante il processo Claus (vedi Figura 1.12) in cui l'acido, ad una composizione preferibilmente superiore al 45% [21], reagisce alla temperatura di circa 1000°C con l'ossigeno alimentato secondo la seguente reazione:



Nonostante la reazione sia apparentemente semplice, in realtà questa si sviluppa in due *step consecutivi*:

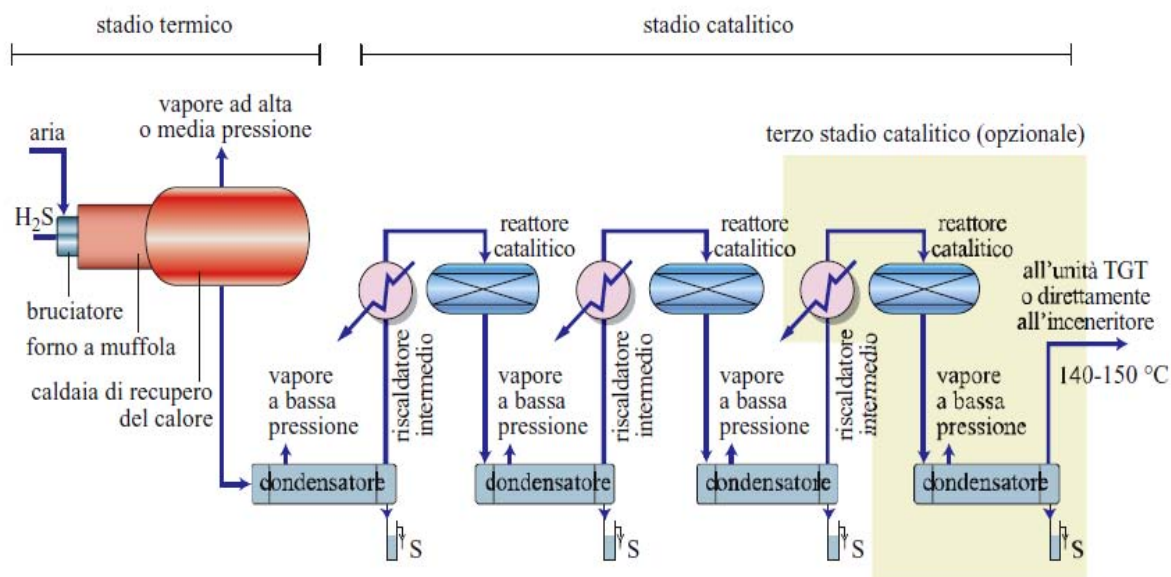


La reazione ha luogo inizialmente in un bruciatore dove avviene la parziale ossidazione dell'acido solfidrico ad anidride solforosa che a sua volta reagisce con l'H<sub>2</sub>S restante (circa due terzi di quello alimentato) per dare origine allo zolfo elementare. Per consentire la conversione pressoché completa dell'acido alimentato si pongono in serie al bruciatore fino a tre letti catalitici (vedi Tabella 1.10).

**Tabella 1.10.** Recupero totale dello zolfo nel processo Claus a seconda del numero di reattori catalitici utilizzati [22].

Numero di reattori catalitici	Recupero totale di zolfo
1	75-90
2	94-96
3	95-98

Lo zolfo è rimosso per condensazione lungo tutti gli step del processo producendo solitamente vapore a bassa pressione da BFW (Boiler Feed Water).

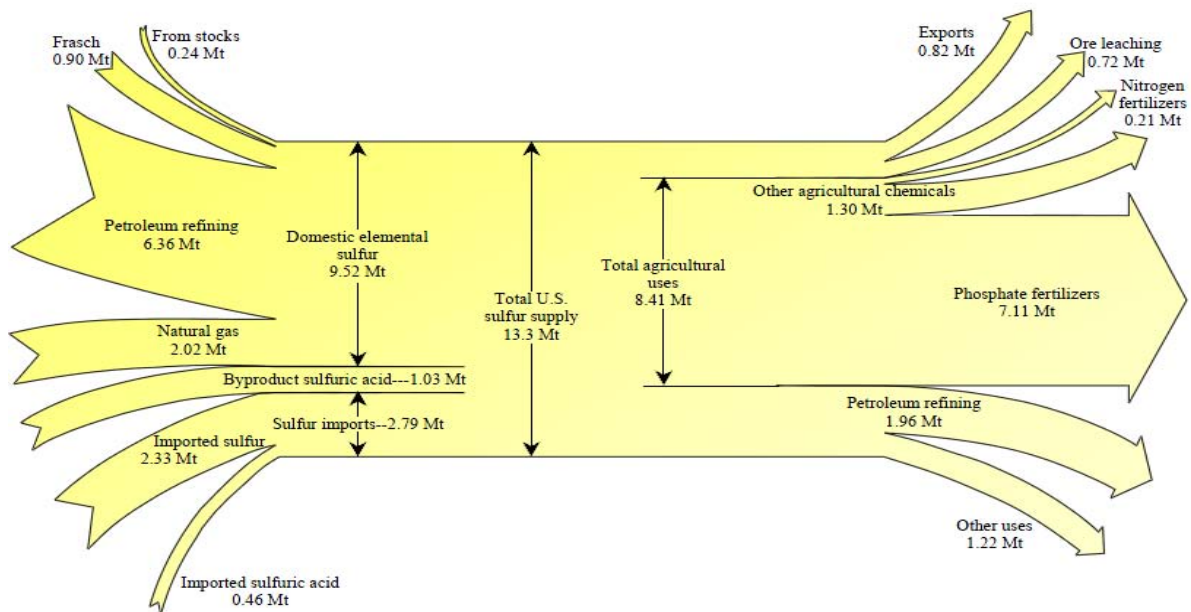


**Figura 1.12.** Schema di un tipico processo Claus (versione diretta) [22].

Lo zolfo così prodotto è di ottima qualità e può essere utilizzato direttamente come materia prima per l'ingegneria chimica. I gas in uscita dall'impianto Claus, che contengono ancora  $H_2S$  e  $SO_2$  residui e piccole quantità di  $CS_2$  e  $COS$ , sono inviati o ad un impianto SCOT<sup>®</sup> (Shell Claus Off-gas Treating) ad un inceneritore o vengano emessi direttamente in atmosfera, a seconda delle norme sul controllo dell'inquinamento atmosferico in vigore nel paese in cui è situato l'impianto. Nel caso del processo Shell [10] i *tail gas* provenienti dal Claus sono idrogenati riportando i composti dello zolfo allo stato di  $H_2S$ : questo è infine ri-assorbito in un apposito *scrubber* acido.

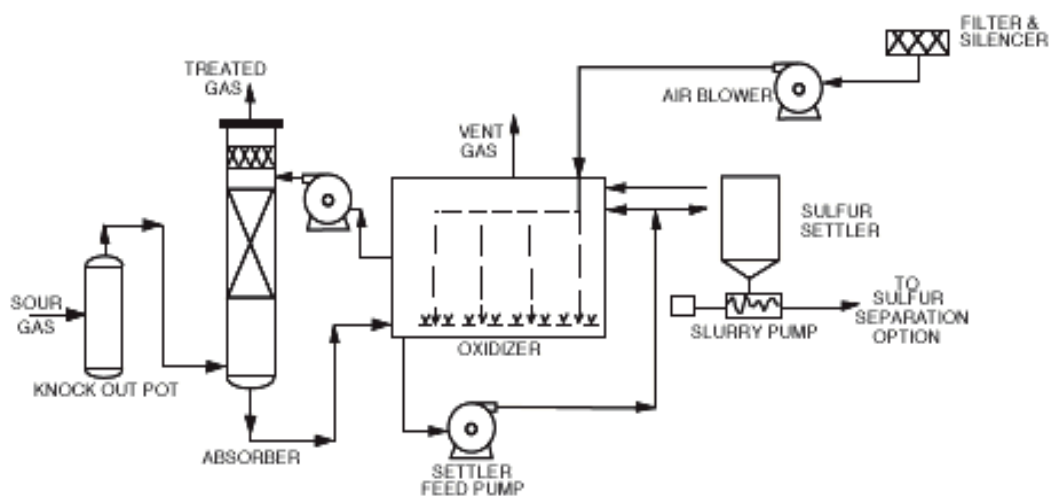
Con una bassa concentrazione di  $H_2S$  alimentato, tra il 10 e il 40%, non è possibile ottenere una fiamma stabile nel bruciatore e quindi si è soliti adottare un *bypass* del gas acido. In questa configurazione parte dell'alimentazione viene direttamente deviata nella zona catalitica, mentre nel bruciatore la temperatura aumenta restando approssimativamente invariato il quantitativo di ossigeno alimentato. In questo modo però parte dei contaminanti non viene eliminata e può causare anomalie nel funzionamento dei convertitori catalitici: per tale ragione questa soluzione è sempre meno adottata industrialmente.

Perciò, vista l'estrema importanza dello zolfo in molti settori chiave, soprattutto quello della produzione di fertilizzanti (vedi Figura 1.13), si stanno sviluppando sempre nuove tecnologie che consentano di trattare anche ingenti portate contenenti acido solfidrico a basse concentrazioni.



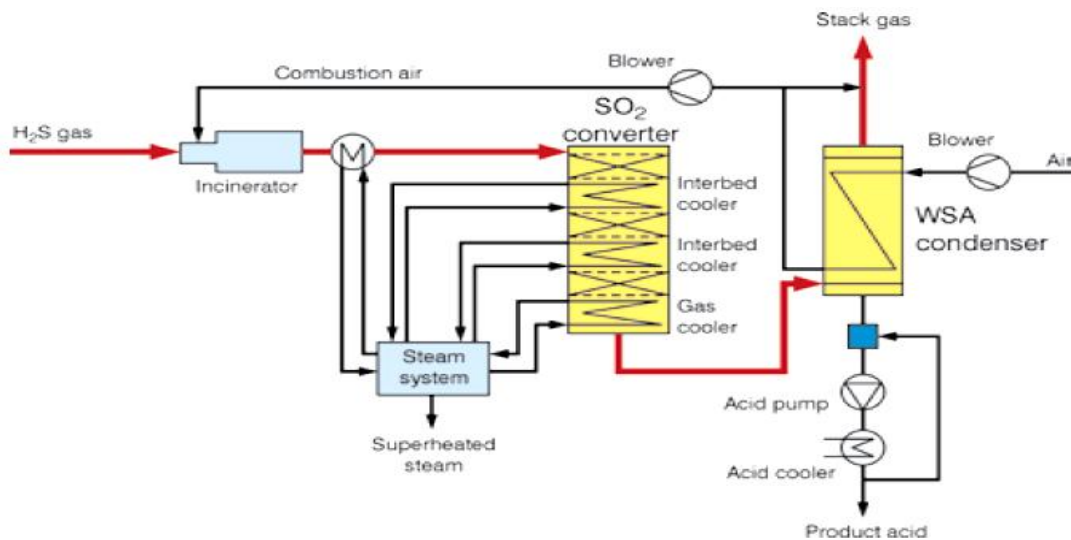
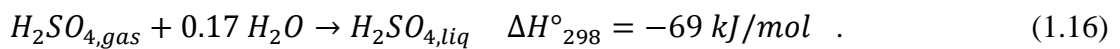
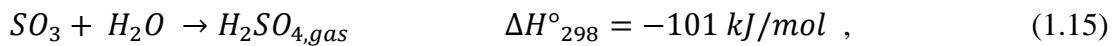
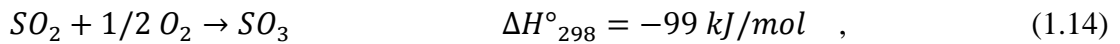
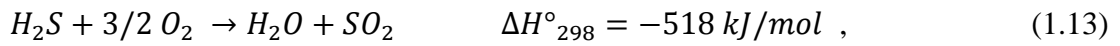
**Figura 1.13.** Flow materials dello zolfo negli USA nell'anno 2000. L'unità di misura è pari a Mt= 10<sup>6</sup> metric tons.

Al riguardo si accenna per esempio al processo LO-CAT<sup>®</sup> (vedi Figura 1.14): un sistema *redox* liquido che usa una soluzione di ioni di ferro chelati per convertire l'acido solfidrico in zolfo elementare [23]. Non si usano sostanze tossiche (sistemi catalizzatori a base di Vanadio sono stati banditi per tale ragione) e non si producono sottoprodotti pericolosi. Inoltre il catalizzatore è continuamente rigenerato usando aria e le sue perdite sono ridotte al minimo grazie ad uno *scrubber* a umido. Tale processo è molto flessibile e si adatta facilmente a variazioni di concentrazione e di portata alimentata.



**Figura 1.14.** Processo LO-CAT<sup>®</sup> [23].

Alternativamente alla produzione di zolfo, dall'acido solfidrico si può produrre acido solforico al 98% mediante il processo WSA (Wet gas Sulphuric Acid) licenziato dall'azienda Haldor Topsøe A/S, rappresentato in Figura 1.15. Inizialmente si ha la combustione dell'acido solfidrico (prima reazione), poi l'ossidazione ad  $SO_3$  dell'anidride solforosa prodotta e infine l'idratazione e condensazione dell'anidride solforica (ultime due reazioni)



**Figura 1.15.** Processo WSA (Wet gas Sulphuric Acid) licenziato da Haldor Topsøe A/S [24].

Come già anticipato questo processo è però attuato solo in particolari casi in cui vi sia un'effettiva richiesta locale di acido solforico che ne giustifichi l'installazione.



# Capitolo 2

## Modello termodinamico e regressione

In questo capitolo si descrive la procedura per regredire, a partire da dati sperimentali di letteratura, i parametri del modello termodinamico selezionato. Il modello scelto è l'equazione di stato Soave-Redlich-Kwong (SRK) con regole di miscela di Huron-Vidal. Tale combinazione ha garantito ottimi risultati come risulterà chiaro nei capitoli successivi, dalla validazione dei dati ottenuti nella simulazione del processo Rectisol<sup>®</sup>.

La regressione è stata eseguita col simulatore di processo PRO/II v.9.1.

### 2.1 Componenti e coppie simulate

I componenti da simulare in un processo Rectisol<sup>®</sup> sono quelli presenti nel *syngas* alimentato: CO, H<sub>2</sub>, e contaminanti come CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS, N<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, HCN, NH<sub>3</sub>, e il solvente utilizzato per l'assorbimento: il metanolo (MeOH). Vista la carenza di dati sperimentali, si è trascurata la presenza di carbonili Fe(CO)<sub>5</sub> e Ni(CO)<sub>4</sub> originati dall'attacco del monossido di carbonio sui tali metalli.

L'argon, l'ossigeno, l'acido cianidrico e l'ammoniaca sono trascurati visto che nel caso di riferimento [25] non sono presenti, se non in ppm (al massimo 0,09%mol), e dato che non sono a disposizione dati di VLE (Vapor Liquid Equilibrium) con il metanolo. Vengono quindi assimilati ad ulteriore azoto rispetto a quello presente, perché questo non è né un "prodotto" (monossido di carbonio e idrogeno) né un componente acido da rimuovere (vincolato da specifiche progettuali). Tale scelta non va quindi a inficiare le considerazioni fatte in seguito.

Sono state analizzate tutte le coppie con il metanolo poiché questi equilibri sono fondamentali per assicurare l'accuratezza della simulazione di cui al capitolo 3 e 4 che dipende fondamentalmente dall'assorbimento dei composti acidi con metanolo criogenico. Oltre a queste 8 coppie (CO-MeOH, H<sub>2</sub>-MeOH, CO<sub>2</sub>-MeOH, H<sub>2</sub>S-MeOH, COS-MeOH, N<sub>2</sub>-MeOH, CH<sub>4</sub>-MeOH, MeOH-H<sub>2</sub>O), è stata anche considerata la coppia CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O per maggiore completezza della trattazione: di questa i parametri sono disponibili in letteratura [26].

Si sottolinea che le coppie analizzate contengono componenti polari e che le pressioni solitamente utilizzate in questi processi non superano i 60 bar.

## 2.2 Modello termodinamico

Viste le caratteristiche dei sistemi analizzati l'approccio preferibile per rappresentare l'equilibrio liquido-vapore è quello  $\phi$ - $\phi$  tramite un'equazione di stato con le appropriate regole di miscela.

Per quanto riguarda la EOS (Equation Of State) fra SRK e PR (Peng-Robinson) si è scelta la prima. Si riporta in seguito la formulazione, per il componente puro, dell'equazione di stato selezionata nella forma PvT (Pressione Volume molare Temperatura):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (2.1)$$

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T) = \left[ 0.42747 \left( \frac{RT_c}{p_c} \right)^2 \right] \left\{ 1 + m \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right] \right\}^2, \quad (2.2)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2, \quad (2.3)$$

con  $\omega$  si intende il fattore acentrico del componente; per concludere:

$$b = b(T_c) = 0.08664 \left( \frac{RT_c}{p_c} \right). \quad (2.4)$$

Come infatti testimoniano Kariznovi et al (2013) (in cui sono utilizzate *mixing rules* di Van der Waals) [26], nel sistema CO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH, che è cruciale per la simulazione successiva, l'accuratezza maggiore è riscontrata con la SRK piuttosto che con la PR. Tale conclusione è stata confermata da simulazioni preliminari, non solo per questa coppia, ma anche per quella H<sub>2</sub>S-CH<sub>3</sub>OH.

Le proprietà dei puri sono riportate in Tabella 2.1.

**Tabella 2.1.** Temperatura critica in [°C], pressione critica in [MPa] e fattore acentrico [-] di tutti i componenti simulati [28].

Componente	Temperatura critica [°C]	Pressione critica [MPa]	Fattore acentrico [-]
Idrogeno	-239.96	1.3130	-0.21599
Azoto	-146.95	3.4000	0.03772
Monossido di carbonio	-140.23	3.4990	0.04816
Metano	-82.586	4.5990	0.01155
Anidride carbonica	31.060	7.3830	0.22362
Acido solfidrico	100.38	8.9629	0.09417
Solfuro di carbonile	105.65	6.3490	0.09701
Metanolo	239.49	8.0970	0.56339
Acqua	373.98	22.055	0.34486

Per quanto riguarda le regole di miscela le alternative possibili sono quelle di utilizzare le *classical mixing rules* (utilizzate per esempio in [27], [29]) o quelle proposte da Huron e Vidal (come in [30], [31], [32]). Si è scelto di applicare le regole non classiche di H-V, non solo perché garantiscono maggiore precisione, ma anche per ragioni di natura teorica: queste sono state proprio ideate per sistemi in cui sono presenti componenti polari.

Per quanto concerne la regola di miscela di Huron-Vidal, applicata sull'equazione di stato prescelta utilizzando la NRTL (Non Random Two Liquids model) per il calcolo dell'energia libera di eccesso a pressione infinita, si ricavano le seguenti relazioni:

$$a = b \left[ \sum_{i=1}^n x_i \left( \frac{a_{ii}}{b_{ii}} \right) - \left( \frac{g_{\infty}^E}{\ln 2} \right) \right] \quad (2.5)$$

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (2.6)$$

$$g_{\infty}^E = \sum_{i=1}^n x_i \left( \frac{\sum_{j=1}^n x_j G_{ij} C_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} \right) \quad (2.7)$$

$$C_{ji} = g_{ij} - g_{ii} \quad (2.8)$$

$$G_{ij} = b_j \exp \left( -\alpha_{ij}^* \frac{C_{ji}}{RT} \right). \quad (2.9)$$

Da cui risulta che:

$$a = b \sum_{i=1}^n x_i \left[ \frac{a_{ii}}{b_{ii}} - \frac{1}{\ln 2} \frac{\sum_{j=1}^n x_j G_{ij} C_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} \right] \quad (2.10)$$

In queste equazioni  $g_{ii}$  e  $g_{ji}$  sono i parametri di interazione fra le molecole mentre  $\alpha_{ij}$  è un parametro di *non-randomness*.

L'applicazione della SAFT (Statistical Association Fluid Theory) è stata scartata, sebbene sia utilizzata anche in letteratura ([33] e [34]), perché l'utilizzo di numerosi parametri non è giustificato dalla precisione ottenuta e ottenibile. Per di più si ricorda come ad ogni parametro regredito debba corrispondere almeno una serie di dati: nella pressoché totalità dei casi però ciò non è attuabile vista la scarsa disponibilità di valori sperimentali. Per tutte queste considerazioni si palesano dubbi sull'origine di alcuni parametri reperibili in letteratura.

Per le stesse ragioni non sono state scelte equazioni come la SRKM (SRK Modified Panagiotopoulos-Reid) e SRKS (SRK SimSci); si ricordi tra l'altro come in questi casi non siano nemmeno presenti dei valori di letteratura da confrontare con quelli eventualmente ottenuti dalla regressione. Infine è bene puntualizzare come questi modelli hanno il vantaggio di *fit* solitamente molto bene la funzione che rappresentano, però tale caratteristica vale solo all'interno degli intervalli di valori indagati.

Appena infatti si tenta di estrapolare al di fuori di tali limiti esaminati, i risultati che possono essere completamente differenti rispetto a quelli reali.

Diversamente EOS con basi teoriche più salde garantiscono una maggiore affidabilità e precisione anche in questi campi.

Si è quindi implementato nel simulatore, mediante lo strumento PRO/II *Data regression*, il modello SRKH (SRK Huron Vidal) per ciascuna coppia. Questo richiede la regressione di almeno 8 serie sperimentali per ricavare sei parametri che descrivono i  $k_{ij}$  (parametri di interazione binaria) in funzione della temperatura, e  $\alpha_{ij}$ ,  $\beta_{ij}$  [35].

$$k_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + \frac{c_{ij}}{T^2} \quad (2.11)$$

$$\alpha_{ij}^* = \alpha_{ij} + \beta_{ij} T; \quad (2.12)$$

$$\Delta g_{ij} = f(T) = a_{ij} + b_{ij} T + c_{ij} T^2; \quad (2.13)$$

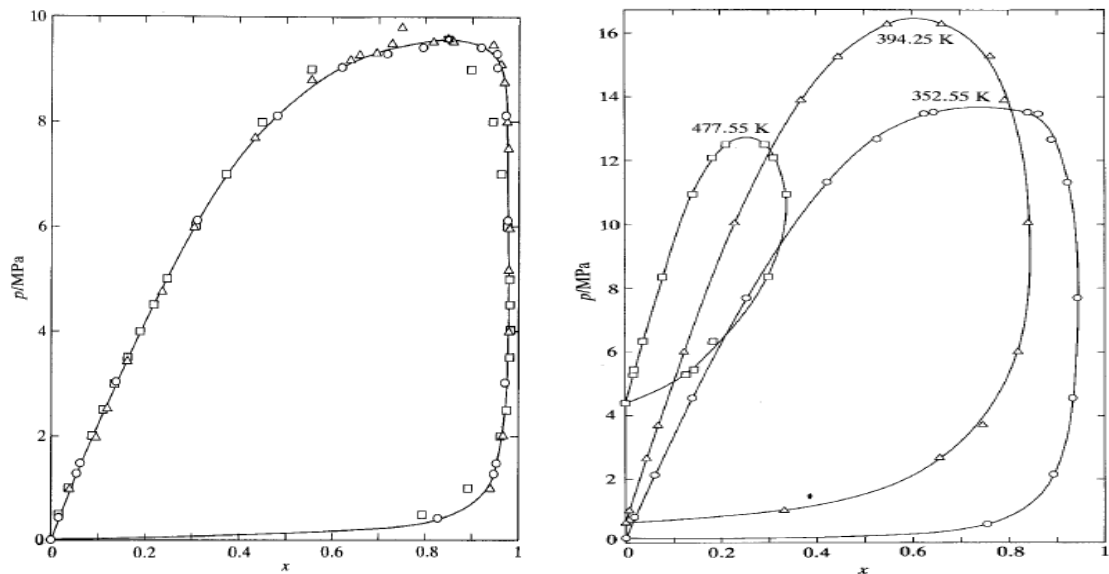
Si passa ora ad una breve descrizione circa la gestione dei dati sperimentali di letteratura a disposizione.

### 2.3 Dati sperimentali e loro gestione

La raccolta di dati sperimentali di VLE (Vapor Liquid Equilibrium) delle coppie definite in §2.1 è fondamentale per assicurare che la simulazione svolta nel seguito sia validata dai dati a disposizione. Viste le condizioni operative, sono richiesti dati relativi ad un ampio *range* di temperatura e pressione.

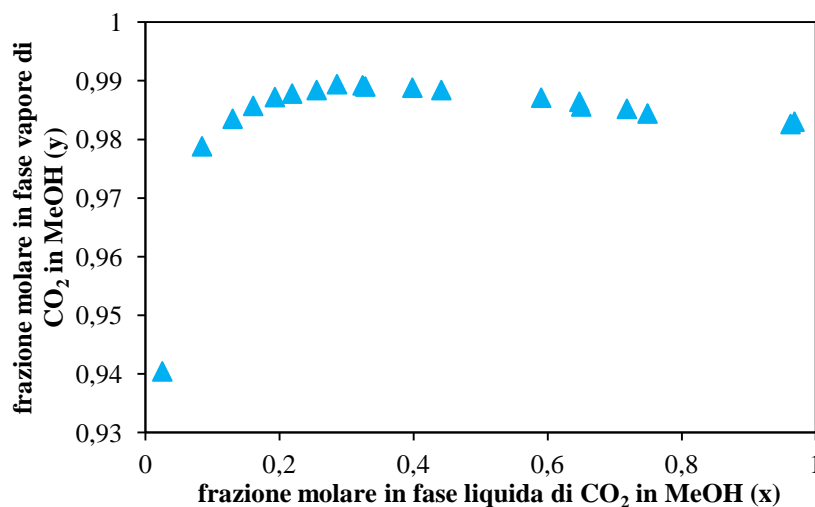
È bene sottolineare come in questa fase si sia riscontrata una inattesa difficoltà nella ricerca in letteratura. Vi sono pochi articoli che riportano dati relativi alle coppie più “inusuali” (per esempio COS-MeOH) e in queste condizioni (temperature fino ai  $-60^\circ\text{C}$ ). Per di più molti di questi articoli sono datati, presentando scarsa precisione sperimentale. Per tutti questo motivi si è deciso di utilizzare non solo i dati disponibili numericamente nei vari articoli, ma anche di ricavare mediante il *software Scanit v.1.0* (della AMSTER CHEM 2007) i valori numerici qualora fosse presente solo il grafico VLE (come nel caso di [36], di cui comunque sono sempre riportati i singoli riferimenti di origine). L’accuratezza di questo programma (circa  $\pm 0.0001$ f.s.) è superiore a quella sperimentale e quindi non altera i risultati globali. La coppia inizialmente indagata, vista l’importanza, è quella formata da  $\text{CO}_2$  e MeOH. In letteratura si sottolinea la presenza di criticità legate sia ad una difficoltà sperimentale nel ricavare delle misure sufficientemente accurate ([37]) che ad un’anomala presenza di un “*false liquid-liquid split*” nei dati sperimentali ([31]), di cui è rappresentato un esempio in Figura 2.1.

Secondo Berger (1991) e molti altri ricercatori le difficoltà nell' eseguire misure sufficientemente accurate sono causate dalla vicinanza delle condizioni sperimentali alla zona critica della miscela. Basti pensare ad esempio che l'anidride carbonica già a circa 30°C e 70 bar è in condizioni supercritiche.



**Figura 2.1.** Diagramma di fase di  $\text{CO}_2\text{-MeOH}$  alla temperatura di 323K :  $\square$ ,  $\Delta$  e  $\circ$  sono riferiti a dati sperimentali di letteratura [38] a sinistra. Confronti [38] a differenti temperature (323K, 394.25 K e 477.25 K) a destra.

Il comportamento descritto in Figura 2.1 e Figura 2.2 è quello teoricamente corrispondente alla presenza di una duplice stato di equilibrio a pari T e y. La presenza di questa doppia fase liquida non è però registrata sperimentalmente in nessun caso riportato in letteratura. Si sottolinea inoltre come questo effetto abbia un andamento regolare: al crescere della temperatura aumenta anche la pressione in cui appare l'inversione della curva di rugiada, come è rappresentato dalla Figura 2.1 ( a destra).



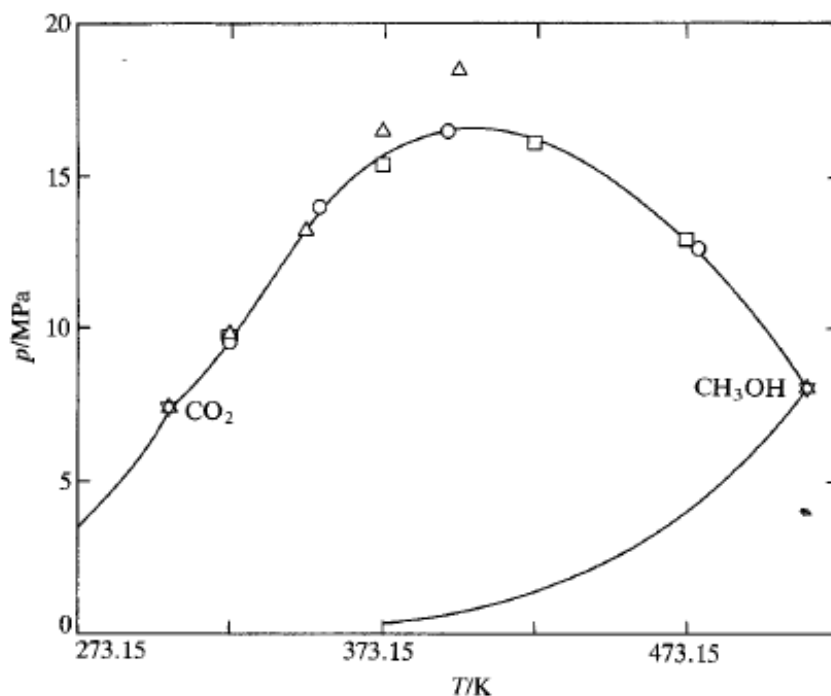
**Figura 2.2.** Diagramma x-y di  $\text{CO}_2$  in MeOH alla temperatura di 310.15K in Secuianu et al. (2009) [38].

Tale andamento anomalo trova, in letteratura, svariate interpretazioni legate a:

- interazioni dei quadrupoli delle molecole di anidride carbonica e di metanolo; cui consegue la risultante capacità di solvatazione  $\text{CO}_2$ -solvente [34];
- capacità del metanolo di formare “ponti ad idrogeno”, con altre molecole dello stesso, in presenza di anidride carbonica; ciò conduce ad un aumento della stabilità dell’aggregato riducendone il dipolo e la polarità relativa rispetto al metanolo liquido puro [39];
- effetti associativi dovuti a legami idrogeno e interazioni donatore-acettore [40];
- presenza di acqua [41].

Purtroppo però nessuna di queste spiegazioni è completamente esaustiva della natura di questo comportamento. Sarebbe necessario dunque uno studio teorico e sperimentale apposito per confermare la veridicità di una (o più) di queste teorie od eventualmente valutare la presenza di altri effetti non considerati. Tale studio esula però dallo scopo di questa tesi e per questo non è stato approfondito oltre, dato che per di più tale fenomeno non altera l’accuratezza della successiva simulazione.

Secondo la teoria di Scott e von Konynenburg la miscela in questione è catalogabile in una del primo tipo ([31] e [33]) come è evidente in Figura 2.3. È presente una sola curva dei punti critici (quella liquido-vapore) che congiunge direttamente i punti critici dei due singoli componenti puri. Tale andamento implica l’assenza di una lacuna di immiscibilità; la presenza di un massimo però denota grandi deviazioni dalla legge di Raoult tipiche di miscele binarie formate da un composto apolare e uno polare [42].



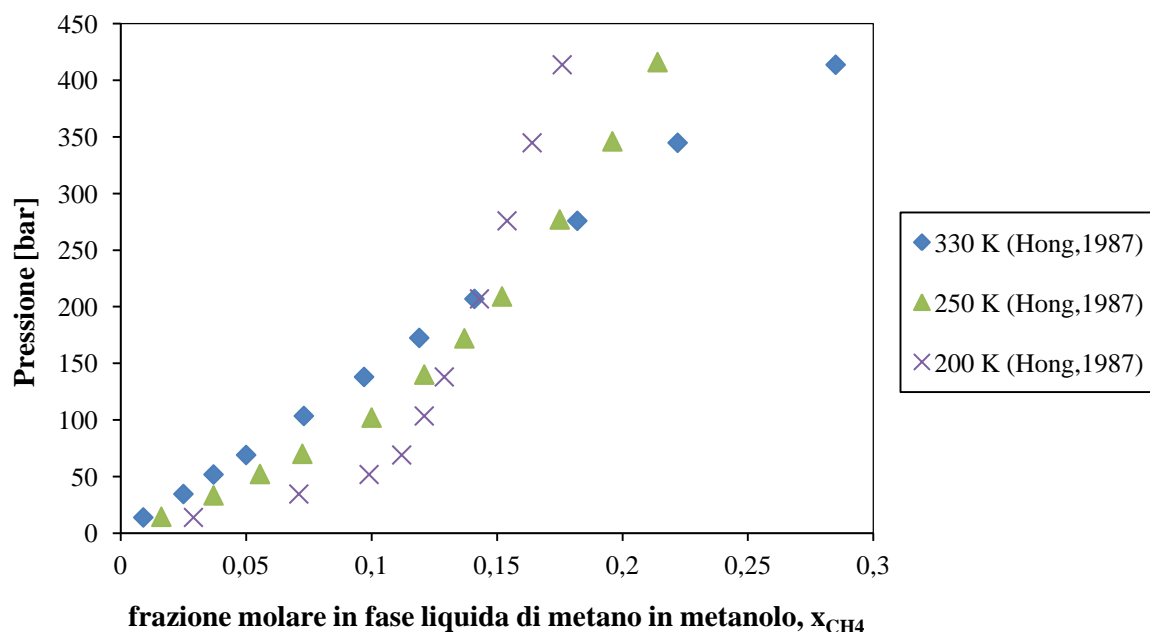
**Figura 2.3.** Phase envelope di  $\text{CO}_2$ -MeOH: □, Δ e ○ sono relativi a dati sperimentali di letteratura [38].

In letteratura, per risolvere il problema del *false liquid liquid split*, vi sono riferimenti come quello di Dreyer (2011) ([41]), in cui si ipotizza che la fase vapore sia composta solamente da anidride carbonica. Tale ipotesi semplificativa è dettata anche dal fatto che spesso proprio non sono riportate le composizioni in fase vapore; d'altro canto ha lo svantaggio di non considerare le perdite di metanolo per evaporazione. Questa scelta comporta quindi l'impossibilità di valutare il reintegro (e il relativo costo) del metanolo perso nelle *stream* gassose in uscita. In altri riferimenti [27], si riduce anche l'intervallo di  $x$  (frazione molare in fase liquida di  $\text{CO}_2$  in MeOH) indagate: questa ipotesi è troppo semplificativa per l'accuratezza richiesta nella seguente simulazione.

Si è deciso di regredire preferibilmente le serie di dati PTxy: tale procedura è stata attuata solo per la coppia  $\text{CO}_2$ -MeOH. Per la coppia formata da metanolo e acqua si è utilizzato il modello Txy che assicura una maggiore precisione qualora i dati di equilibrio siano isobari come nel caso di Perry (2007) [43], Khalifaoui (1997) [44] e Soujanya (2010) [45]. Per tutte le altre coppie (tranne quella anidride carbonica-acqua) non ci sono valori di VLE completi in letteratura e quindi la scelta è stata obbligata: regredire utilizzando la modalità PTx.

### 2.3.1 Cross-over effect

Da un'attenta analisi dei dati a disposizione si è notato come per alcune coppie sia presente il cosiddetto *cross-over effect* [46]. Questo comporta che le isoterme, a varie temperature prossime a quella critica, tendano a convergere in prossimità della pressione di *crossover*.

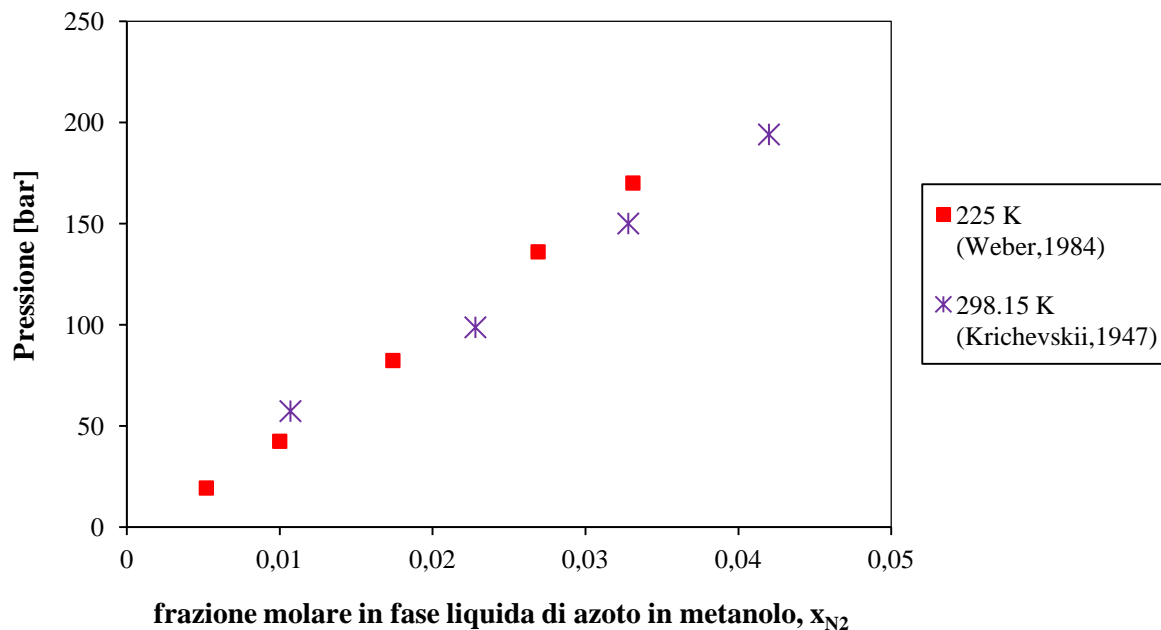


**Figura 2.4.** Andamento della solubilità del metano in metanolo alle temperature di 330K (◆), 250K (▲) e 200 K (X): estratti da [36] mediante il software *Scanit* e riferiti ai dati di Hong et al. (1987) [47].

Tale effetto comporta che al di sotto della pressione di *crossover* (che nel caso riportato nella Figura 2.4, corrisponde a circa 210 bar e una frazione molare della miscela pari a 0,14 mol di CH<sub>4</sub> in metanolo) ad un aumento isobarico della temperatura la solubilità del gas diminuisca, mentre al di sopra di questo punto si registri l'andamento opposto.

Le coppie su cui è stato riscontrato lo stesso fenomeno sono:

- azoto-metanolo a  $x_{N_2}=0.19$ mol e  $p\approx 85$ bar riportato in Figura 2.5;



**Figura 2.5.** Andamento della solubilità dell'azoto in metanolo alle temperature di 225K (□), e 298.15 K (\*): estratti da [36] mediante il software *Scanit* e riferiti ai dati di Weber et al. (1984) per i (□) [48] e di Krichevskii e Lebedeva (1947) per i (\*) [49].

- le coppie idrogeno-metanolo e monossido di carbonio-metanolo in cui il fenomeno risulta però evidente solo estrapolando a partire dai dati sperimentali a disposizione. Questi infatti non sono sufficienti per identificare la pressione di *crossover* e, teoricamente, nemmeno per confermarne con certezza la presenza.

Il *crossover* non ha effetti nel sistema di separazione (simulato dal prossimo capitolo) e nella sua gestione operativa visto che le pressioni di esercizio del Rectisol<sup>®</sup> sono inferiori rispetto a quelle in cui questo fenomeno è stato riscontrato.



## 2.4 Regressione

La procedura di regressione dei parametri delle singole coppie varia a seconda che siano a disposizione dei dati di equilibrio del tipo PTxy (non per tutte le fonti<sup>1</sup>) come nel caso della coppia CO<sub>2</sub>-MeOH, del tipo Txy di quella MeOH-H<sub>2</sub>O o dei dati PTx per tutte le altre (tranne per quella formata da anidride carbonica e acqua).

Si è utilizzato lo strumento *Data Regression*, disponibile nel simulatore di processo PRO/II v.9.1.

Per quanto concerne la prima tipologia di serie di dati sperimentali la funzione obiettivo (S) da minimizzare (per ottenere i parametri della SRKH) può essere scelta fra le seguenti [50]:

$$S = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{\text{NOC}} (1 - y_{ij\text{calc}}/y_{ij\text{exp}})^2; \quad (2.14)$$

$$S = \sum_{i=1}^N \left( \sum_{j=1}^{\text{NOC}} (1 - y_{ij\text{calc}}/y_{ij\text{exp}})^2 + (1 - P_{i\text{calc}}/P_{i\text{exp}})^2 \right); \quad (2.15)$$

$$S = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{\text{NOC}} (1 - K_{ij\text{calc}}/K_{ij\text{exp}})^2; \quad (2.16)$$

$$K_j = y_j/x_j. \quad (2.17)$$

Per  $K_{ij}$  si intende il rapporto fra la composizione del componente  $j$  nella fase vapore e quella della fase liquida, il tutto per la serie di dati  $i$ -esima. Infatti indica  $N$  il numero di serie sperimentali a disposizione e NOC (Number Of Components) il numero dei componenti che è pari a due perché i dati si riferiscono sempre a VLE binari.

Per garantire la migliore accuratezza possibile per il modello PTxy si è adottata come funzione obiettivo la (2.14): inoltre sia il numero di interazioni (da 50 a 1000) che la tolleranza (da 1e-6 a 1e-13) sono rese più restrittive.

Per quanto concerne la serie di dati Txy si è utilizzata la prima relazione (2.14). Per quelle PTx, ovviamente nessuna delle precedenti funzioni obiettivo può essere utilizzata, bensì si è fatto uso di:

$$S = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{\text{NOC}} (1 - P_{i\text{calc}}/P_{i\text{exp}})^2. \quad (2.18)$$

Anche in questi casi è stata ridotta la tolleranza e si è aumentato il numero di iterazioni come nel caso precedente. Si è quindi regredita ogni serie di dati singolarmente; ottenendo parametri fra loro differenti in tutte le serie di ogni coppia.

<sup>1</sup> Nei riferimenti in cui non erano a disposizione dei dati sperimentali di composizione della fase vapore si è deciso di inserirli nella modalità PTx. Questa scelta comporta in tutti i casi analizzati una caduta nell'accuratezza del modello.

La regressione è considerata realmente efficace solo qualora sia la *sum-of-square* relativa alla funzione obiettivo che i parametri abbiano raggiunto la convergenza.

La scelta dei parametri migliori è stata ottenuta confrontando i dati di equilibrio simulati a varie temperature e pressioni, con quelli sperimentali a disposizione. Si è posta particolare attenzione nel confrontare serie provenienti da tutte le fonti. Naturalmente l'errore globale aumenta al crescere dei valori confrontati, però evita di sbagliare la simulazione dell'equilibrio (anche grossolanamente) qualora l'intera serie di dati sia inconsistente o affetta da scarsa precisione. Inoltre il confronto a condizioni differenti di temperatura garantisce che il *range* di validità dei parametri sia il più ampio possibile.

A parità di errore relativo medio riscontrato si è preferito scegliere il set di parametri che assicurava la maggiore accuratezza nelle condizioni di lavoro dell'assorbitore poi simulato nell'impianto Rectisol<sup>®</sup>: basse temperature ed alte pressioni.

I parametri regrediti e selezionati per ogni coppia sono 8, diversamente da quanto ci si potrebbe aspettare dalla classica teoria circa la SRK-HV (a 3 parametri). Nel modello scelto in SRKH, il numero di parametri definito all'interno della NRTL, utilizzata per il calcolo dell'energia libera di Gibbs a pressione infinita, è proprio pari a 8 (vedi le seguenti equazioni [51]). Tale scelta è dovuta alla necessità di descrivere l'effetto della temperatura su  $\alpha_{ij}^*$  e  $k_{ij}$  qualora il *range*, in cui è richiesto al modello di essere efficace, sia superiore ai 50°C.

Sono riportati nel seguito (Tabella 2.2) i parametri per la coppia CO<sub>2</sub>-MeOH regredita da serie di dati PTxy.

**Tabella 2.2.** Parametri regrediti per mezzo di SRKH da dati PTxy per la coppia formata da anidride carbonica e metanolo.

Parametro	(i) CO <sub>2</sub> - (j) MeOH
	valore
$a_{ij}$	0.79251
$b_{ij}$	272.33
$c_{ij}$	127940
$a_{ji}$	-0.26042
$b_{ji}$	-104.74
$c_{ji}$	-4274.1
$\alpha_{ij}$	0.22162
$\beta_{ij}$	-0.0003505

Questi parametri sono ottenuti regredendo la serie di dati alla temperatura di 310.15 K riportata da Secuianu (2009) [31].

I valori ottimali per la coppia acqua-metanolo sono ricavati a partire da serie di dati Txy a pressione atmosferica in [43] e sono riferiti in Tabella 2.3 .

**Tabella 2.3.** Parametri regrediti per mezzo di SRKH da dati PTx per la coppia formata da metanolo e acqua.

Parametro	(i) MeOH – (j) H <sub>2</sub> O
	valore
<b>a<sub>ij</sub></b>	0.78644
<b>b<sub>ij</sub></b>	111.76
<b>c<sub>ij</sub></b>	-14482
<b>a<sub>ji</sub></b>	-0.68214
<b>b<sub>ji</sub></b>	-61.37
<b>c<sub>ji</sub></b>	67472
<b>α<sub>ij</sub></b>	-0.69731
<b>β<sub>ij</sub></b>	0.0025927

Per quanto riguarda le altre coppie (eccetto quella formata da anidride carbonica e acqua), si riportano in Tabella 2.4 e 2.5 i parametri ottenuti dalla regressione da serie di valori PTx<sup>2</sup>.

**Tabella 2.4.** Parametri regrediti per mezzo di SRKH da dati PTx per le coppie formate da acido solfidrico e metanolo, solfuro di carbonile e metanolo, e metano e metanolo.

Parametro	(i) H <sub>2</sub> S – (j) MeOH	(i) COS – (j) MeOH	(i) CH <sub>4</sub> – (j) MeOH
	valore	valore	valore
<b>a<sub>ij</sub></b>	0.66872	2.3055	1.0786
<b>b<sub>ij</sub></b>	201.14	566.716	228.35
<b>c<sub>ij</sub></b>	70465	161862	42690
<b>a<sub>ji</sub></b>	0.15234	0.48937	0.043848
<b>b<sub>ji</sub></b>	30.588	86.4094	-24.157
<b>c<sub>ji</sub></b>	10874	26716.1	-9398.4
<b>α<sub>ij</sub></b>	0.71489	0.3336	0.20749
<b>β<sub>ij</sub></b>	-0.00041	0.00013563	-0.00064853

I parametri che si riferiscono alla prima coppia sono regrediti dalla serie di Preuss (1990) [52] alla temperatura di 323.15 K; quelli riferiti a COS-MeOH da Oscarson (1987) [53] a 273,2 K e infine quelli inerenti a metano-metanolo da Hong (1987) [47] a 200 K.

<sup>2</sup> Tutti i dati PTx sono stati ottenuti mediante il software di analisi d'immagine Scanit a partire dai grafici contenuti in [38]. Per ciascuna serie analizzata viene comunque riportata, per correttezza e per eventuali altri studi, la fonte di letteratura.

**Tabella 2.5.** Parametri regrediti per mezzo di SRKH da dati PTx per le coppie formate da idrogeno e metanolo, monossido di carbonio e metanolo, ed azoto e metanolo.

Parametro	(i) H <sub>2</sub> – (j) MeOH	(i) CO – (j) MeOH	(i) N <sub>2</sub> – (j) MeOH
	valore	valore	valore
<b>a<sub>ij</sub></b>	2.9788	-1.01117	0.85253
<b>b<sub>ij</sub></b>	858.37	-0.08397	224.39
<b>c<sub>ij</sub></b>	259350	-0.14261	66779
<b>a<sub>ji</sub></b>	0.13441	1.11933	0.44599
<b>b<sub>ji</sub></b>	102.42	214.116	80.158
<b>c<sub>ji</sub></b>	29889	0.11664	23834
<b>α<sub>ij</sub></b>	0.29318	-1.55296	0.3101
<b>β<sub>ij</sub></b>	-0.00029221	-0.0949557	0.00018215

I parametri relativi alle coppie idrogeno-metanolo e azoto-metanolo sono regrediti dalle serie di Krichevskii (1951) [54] alla temperatura di 298.15 K mentre quelli riferiti a CO-MeOH di Brunner (1987) [55] a 398.15 K.

Per quanto riguarda l'ultima coppia, quella composta da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O si sono riscontrate difficoltà nella regressione dei dati sperimentali a disposizione ([56], [57], [58] e [59]). Per ovviare il problema si sono quindi utilizzati i valori ricavati da Zarantonello (2011) [50], il quale ha utilizzato lo stesso modello SRKH per la regressione dei parametri (in Tabella 2.6).

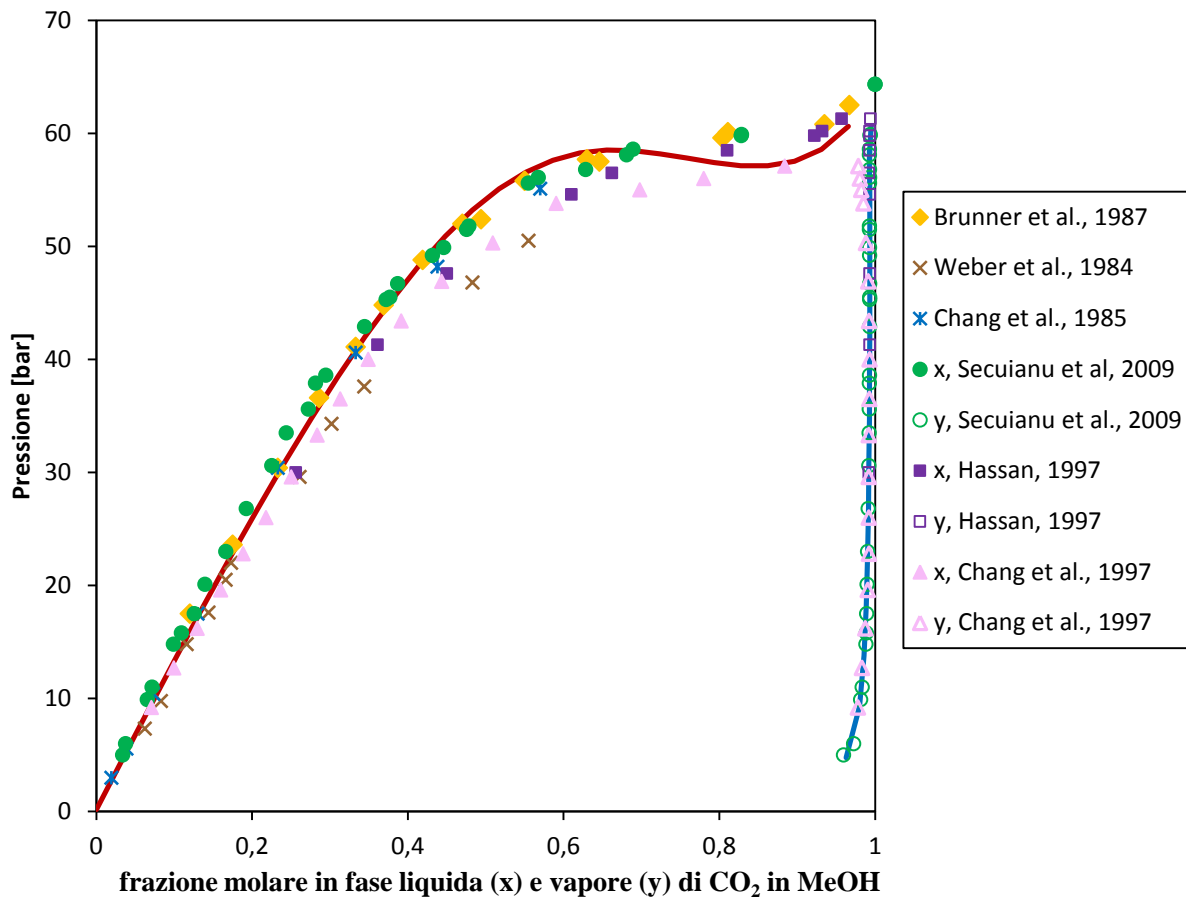
**Tabella 2.6.** Parametri regrediti per mezzo di SRKH da dati PTxy per la coppia formata da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O: valori riferiti a Zarantonello (2011) [50].

Parametro	(i) CO <sub>2</sub> – (j) H <sub>2</sub> O
	valore
<b>a<sub>ij</sub></b>	2.2456
<b>b<sub>ij</sub></b>	661.42
<b>c<sub>ij</sub></b>	204020
<b>a<sub>ji</sub></b>	0.094444
<b>b<sub>ji</sub></b>	-1.5606
<b>c<sub>ji</sub></b>	3615.3
<b>α<sub>ij</sub></b>	0.23813
<b>β<sub>ij</sub></b>	-0.00025383

## 2.5 Risultati del modello

La regressione dei dati sperimentali di letteratura ha fornito la serie di parametri (Tabelle 2.2, 2.3, 2.4 e 2.5). Ora si riportano graficamente gli equilibri calcolati confrontandoli con i dati sperimentali presenti in letteratura.

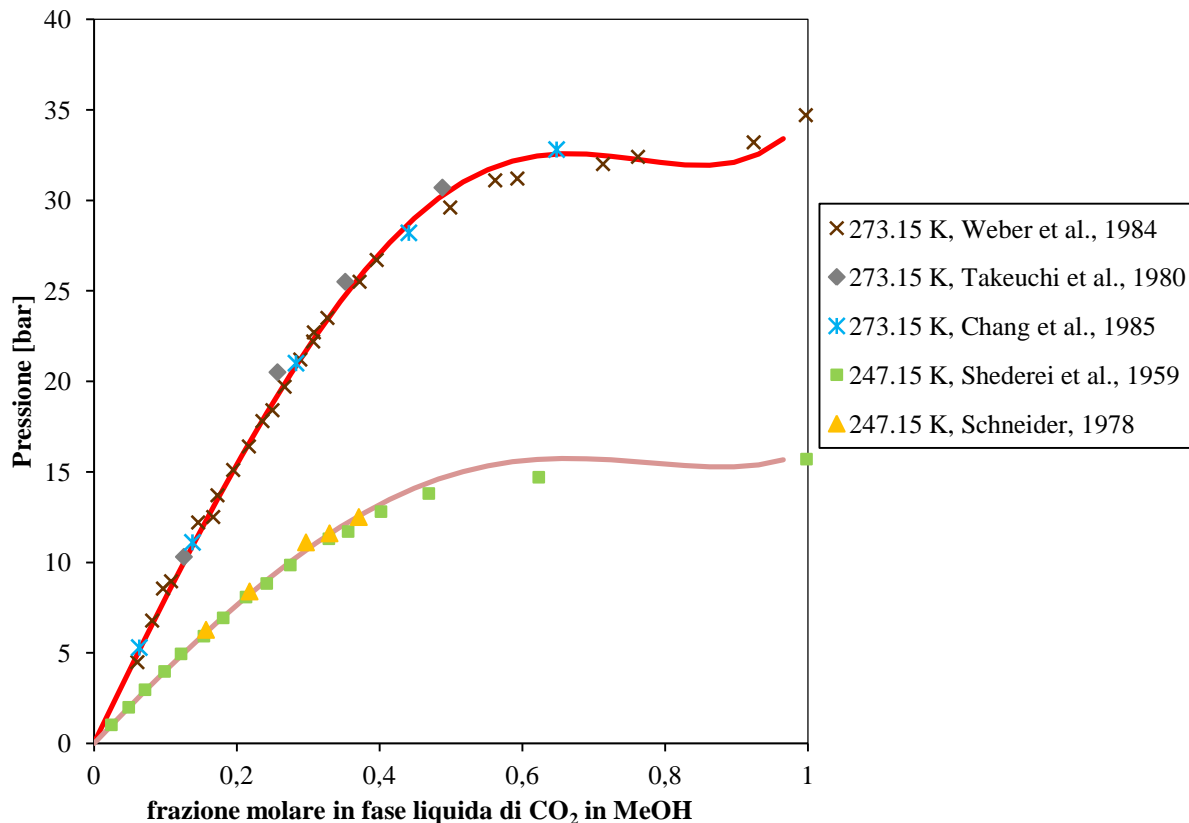
Il primo caso riguarda la coppia formata da metanolo e anidride carbonica.



**Figura 2.6.** Diagramma di fase VLE isoterma alla temperatura di 298.15 K. I vari simboli si riferiscono ai dati presenti in letteratura rispettivamente in Brunner et al. (1987) [55] per i (◆); Weber et al. (1984) [48] per i (x); Chang et al. (1985) [60] per i (\*); Secuianu et al. (2009) [31] riportano le composizioni sia in fase liquida (●) che in quella vapore (○); come per Hassan (1997) [61] (■) e (□). Sono riportati anche i dati sperimentali in Chang et al. (1997)[62] (▲) e (Δ) in cui la temperatura è a rigore pari a 298.16 K. Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 2.2).

Si nota come l'equilibrio liquido vapore CO<sub>2</sub>-MeOH sia descritto in maniera molto accurata mediante il modello SRKH che fa uso dei parametri precedentemente regrediti. È descritto anche dal modello il cosiddetto *false liquid liquid split*. Per raggiungere tale grado di flessibilità nella modellazione si riscontra però un andamento non monotono della curva di bolla della miscela.

Si riporta in Figura 2.7 l'andamento a differenti temperature della curva di bolla sempre riferendoci alla coppia CO<sub>2</sub>-MeOH.



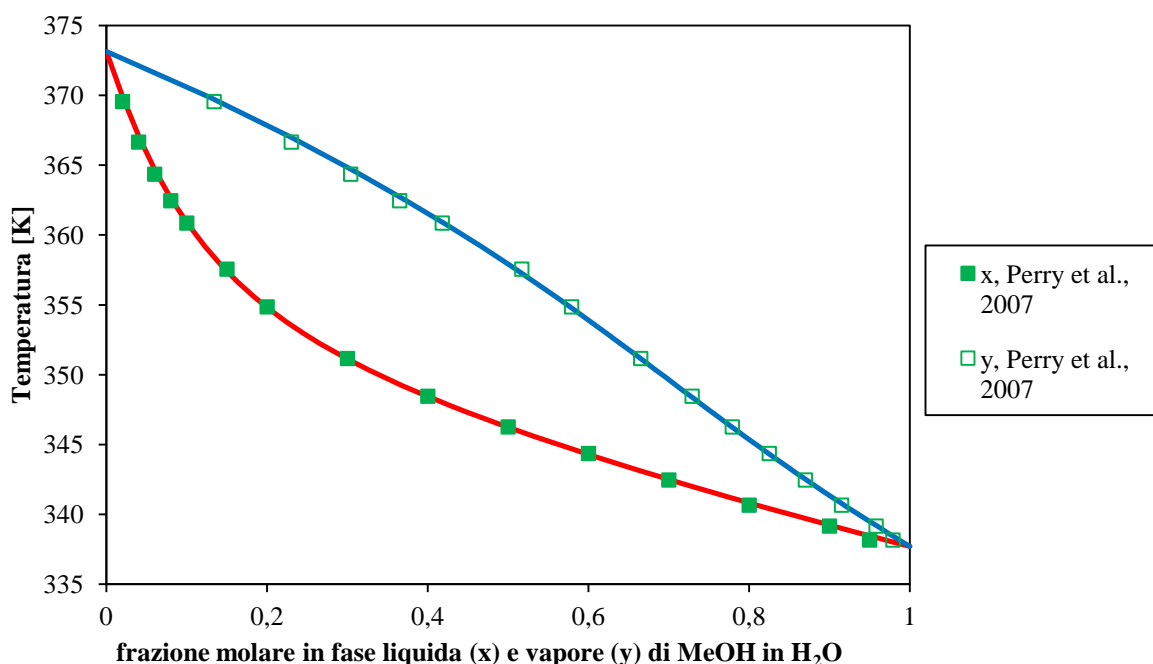
**Figura 2.7.** Diagramma di fase VLE (solo bubble curve) isoterma alle temperature di 273.15 K e 247.15 K. I simboli si riferiscono ai dati presenti in letteratura rispettivamente in Weber et al. (1984) [48] per i (x); Takeuchi et al. (1980) [63] per i (♦) e Chang et al. (1985) [60] per i (\*) alla temperatura di 273.15 K. Gli altri sono relativi a Shenderei et al. (1959) [64] e Schneider (1978) [65]; entrambe le serie a 247.15K. Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 2.2).

Si può notare come l'andamento dell'equilibrio liquido vapore fra anidride carbonica e metanolo sia stato accuratamente rappresentato dal modello regredito anche al variare della temperatura.

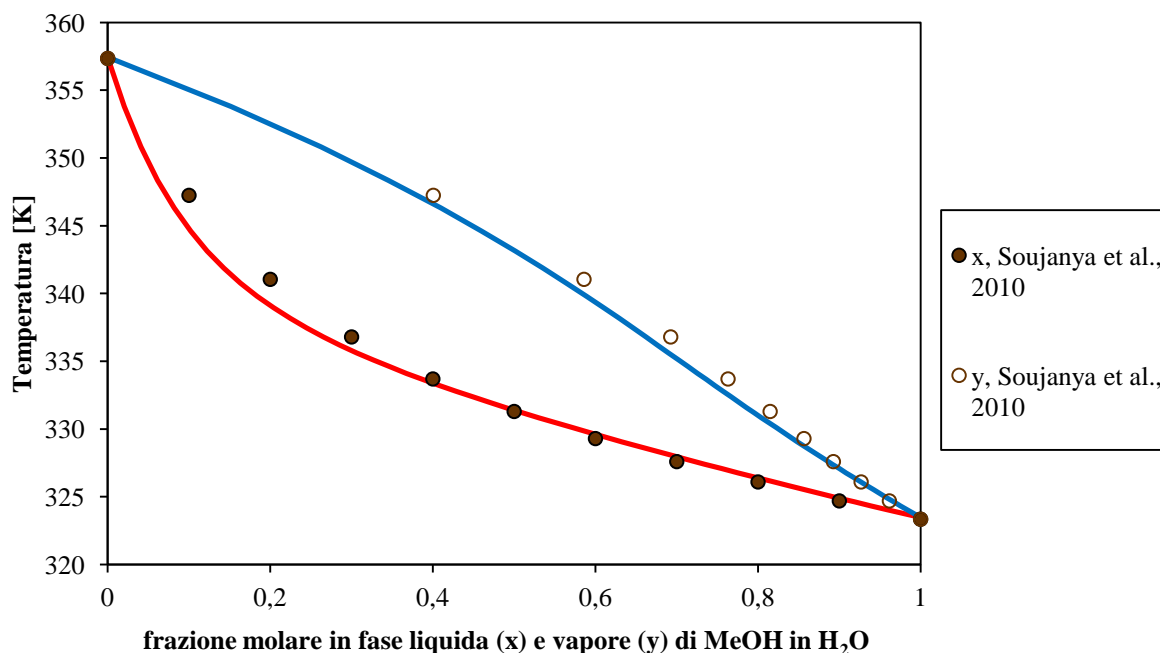
Questo ottimo risultato è stato ottenuto grazie al grande numero (e varietà) dei dati sperimentali e presenti in letteratura, diversamente dalle altre coppie modellate. L'errore medio nella predizione del VLE di questa coppia è il minore. Pur tuttavia è bene già anticipare come in tutte le altre coppie l'errore sia comunque compreso tra il  $\pm 5\%$  e il  $\pm 10\%$ <sup>3</sup>.

<sup>3</sup> Per ottenere questa accuratezza si è scelto di non considerare nella regressione i valori di pressione (di saturazione) per  $x=0$  o  $x=1$ . Includendoli si riduce la precisione nella previsione di  $P^{\text{sat}}(T)$ , che è già accuratamente descritta coi parametri di default nel simulatore.

In Figura 2.8 e 2.9 sono rappresentati i diagrammi di equilibrio (a differenti pressioni) fra metanolo e acqua.

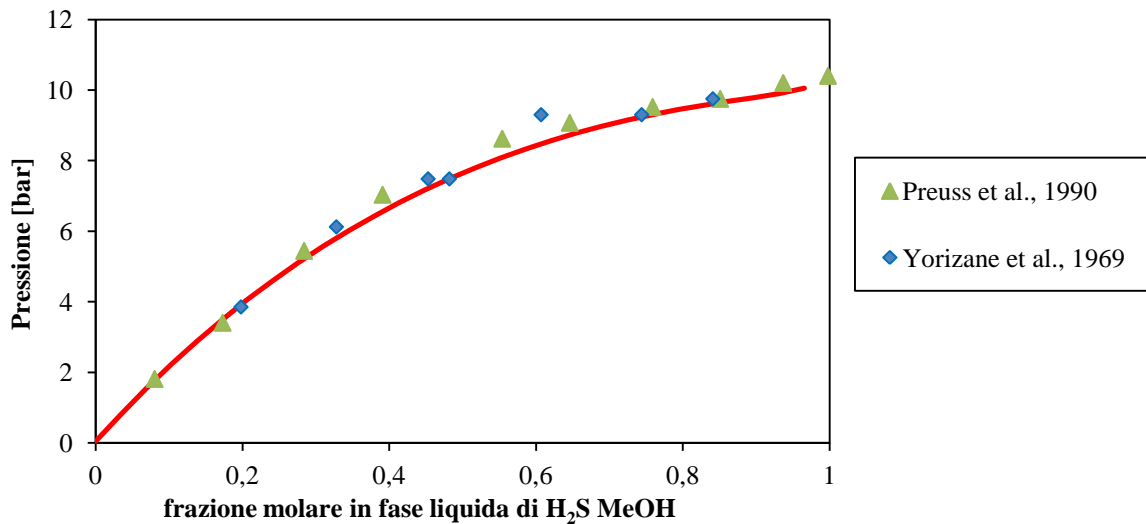


**Figura 2.8.** Diagramma di fase VLE isobaro a pressione atmosferica. I vari simboli si riferiscono ai dati presenti in letteratura rispettivamente in Perry et al. (2007) [43] per i (■) e (□). Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 2.3).



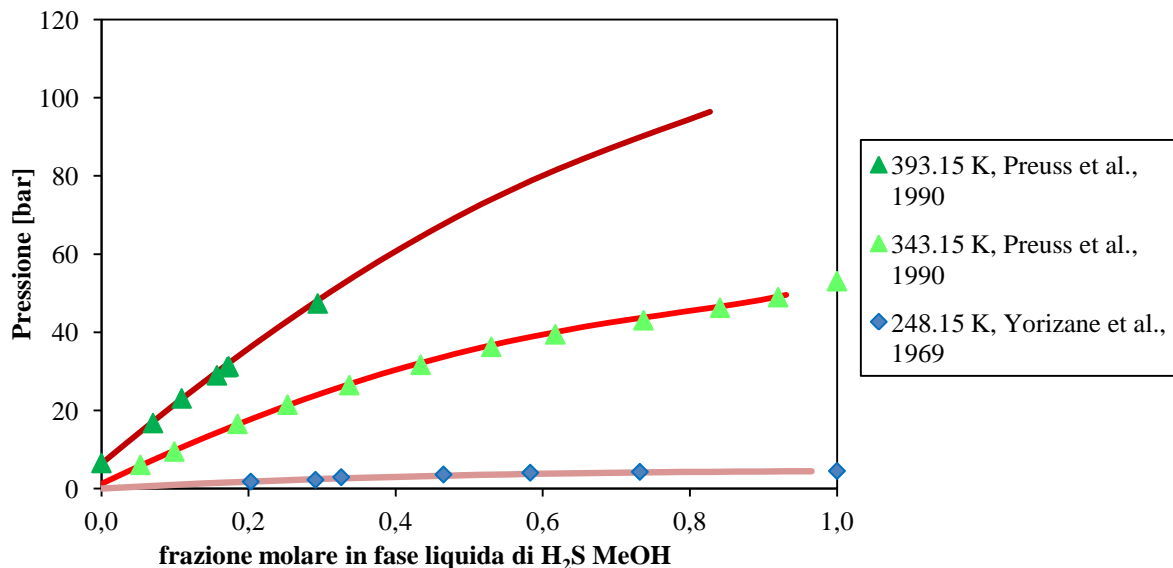
**Figura 2.9.** Diagramma di fase VLE isobaro a pressione di 0.563 bar. I vari simboli si riferiscono ai dati presenti in letteratura rispettivamente in Soujanya et al. (2010) [45] per i (●) e (○). Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 2.3).

In Figura 2.10 si riportano i risultati della modellazione della coppia acido solfidrico-metanolo.



**Figura 2.10.** Diagramma di fase VLE (solo bubble curve) isoterma alla temperatura di 273.15K. I simboli si riferiscono ai dati (estratti da [36] mediante il software Scanit) presenti in letteratura rispettivamente in Preuss et al. (1990) [52] per i (▲) e Yorzane et al. (1969) [51] per i (◆). Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 2.4).

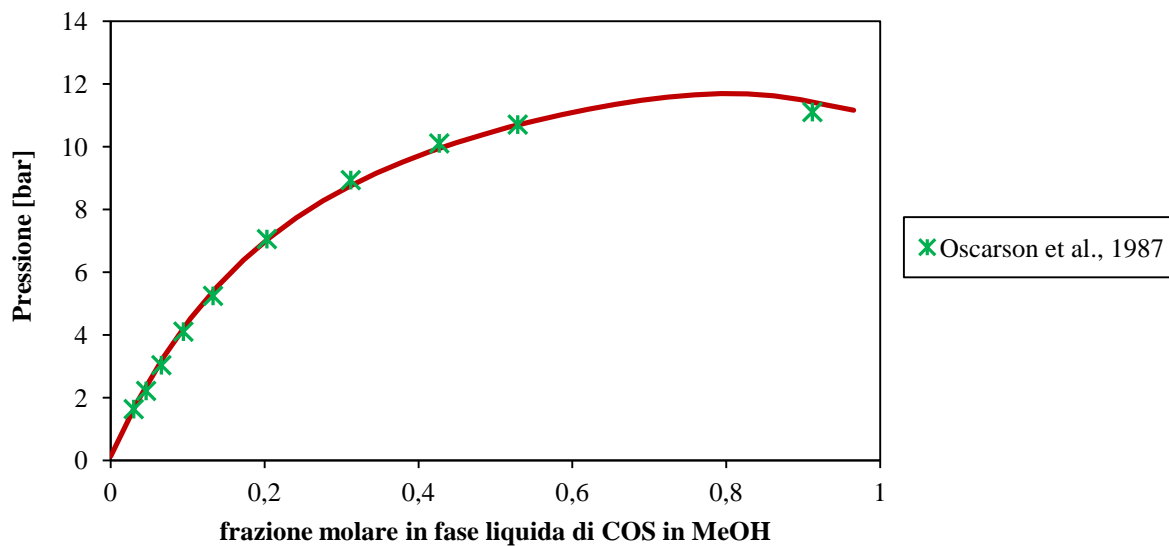
L'andamento della curva di bolla al variare della temperatura è ottimamente descritto in Figura 2.11.



**Figura 2.11.** Diagramma di fase VLE (solo bubble curve) isoterma alle temperature di 393.15K, 343.15K e 248.15K. I simboli si riferiscono ai dati (estratti da [36] mediante il software Scanit) presenti in letteratura rispettivamente in Preuss et al. (1990) [52] per i (▲) alle temperature di 393.15K e 343.15 K; Yorzane et al. (1969) [66] per i (◆). Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 2.4).

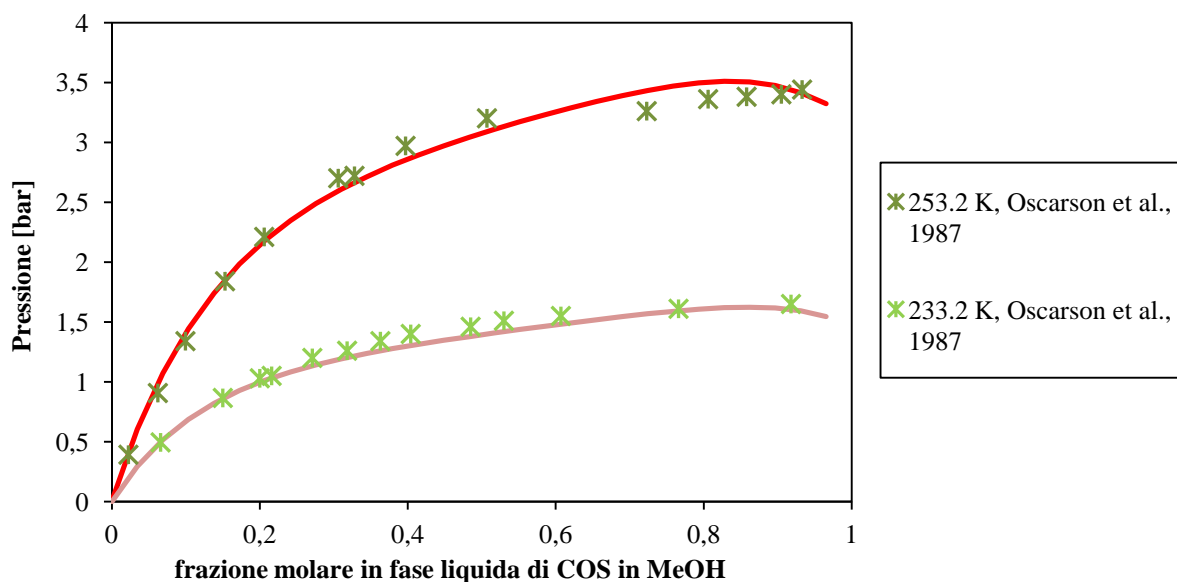


Per la rappresentazione grafica dei risultati della modellazione della coppia COS-MeOH e i confronti della *bubble curve* al variare della temperatura si vedano le Figure 2.12 e 2.13.



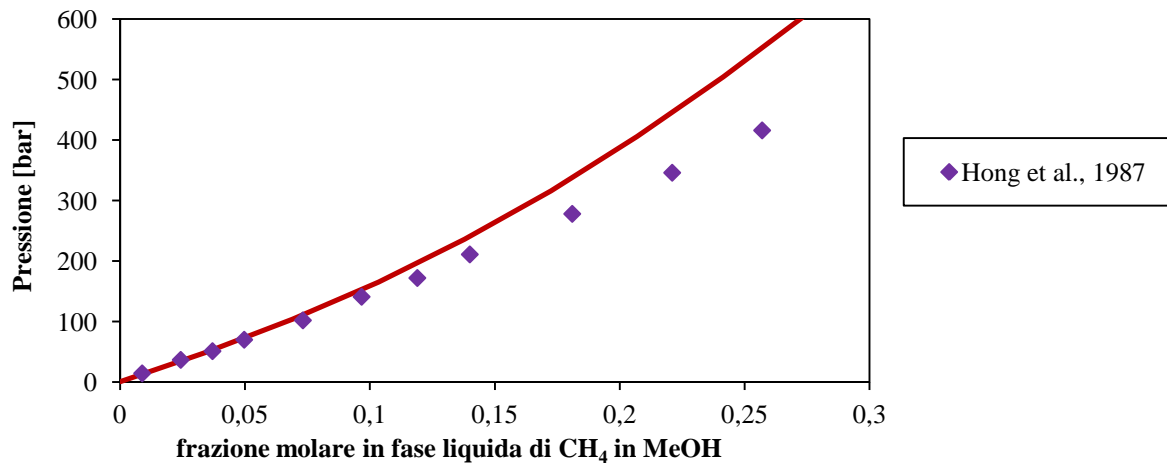
**Figura 2.12.** Diagramma di fase VLE (solo bubble curve) isoterma alla temperatura di 293.2K. I simboli si riferiscono ai dati (estratti da [36] mediante il software *Scanit*) presenti in letteratura in Oscarson et al. (1990) [53] per i (\*). Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 2.4).

Anche in questa circostanza si riscontra un'ottima corrispondenza fra i risultati ottenuti col modello e i dati sperimentali a disposizione [53].



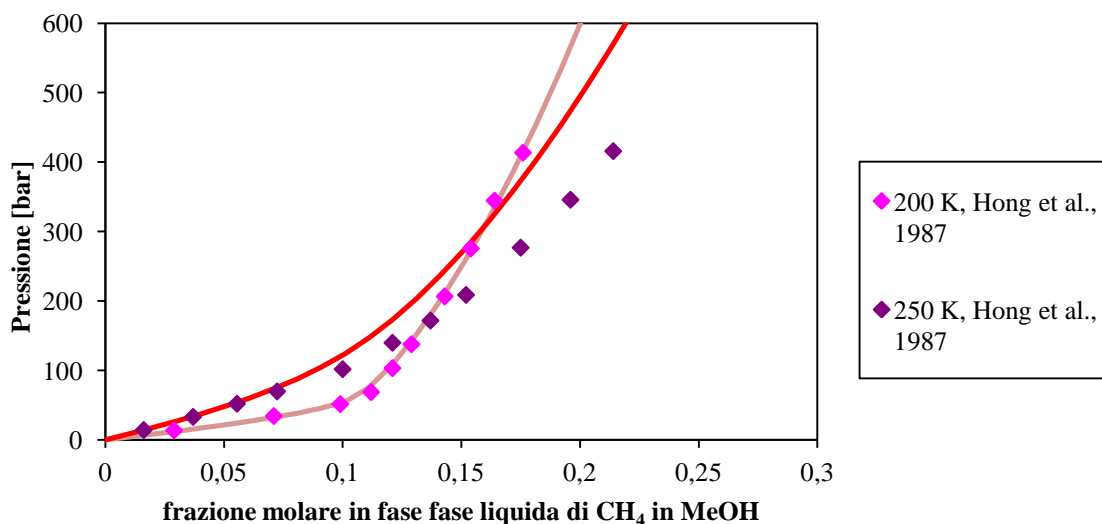
**Figura 2.13.** Diagramma di fase VLE (solo bubble curve) isoterma alle temperature di 253.2K e 233.2K. I simboli si riferiscono ai dati (estratti da [36] mediante il software *Scanit*) presenti in letteratura in Oscarson et al. (1990) [53] per i (\*). Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 2.4).

L'equilibrio metano-metanolo è riportato in Figura 2.14: l'accuratezza è ottima per pressioni inferiori ai 150 bar. Sopra i 300 bar la precisione del modello cala bruscamente: tali valori di pressione sono però superiori di un ordine di grandezza rispetto a quelli operativi nel processo di nostro interesse. Questo incremento nell'incertezza del modello non va quindi ad influire sulle prestazioni globali della simulazione.



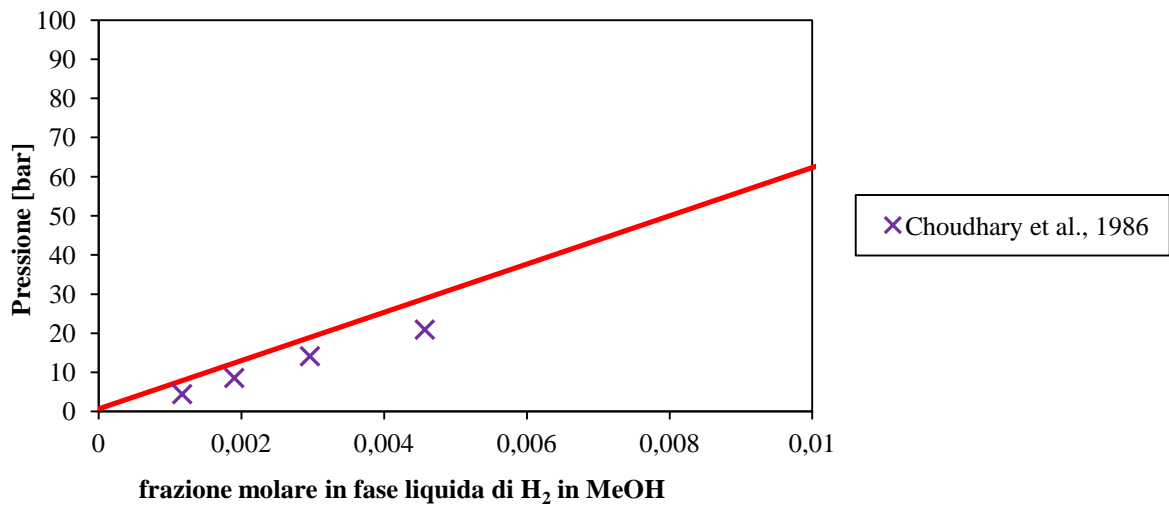
**Figura 2.14.** Diagramma di fase VLE (solo bubble curve) isoterma alla temperatura di 313.15K. I simboli si riferiscono ai dati (estratti da [36] mediante il software *Scanit*) presenti in letteratura in Hong et al. (1987) [47] per i (♦). Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 2.4).

Si nota (Figura 2.15) inoltre come l'effetto di *crossover* sia presente anche negli equilibri modellati.

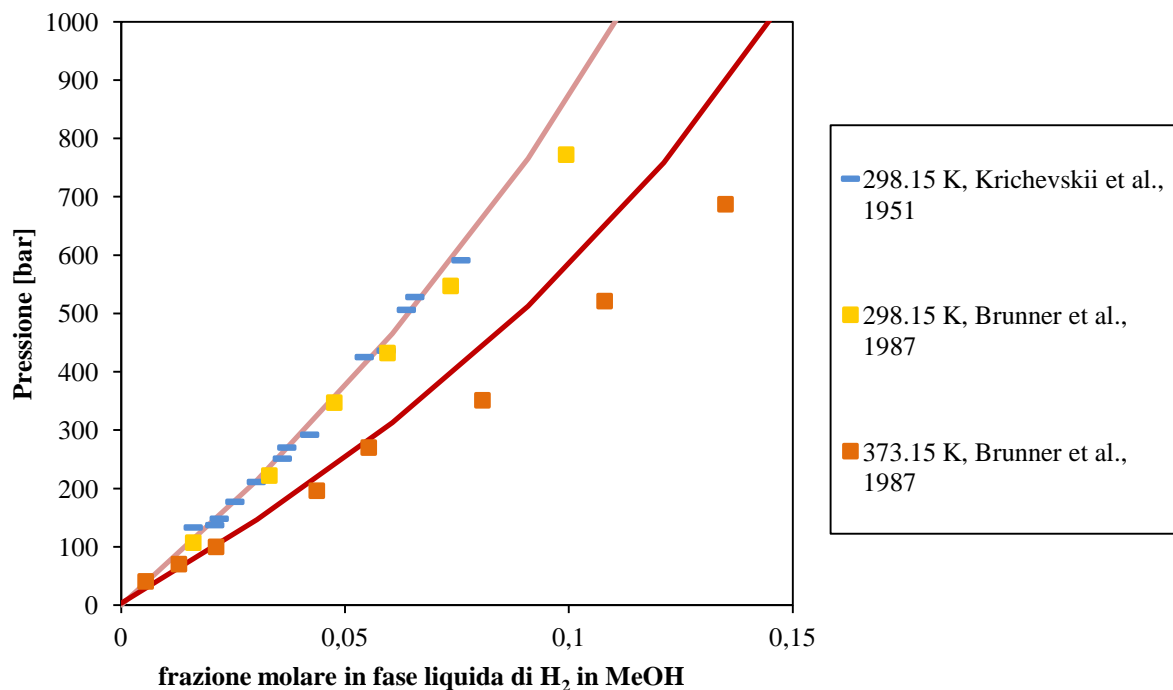


**Figura 2.15.** Diagramma di fase VLE (solo bubble curve) isoterma alla temperatura di 200 K e 250K. I simboli si riferiscono ai dati (estratti da [36] mediante il software *Scanit*) presenti in letteratura in Hong et al. (1987) [47] per i (♦). Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 2.4).

Si riassumono in Figura 2.16 e 2.17 i risultati della modellazione della coppia formata da idrogeno e metanolo.

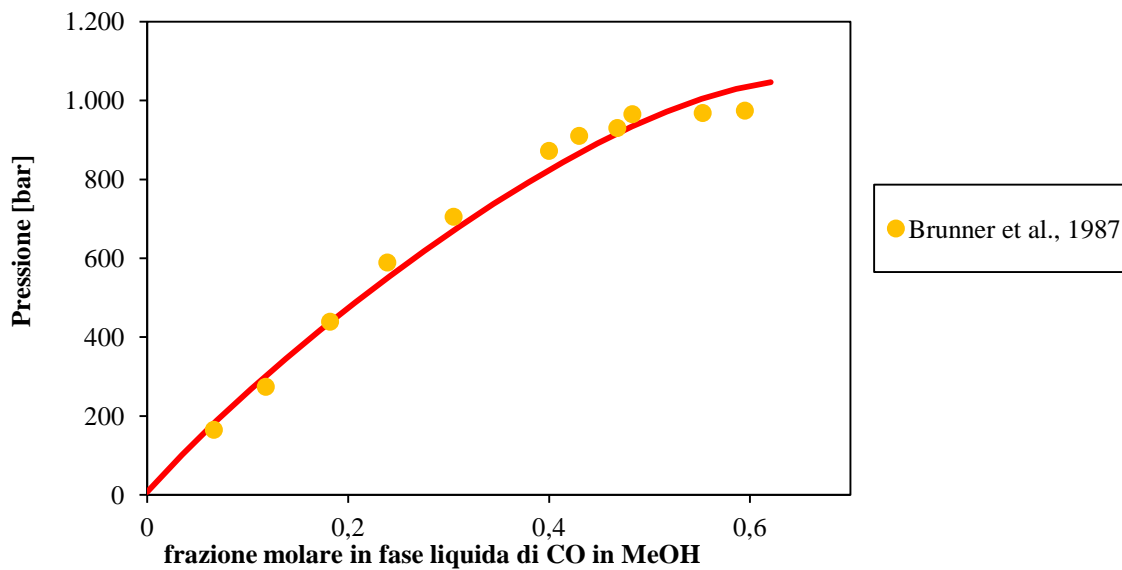


**Figura 2.16.** Diagramma di fase VLE (solo bubble curve) isoterma alla temperatura di 328K. I simboli si riferiscono ai dati (estratti da [36] mediante il software Scanit) presenti in letteratura in Choudhary et al. (1986) [67] per i (×). Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 2.5).

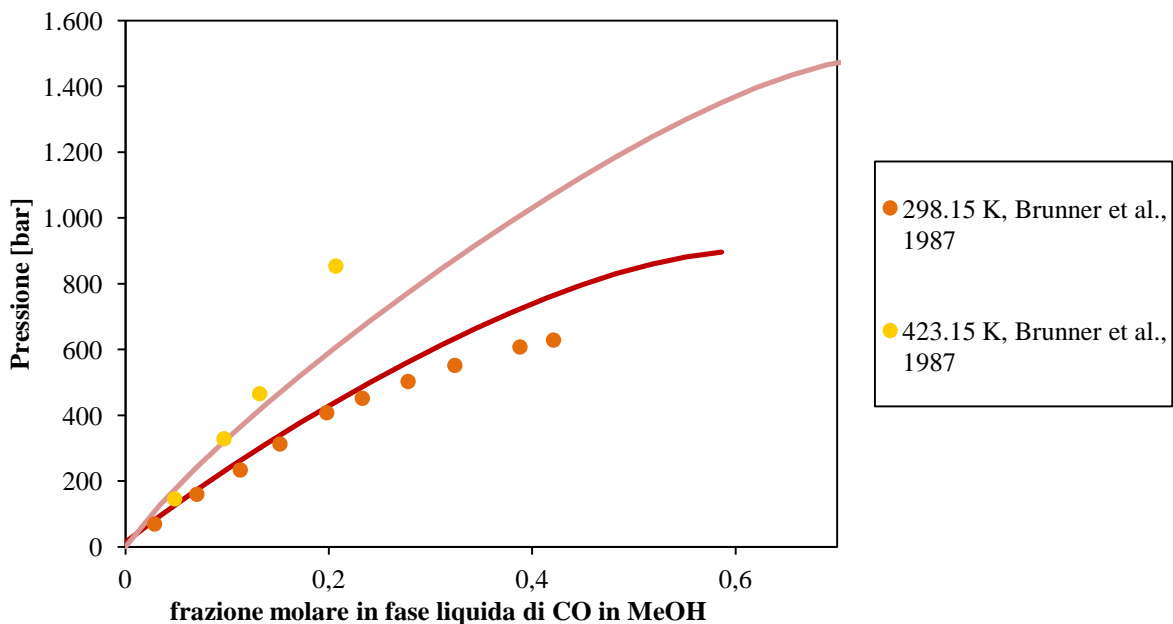


**Figura 2.17.** Diagramma di fase VLE (solo bubble curve) isoterma alla temperatura di 298.15K e 373.15K. I simboli si riferiscono ai dati presenti in letteratura in Krichevskii et al. (1951) [54] per i (x). Per i (■) il riferimento sono le serie Brunner et al. (1987) [55] rispettivamente a 298.15K e 373.15K. Tutte le serie sono estratte da [36] mediante il software Scanit. Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 2.5).

In Figura 2.18 e 2.19 sono esposti diagrammi di equilibrio fra monossido di carbonio e metanolo.

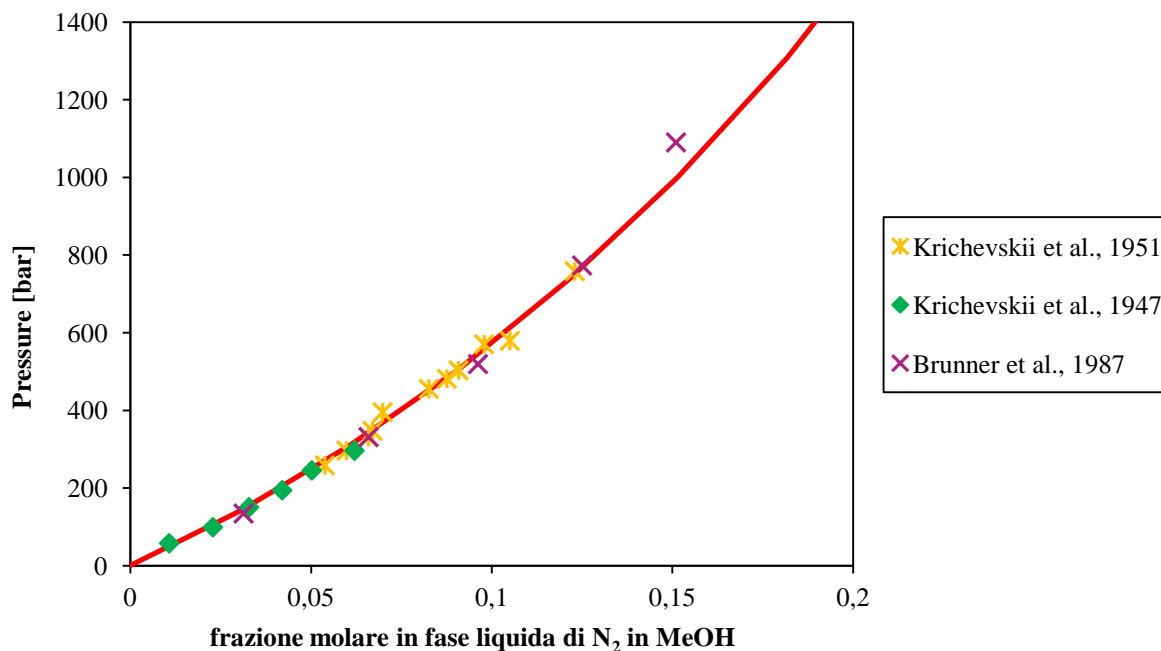


**Figura 2.18.** Diagramma di fase VLE (solo bubble curve) isoterma alla temperatura di 328K. I simboli si riferiscono ai dati (estratti da [36] mediante il software *Scanit*) presenti in letteratura in Brunner et al. (1987) [55] per i (●). Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 2.5).

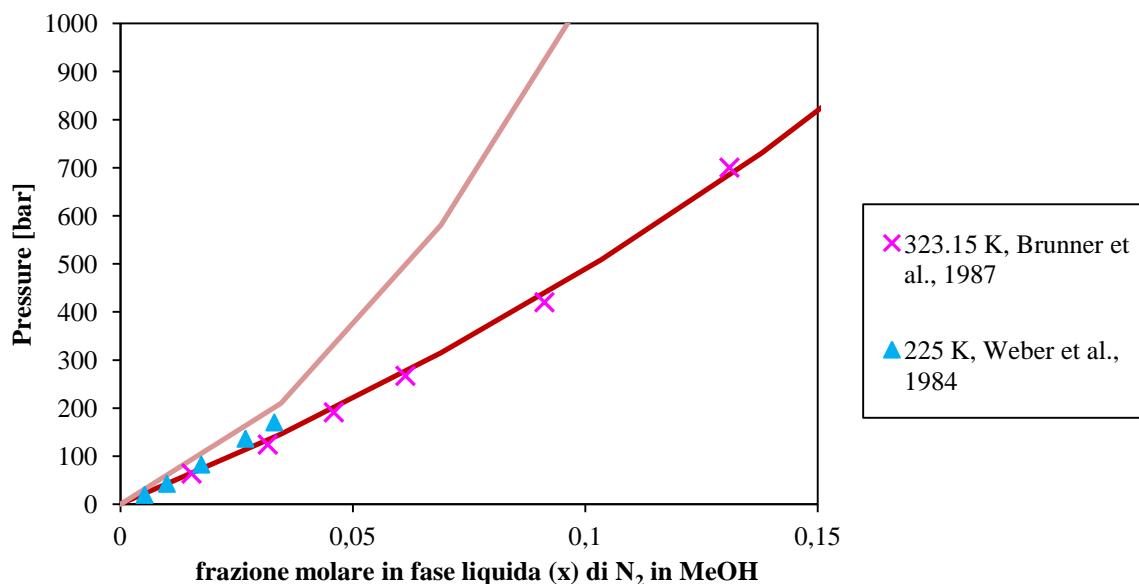


**Figura 2.19.** Diagramma di fase VLE (solo bubble curve) isoterma alle temperature di 423.15K e 298.15K. I simboli si riferiscono ai dati (estratti da [36] mediante il software *Scanit*) presenti in letteratura in Brunner et al. (1987) [55] per i (●) alle relative temperature. Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 2.5).

L'equilibrio liquido-vapore della coppia azoto-metanolo è rappresentato in Figura 2.20 e 2.21.

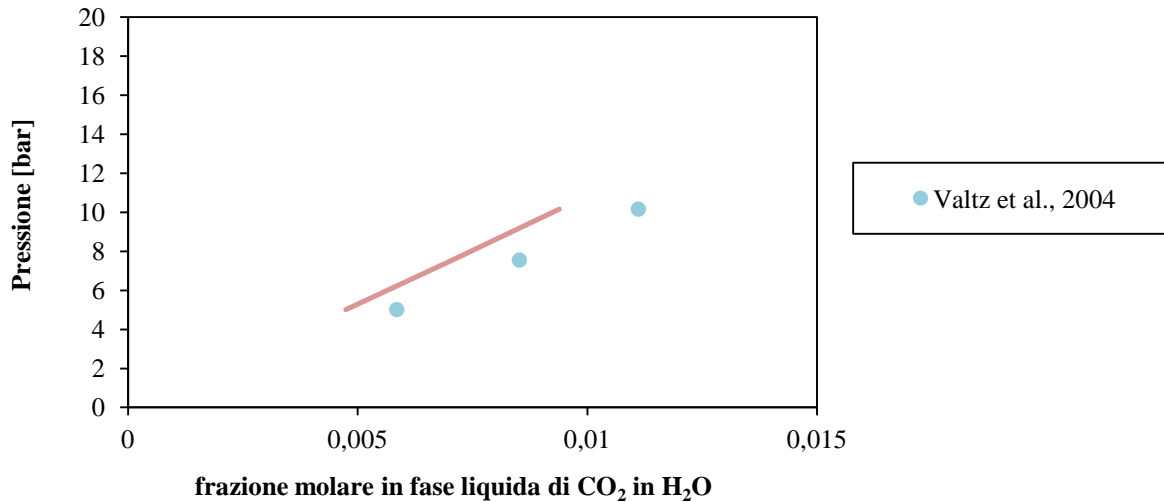


**Figura 2.20.** Diagramma di fase VLE (solo bubble curve) isoterma alla temperatura di 298.15K. I simboli si riferiscono ai dati (estratti da [36] mediante il software Scanit) presenti in letteratura in Krichevskii et al. (1951) [54] per i (\*); in Krichevskii et al. (1947) [49] per i (♦) e in Brunner et al. (1987) [55] per i (×). Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 2.5).

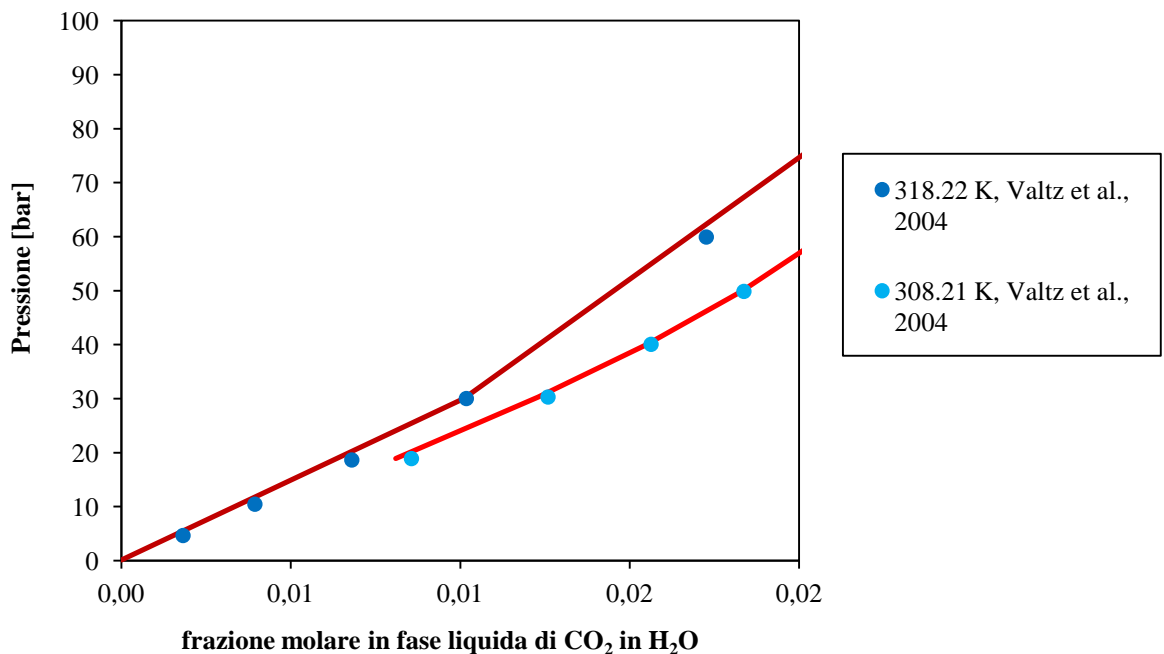


**Figura 2.21.** Diagramma di fase VLE (solo bubble curve) isoterma alle temperature di 225K e 323.15K. I simboli si riferiscono ai dati (estratti da [36] mediante il software Scanit) presenti in letteratura alla serie a 323.15K di Brunner et al. (1987) [55] per i (×); a quella di Weber et al. (1984) [42] per i (▲) a 225K. Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 2.5).

Infine la coppia  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  è stata modellata con i parametri in [26]: i risultati sono riportati in Figura 2.22 e 2.23 in cui è evidenziato un confronto a temperature differenti.



**Figura 2.22.** Diagramma di fase VLE (solo bubble curve) isoterma alla temperatura di 278.22K. I simboli si riferiscono ai dati presenti in letteratura in Valtz et al. (2004) [59] per i (●). Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 2.6).



**Figura 2.23.** Diagramma di fase VLE (solo bubble curve) isoterma alle temperature di 308.21K e 318.22K. I simboli si riferiscono ai dati presenti in letteratura in Valtz et al. (1951) [59] per i (●) alle relative temperature. Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 2.6).

La modellazione dell'equilibrio liquido-vapore di quest'ultima coppia è la più imprecisa. Ciò è probabilmente causato dagli intensi effetti di carica interni alla miscela dovuti alle specie ioniche eventualmente disciolte nella soluzione acquosa di anidride carbonica[68].





# Capitolo 3

## Simulazione colonne impianto Rectisol<sup>®</sup>

Nei prossimi capitoli (cap. 3 e 4) è descritta la simulazione di un processo Rectisol<sup>®</sup> di riferimento [25] (vedi Figura 3.1). In questo è riassunta la simulazione delle singole colonne.

### 3.1 Processo Rectisol<sup>®</sup> simulato

Il Rectisol<sup>®</sup> in questo caso è inserito all'interno di un impianto per la produzione di ammoniaca. L'idrogeno è richiesto ad una purezza elevata: la percentuale di H<sub>2</sub> deve essere superiore al 98,5% mol. I contaminanti in essa tollerati sono in linea con quelli in un impianto standard per tale produzione (vedi §1.4.2.1): CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e COS ammessi in pochi ppm. Diversamente dalle specifiche usuali, è accettata una percentuale variabile dallo 0.5% mol all'1% mol di CO. Si richiede inoltre una *stream* pressoché pura di anidride carbonica (>99% mol) e una carica di acido solfidrico ad almeno il 30% mol. È quindi necessaria la separazione selettiva della CO<sub>2</sub> e dell'H<sub>2</sub>S residui, dopo l'ottenimento della CO<sub>2</sub> pura.

Il *syngas* (prodotto tramite gassificazione del carbone) che è alimentato alla colonna di assorbimento ha già superato la sezione di CO-SHIFT (vedi Figura 1.7). La sua composizione, riportata in Tabella 3.1, dimostra che è carico non solo di anidride carbonica, come ovvio, ma anche di quantità non trascurabili di contaminanti.<sup>4</sup>

**Tabella 3.1.** Composizione dell'alimentazione al Rectisol<sup>®</sup> [25].

Componente	Composizione [%mol]
H <sub>2</sub>	53.9268
N <sub>2</sub>	0.3212
CO	0.3495
CH <sub>4</sub>	0.0037
CO <sub>2</sub>	44.9628
H <sub>2</sub> S	0.1523
COS	0.0076
MeOH	0.0000
H <sub>2</sub> O	0.2762

<sup>4</sup> Si ricorda che NH<sub>3</sub>, HCN, O<sub>2</sub> e Ar sono simulati come N<sub>2</sub>. Per chiarimenti si rimanda a § 2.1.

Il processo, a singolo stadio, con 5 colonne principali più 2 ausiliarie è semplificato in Figura 3.1.

La prima colonna è la più importante dell'intero processo. Qui avviene l'assorbimento, tramite metanolo criogenico, dei contaminati contenuti nel *syngas*. Le specifiche di purezza sulla *stream* di idrogeno uscente devono essere rigorosamente rispettate poiché un malfunzionamento di C1 va ad inficiare direttamente il sistema reattivo per la produzione di ammoniacca, avvelenandone il catalizzatore.

Il metanolo carico di anidride carbonica e di acido solfidrico è quindi inviato alla seconda colonna a pressione inferiore (con un  $\Delta P \approx 30$  bar). Per ottenere un flusso uscente di anidride carbonica ad elevato grado di purezza non è però sufficiente solo questo effetto. Va infatti alimentato in testa alla C2 del metanolo povero di  $H_2S$  ottenuto mediante estrazione laterale dalla prima colonna.

Parte della  $CO_2$  residua nel metanolo è separata mediante uno *stripping* con azoto esercito ad una pressione ancora minore di quella in C2. Il metanolo che esce dal fondo della C3 è inviato in una colonna ausiliaria (la C6) che garantisce, tramite ulteriore  $N_2$ , di raggiungere un grado di purezza di MeOH ancora più elevato.

È bene ricordare come per desorbire i composti acidi residui sia necessaria una sezione di rigenerazione termica. A tal proposito si è soliti inserire, in serie, una quarta colonna che consenta di raggiungere una purezza elevata (>99%mol) dal metanolo di fondo, che è poi riciclato in testa all'assorbitore<sup>5</sup>.

Infine la C5 è necessaria per assicurare che l'acqua (ed eventuali altri contaminanti disciolti in essa) non si accumuli all'interno del *loop* principale.

A queste colonne principali è affiancata un'altra colonna ausiliaria (della cui utilità si discuterà nel paragrafo §3.7). La C7 esegue un lavaggio ad acqua della *stream* carica di azoto e anidride carbonica uscente dalla terza colonna per diminuire le perdite di metanolo.

Questo *layout* è uno tra i più complessi tra quelli presenti in letteratura. Bisogna ricordare che sono comunque sempre necessarie quattro colonne per ottenere una *stream* di anidride carbonica pura e la separazione selettiva dei composti acidi.

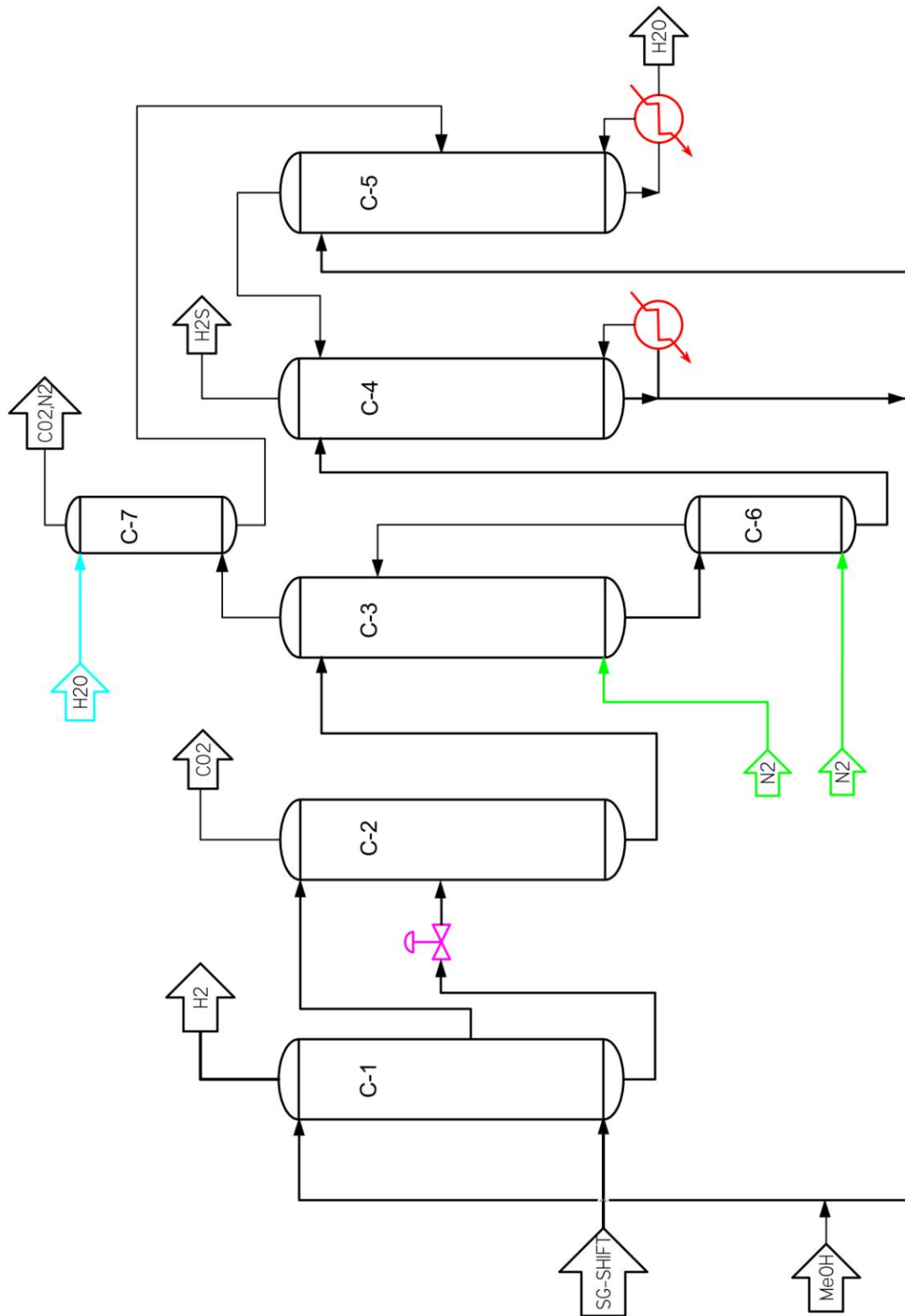
Si sottolinea che lo schema rappresentato in Figura 3.1 sia solo una semplificazione del processo poi realmente simulato al capitolo 4. In questa rappresentazione sono infatti trascurati tutti i ricicli secondari fra le singole colonne e il sistema di scambio termico.

L'integrazione energetica è fondamentale all'interno di impianti come il Rectisol<sup>®</sup> ad alto consumo, sia in termini di energia elettrica che di frigorifere, ma complica notevolmente il *layout* rendendolo di difficile comprensione.

Per ogni riferimento al *flowsheet* globale si rimanda rispettivamente alle figure A.1 e A.2 in appendice.

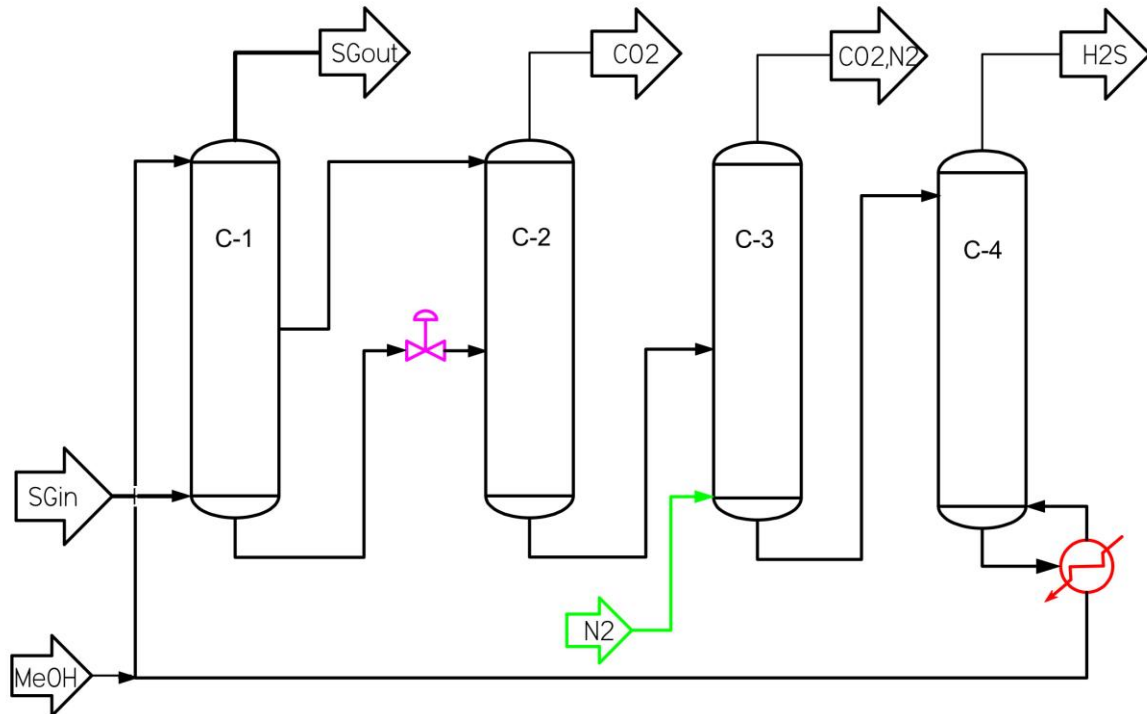
---

<sup>5</sup> Si noti come è presente un reintegro di metanolo che considera non solo le perdite con l'acqua uscente dal fondo della C5, ma anche quelle per evaporazione nelle altre colonne.



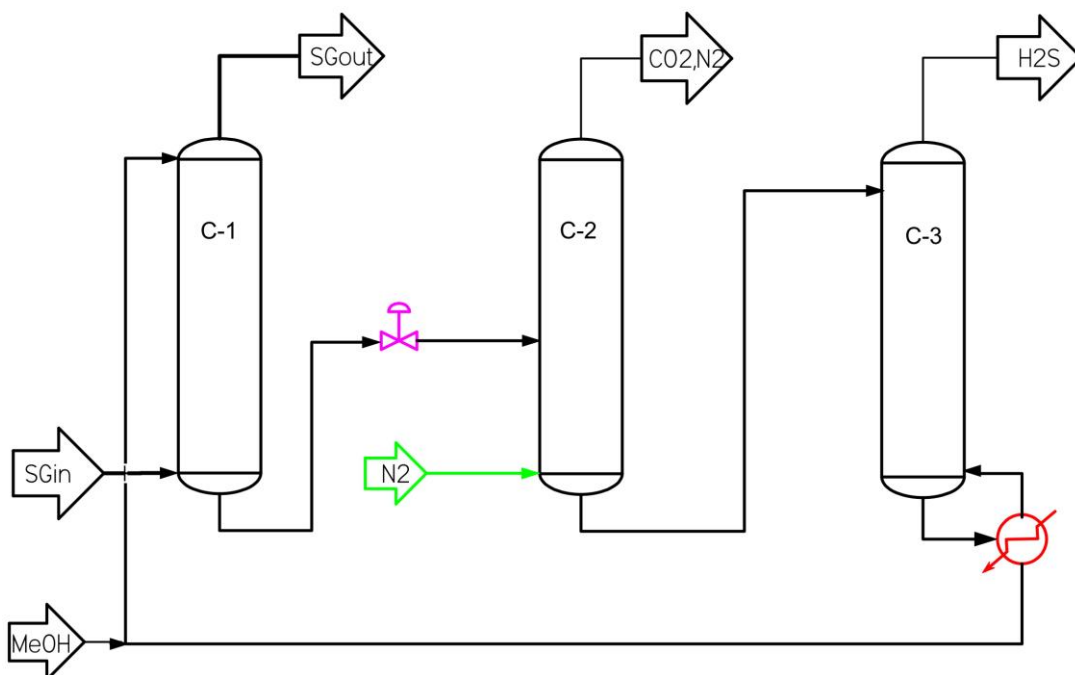
**Figura 3.1.** Process Flow Diagram (PFD) semplificato del Rectisol® a 7 colonne poi simulato.

Come accennato prima, tale processo a 7 colonne è il più completo tra quelli descritti in letteratura. Basti infatti pensare che nella maggior parte dei casi in cui sono fissate le stesse specifiche del caso qui riportato si utilizzano solo 4 colonne.



**Figura 3.2.** Process Flow Diagram (PFD) semplificato del Rectisol<sup>®</sup> a 4 colonne.

Se invece non è necessaria la *stream* di CO<sub>2</sub> pura in uscita sono sufficienti solo 3 colonne.



**Figura 3.3.** Process Flow Diagram (PFD) semplificato del Rectisol<sup>®</sup> a 3 colonne.

La procedura per la simulazione del processo Rectisol<sup>®</sup> (di cui si è mantenuta la numerazione originale delle *stream & unit*) è la seguente:

1. Simulazione delle singole colonne o di loro combinazioni come nel caso della terza e sesta colonna (cap.3);
2. Simulazione dell'intero *layout* con condizioni di T, P fissate nei *flash* e scambiatori di calore semplici (senza integrazione energetica) (cap.4);
3. Simulazione dell'intero *layout* con *flash* adiabatici e scambiatori di calore semplici (senza integrazione energetica) (cap.4);
4. Simulazione dell'intero *layout* includendo l'integrazione energetica (cap. 5).

In ogni fase sono stati confrontati i dati ottenuti con quelli a disposizione [25] validandoli.

È bene sottolineare fin da ora come i dati a disposizione [25] siano soggetti ad una serie di errori che però non ne alterano la precisione globale:

- Il bilancio di materia globale delle colonne C3 e C5 non sono rispettati;
- In un *flash* intermedio posto tra la C7 e la C5 la composizione delle *stream* uscenti è la medesima di quella entrante;
- Mancano i dati relativi al numero di piatti della C6;
- Non c'è conformità nelle *stream* uscenti alla C4 tra PFD e P&I [25];
- Ci sono imprecisioni in alcuni dati (T, P,  $\mathbf{x}$ ) di singole *stream*.

Le tolleranze relative sia al *flowsheet* che ai ricicli sono state ristrette rispetto a quelle di *default*, come riportato in Tabella 3.2, per assicurare una maggiore accuratezza nei risultati finali della simulazione.

**Tabella 3.2.** Tolleranze di default e modificate dall'utente sia nel *flowsheet* che nei ricicli.

	Variabile	Tolleranza di default	Tolleranza modificata dall'utente
<b>FLWSHEET</b>	Temperatura	0.0555556 °C	0.00555556 °C
	Pressione	0.005 relativo	0.0005 relativo
	<i>Duty</i>	0.001 relativo	0.0001 relativo
	<i>Flash</i>	3.0 e-6	3.0 e-7
	Miscellaneous	0.003 relativo	0.0003 relativo
<b>RICICLI</b>	Component	0.01 relativo	0.0001 relativo
	Temperatura	0.55556 °C	0.055556 °C
	Pressione	0.01 relativo	0.001 relativo
	fraz. mol. excl.	0.01	1.0 e-9

È ora descritta la simulazione<sup>6</sup> di ciascuna colonna.

<sup>6</sup> In tutte le unità è utilizzato il modello SRKH con i parametri regrediti nel precedente capitolo.

### 3.2 Colonna 1

La C1 (Figura 3.4) deve garantire l'assorbimento dei contaminanti presenti nell'alimentazione al processo con efficienza tale da garantire il rispetto delle specifiche su S10. In testa è alimentata la *stream* di metanolo puro (>99% mol<sup>7</sup>) proveniente da C5. Al fondo giungono i prodotti gassosi del WGS (Water Gas Shift), passati in uno SWHE (Spiral Wound Heat Exchanger) e un separatore liquido-vapore (F1) che rimuove le condense formate, ed è estratta la S50 contenente tutto l'H<sub>2</sub>S alimentato mentre lateralmente tre *stream*: S15, S20 e S30. Le prime due subiscono due raffreddamenti in serie rispettivamente negli scambiatori di calore E5-E6 ed E20-E6. Dal primo escono ad una temperatura di -27.2°C, dal secondo a -38.4°C. Sono adottati questi raffreddamenti perché l'assorbimento è un processo esotermico ed è favorito a basse temperature (e alte pressioni). È bene notare come l'E6 sia uno SWHE, che in questa fase sarà simulato come una serie distinta di HE semplici. Per un approfondimento circa tale tipologia si rimanda al paragrafo §4.3. La S30 è la *stream* estratta lateralmente, di cui si parlava in §3.1, per creare un riflusso di liquido nella seconda colonna che consenta di ottenere anidride carbonica pressoché pura. Gli ingressi e le uscite alla colonna sono riportati in Tabella 3.3, le caratteristiche principali della stessa in Tabella 3.4.

**Tabella 3.3.** Ingressi e uscite della colonna 1, con relative portate e piatti di alimentazione/estrazione [25].

SPERIMENTALE	Stream	Portata [kmol/h]	NP <sub>reali</sub>
IN	6	9838.40	1
	18	13544.34	32
	23	14599.67	57
	32	6596.64	51
	175	12000.01	95
OUT	10	5326.90	1
	15	13544.34	31
	20	14599.67	58
	30	16103.50	52
	50	7004.65	95

**Tabella 3.4.** Caratteristiche della C1: numero di piatti totali reali, efficienza totale, pressione in testa e perdite di carico totali [25] e [69].

NP <sub>reali</sub>	95
Efficienza totale	33%
Pressione in testa [MPa]	3.42
ΔP <sub>car</sub> [MPa]	0.11

<sup>7</sup> D'ora in avanti tutte le composizioni saranno espresse in base molare.

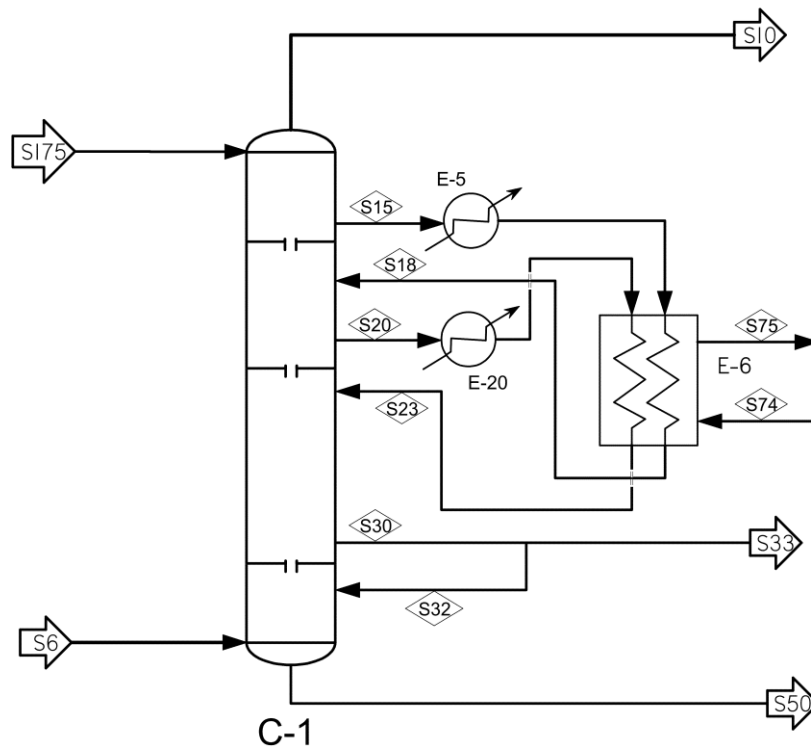


Figura 3.4. Colonna reale C1.

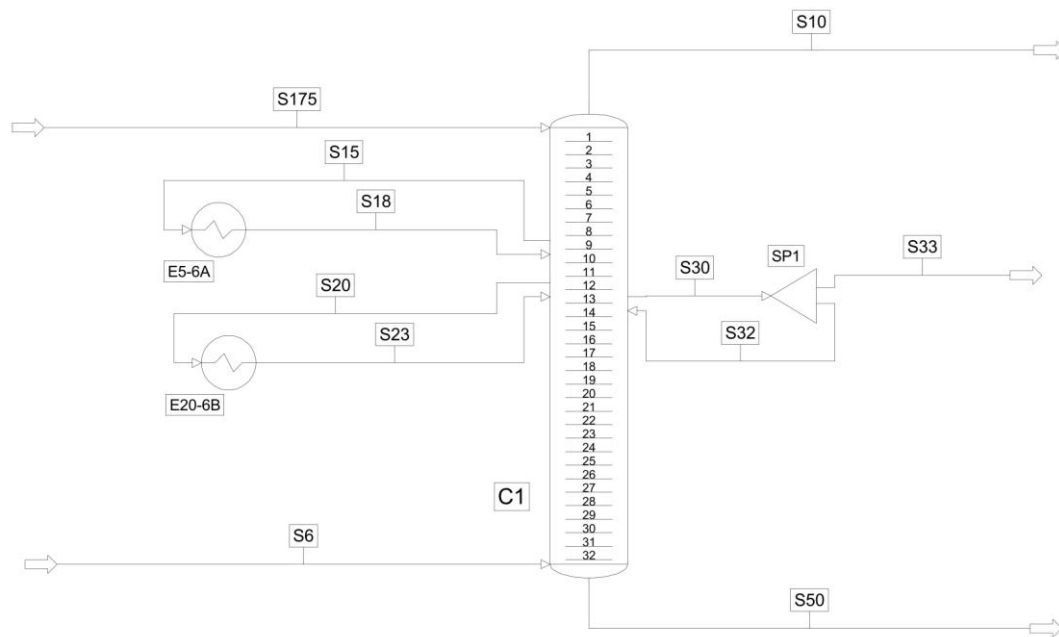
Le composizioni, le portate relative, la temperatura, la pressione, la fase e le destinazioni delle stream principali in ingresso e in uscita a C1 sono riportate in Tabella 3.5 e Tabella 3.6.

Tabella 3.5. Composizione, portate relative[kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream principali in ingresso [25].

SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream	
	6		175	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.540101	5313.73	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.003614	35.56	0.000000	0.00
CO	0.003537	34.80	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000037	0.36	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.450853	4435.67	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> S	0.001514	14.90	0.000000	0.00
COS	0.000075	0.74	0.000000	0.00
MeOH	0.000233	2.29	0.994999	11940.00
H <sub>2</sub> O	0.000036	0.35	0.005000	60.00
TOT	1.000000	9838.40	0.999999	12000.01
T [°C]	-21.5		-57.0	
P [MPa]	3.53		3.42	
FASE	Gas		Liquido	
ORIGINE	Alimentazione/ F1		C3 / E9	
DESTINAZIONE	C1		C1	

**Tabella 3.6.** Composizione, portate relative[kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream principali in ingresso [25].

SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream		Numero della Stream	
	10		33		50	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.987152	5258.46	0.003365	31.99	0.003323	23.28
N <sub>2</sub>	0.006475	34.49	0.000066	0.63	0.000067	0.47
CO	0.006291	33.51	0.000080	0.76	0.000076	0.53
CH <sub>4</sub>	0.000064	0.34	0.000001	0.01	0.000001	0.01
CO <sub>2</sub>	0.000003	0.02	0.250897	2385.24	0.292722	2050.42
H <sub>2</sub> S	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.002126	14.89
COS	0.000000	0.00	0.000001	0.01	0.000105	0.74
MeOH	0.000015	0.08	0.741865	7052.81	0.698023	4889.41
H <sub>2</sub> O	0.000000	0.00	0.003727	35.43	0.003559	24.93
TOT	1.000000	5326.90	1.000002	9506.86	1.000002	7004.65
T [°C]	-57.0		-17.3		-13.2	
P [MPa]	3.42		3.46		3.52	
FASE	Gas		Liquido		Liquido	
ORIGINE	C1		C1		C1	
DESTINAZIONE	Impianto per l'NH <sub>3</sub>		C2 / E7/ F2		C2 / E7 / F3	



**Figura 3.5.** Colonna C1 simulata in PRO/II.

La colonna simulata ha 32 piatti (rispetto ai 95 reali) perché l'efficienza totale è assunta [69] pari al 33% [70].

$$E_{tot} = NP_{ideali}/NP_{reali} \quad (3.1)$$



In Tabella 3.6 sono riportati tutti gli ingressi e le uscite che si riferiscono alla prima colonna simulata: si può notare come le portate estratte lateralmente non coincidano con quelle riportate in Tabella 3.3 come evidente anche in Figura 3.7.

**Tabella 3.7.** Ingressi e uscite della colonna 1 simulata, con relative portate e piatti di alimentazione/estrazione.

SIMULAZIONE	Stream	Portata [kmol/h]	NP <sub>reali</sub>
IN	6	9838.40	1
	18	<b>12200.00</b>	10
	23	<b>13150.00</b>	13
	32	<b>5939.78</b>	14
	175	12000.01	32
OUT	10	5316.66	1
	15	<b>12200.00</b>	9
	20	<b>13150.00</b>	12
	30	<b>14500.00</b>	13
	50	7961.52	32

Tale scelta è dovuta al fatto che l'estrazione di portate maggiori rispetto a quelle selezionate, causa l'assenza di liquido sui piatti in questione. Qualora si volessero estrarre quantitativamente le stesse portate definite in [25], l'unica scelta possibile sarebbe quella di diminuire la pressione in colonna. Tale riduzione (a 3.48bar) diminuisce l'efficacia dell'assorbimento e soprattutto altera il profilo di temperatura in colonna. L'estrazione di una portata minore ha un effetto globale modesto sul processo (due delle tre *stream* vengono infatti direttamente riciclate in C1 previo raffreddamento). La diminuzione di pressione complica invece tutti i ragionamenti relativi all'integrazione energetica del processo poiché cambiano i livelli a cui avviene lo scambio termico ed è richiesto più "freddo".

L'algoritmo utilizzato per la risoluzione della colonna di distillazione è quello di base Inside-Out (basato sull'articolo di Rusell (1983)) che è suddiviso in un *loop* interno ed uno esterno. Quello interno risolve le specifiche sui bilanci di materia ed energia utilizzando modelli semplici per il calcolo dell'entalpia e dei VLE. È risolto velocemente e fornisce risultati affidabili al *loop* esterno che, tramite quest'ultimi, risolve i bilanci termodinamici rigorosi. Questo algoritmo consente di gestire accuratamente le estrazioni laterali<sup>8</sup> dalla colonna [71].

Gli scambiatori E5-E6 ed E20-E6 sono stati simulati come un singolo scambiatore per ogni coppia. Essendo presenti dei palesi errori nelle pressioni riportate in [25] (la pressione aumenta nelle tubazioni per l'estrazione delle S15 e S20) si considera che le perdite di carico siano zero.

<sup>8</sup> Le estrazioni laterali sono imposte secondo la modalità *Fixed Rate Draw* di cui è definita la fase e la portata.

Si ricorda come la specifica assegnata allo *split* non sia in termini ponderali, bensì relativi:

$$\text{Split Ratio} = SR = Q_{S32}/Q_{S30} = 0.40964; \quad (3.2)$$

in modo da assicurare maggiore flessibilità alla simulazione. I risultati e i relativi confronti (differenza fra il valore calcolato e quello sperimentale) sono riportati in Tabella 3.8.

**Tabella 3.8.** Risultati della simulazione: uscite da C1, con relative portate [kmol/h] e composizioni molari. Confronti ottenuti come differenza fra i valori calcolati e quelli sperimentali.

SIMULAZIONE	Numero della Stream		Numero della Stream		Numero della Stream	
	10		33		50	
	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.986964	5247.35	0.004070	34.84	0.003963	31.55
N <sub>2</sub>	0.006527	34.70	0.000053	0.45	0.000050	0.40
CO	0.006429	34.18	0.000039	0.33	0.000035	0.28
CH <sub>4</sub>	0.000062	0.33	0.000002	0.02	0.000003	0.02
CO <sub>2</sub>	0.000008	0.04	0.253592	2170.80	0.284473	2264.84
H <sub>2</sub> S	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.001871	14.90
COS	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000093	0.74
MeOH	0.000013	0.07	0.738535	6322.02	0.705920	5620.21
H <sub>2</sub> O	0.000000	0.00	0.003710	31.76	0.003591	28.59
TOT	1.000000	5316.66	1.000000	8560.22	1.000000	7961.54
<b>CONFRONTI</b>						
	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	-0.000188	-11.11	0.000705	2.85	0.000640	8.27
N <sub>2</sub>	0.000052	0.21	-0.000013	-0.18	0.000017	-0.07
CO	0.000138	0.67	-0.000041	-0.43	-0.000041	-0.25
CH <sub>4</sub>	-0.000002	-0.01	0.000001	0.01	0.000002	0.01
CO <sub>2</sub>	0.000005	0.02	-0.002695	-214.44	<b>-0.008249</b>	-214.42
H <sub>2</sub> S	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000255	0.01
COS	0.000000	0.00	-0.000001	-0.01	0.000012	0.00
MeOH	-0.000002	-0.01	-0.003330	<b>-730.79</b>	0.007897	<b>730.80</b>
H <sub>2</sub> O	0.000000	0.00	-0.000017	-3.67	0.000032	3.66
TOT	0.000000	-10.23	0.000002	-946.64	0.000002	956.88

I risultati evidenziano che il modello descriva il sistema in esame in modo soddisfacente. La composizione dell'idrogeno uscente (S10) è pressoché identica ( $\Delta x_{i,max} < 200$ ppm) a quella in [25]. La differenza massima fra le composizioni calcolate e quelle sperimentali non raggiunge l'1% ( $x_{CO_2,S50}$ ); mentre, come era ovvio attendersi, lo scarto maggiore dal punto di vista delle portate si riscontra in quelle di MeOH dal fondo/estratta lateralmente, vista la minore portata estratta lateralmente. Ciò nonostante i profili di composizione non variano sensibilmente e quindi la simulazione deve ritenersi molto accurata.

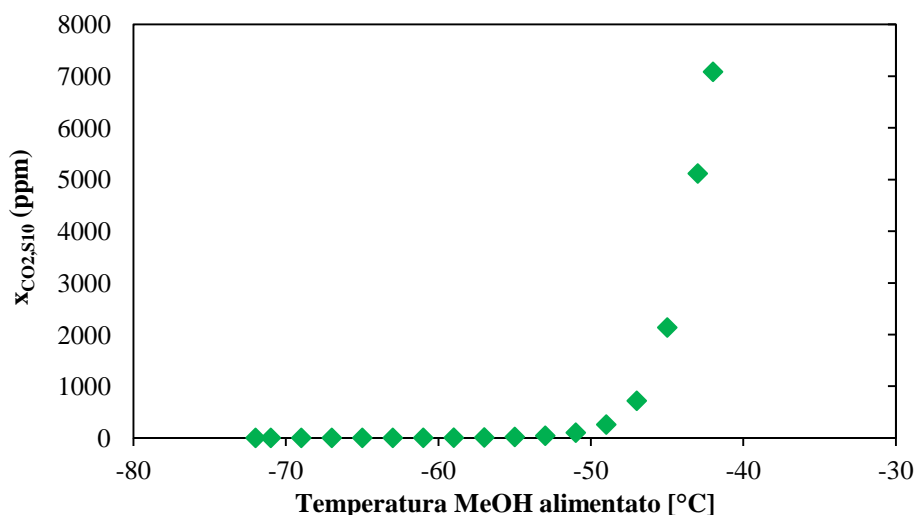
### 3.2.1 Studio di sensitività della C1

Dalla simulazione della singola colonna si è eseguito uno studio di sensitività sulle variabili chiave: temperatura, pressione, portata di metanolo alimentato e numero di piatti.

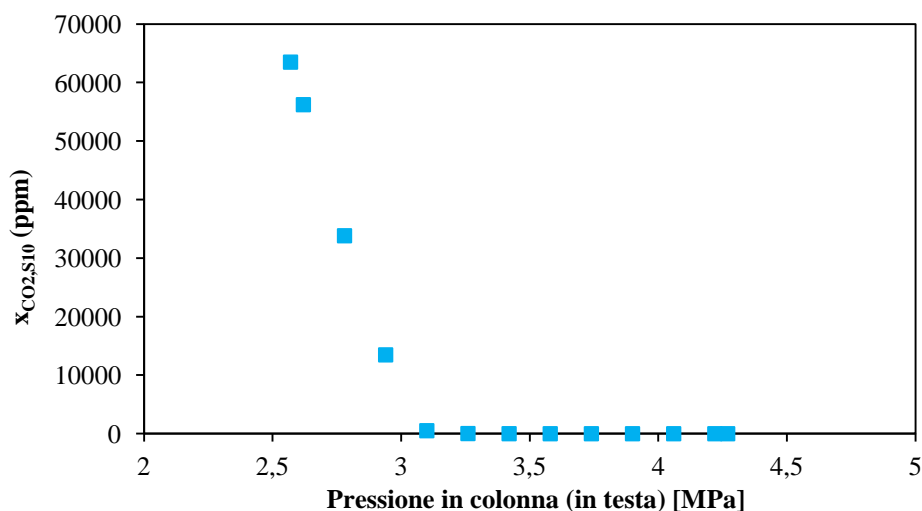
L'effetto di questi parametri è stato rilevato sulla composizione della *stream* di idrogeno purificata: in nessun caso analizzato la percentuale di acido solfidrico è superiore a 0,1ppb. Per questa ragione i risultati proposti sono unicamente espressi in termini di CO<sub>2</sub> (ppm) presente nella S10.

La temperatura è stata fatta variare cambiando quella dell'alimentazione del metanolo in testa: il range indagato è  $(-57 \pm 15)^\circ\text{C}$  con un passo di  $2^\circ\text{C}$ . La pressione (in testa alla C1) è cambiata da  $(3.42 \pm 0.85)$  MPa con uno step di 0.16MPa.

I risultati sono riportati in Figura 3.6 e 3.7.



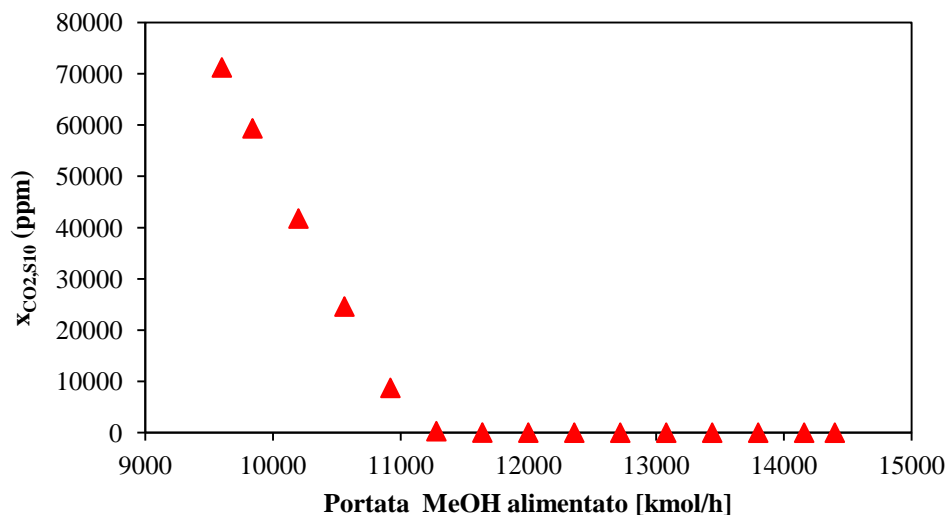
**Figura 3.6.** Andamento della frazione molare di CO<sub>2</sub> in S10 (stream di testa alla C1) in funzione della temperatura del MeOH alimentato.



**Figura 3.7.** Andamento della frazione molare di CO<sub>2</sub> in S10 (stream di testa alla C1) in funzione della pressione in colonna.

Come era ovvio attendersi per un assorbitore, l'esercizio è favorito sia da una diminuzione della temperatura sia dall'aumento della pressione. Per valutare l'effetto della pressione questa è stata modificata non solo nell'alimentazione di metanolo, ma anche in quella di *syngas* nel fondo mantenendo costanti le perdite di carico lungo la colonna.

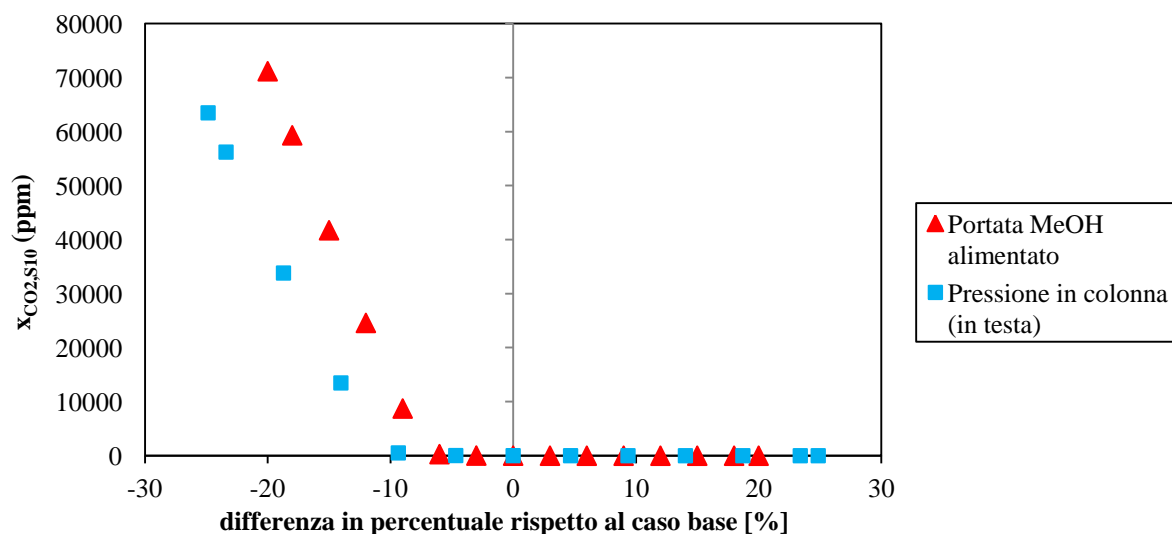
Per quanto concerne la portata di metanolo alimentato in testa, lo studio è eseguito a  $(12000 \pm 2400)$  kmol/h con un passo di 360 kmol/h (vedi Figura 3.8).



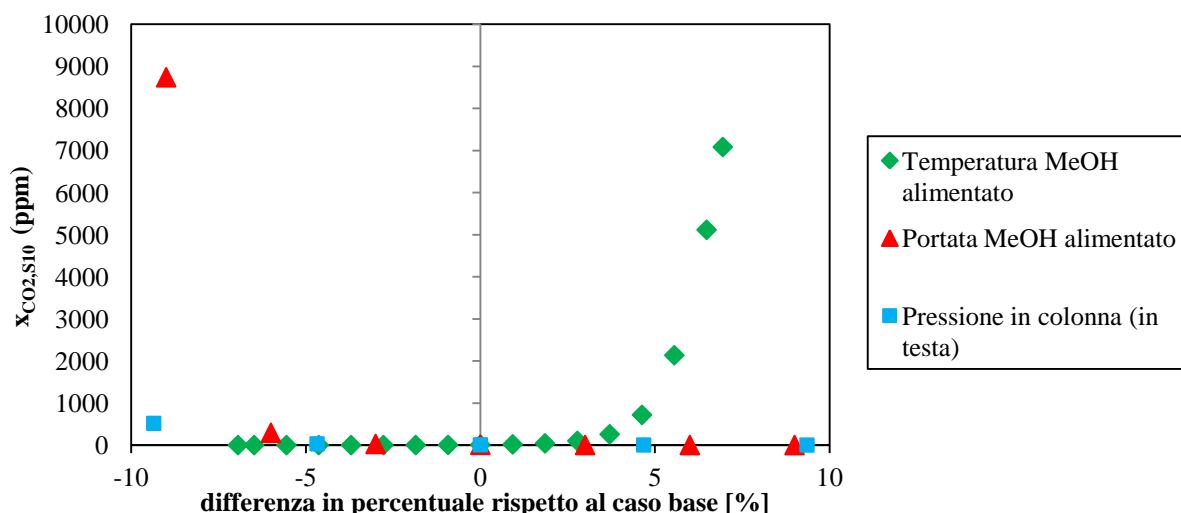
**Figura 3.8.** Andamento della frazione molare di  $CO_2$  in S10 (stream di testa alla C1) in funzione della portata di metanolo alimentata.

Come atteso al diminuire della portata di metanolo la frazione di anidride carbonica che non viene assorbita aumenta.

Per analizzare l'importanza relativa delle tre variabili considerate si riportano in Figura 3.9 e 3.10 i confronti grafici in termini di differenza percentuale del valore del parametro rispetto a quello nel caso base.



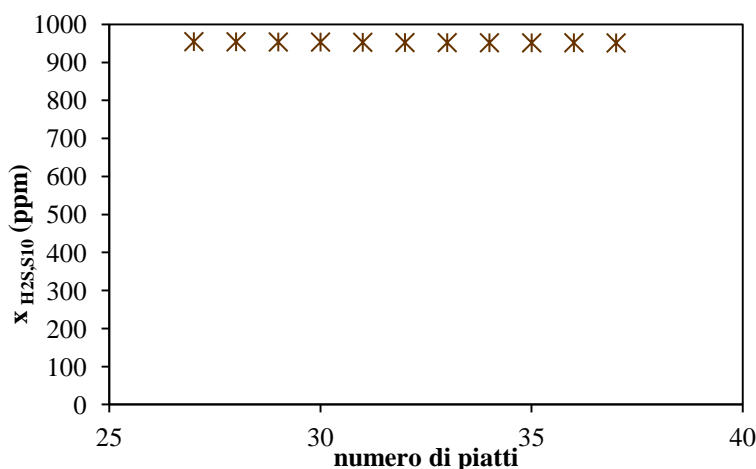
**Figura 3.9.** Confronto dell'andamento della frazione molare di  $CO_2$  in S10 in funzione della portata di metanolo alimentata (▲) e della pressione in colonna (■).



**Figura 3.10.** Confronto dell'andamento della frazione molare di CO<sub>2</sub> in S10 in funzione della temperatura (◆), portata di metanolo alimentata (▲) e della pressione in colonna (■).

Si vede che la temperatura ha percentualmente l'effetto maggiore sulla purezza della *stream* di idrogeno in uscita; al contrario, la pressione la influenza in maniera minore rispetto alle altre variabili chiave. Queste considerazioni sono solo di natura operativa. Per un confronto più rigoroso bisognerebbe confrontarne l'effetto da un punto di vista economico. Le variazioni di pressione e temperatura implicano cambiamenti (anche considerevoli) nei livelli a cui avviene lo scambio termico. D'altro canto, la portata di metanolo alimentata va ad influire su tutto il sistema di rigenerazione a valle di C1.

Cambiando il numero dei piatti, dalle condizioni base, non si riscontra alcun cambiamento della composizione. Si è perciò deciso di ridurre ad un decimo la portata di MeOH (per esaltarne l'effetto) e di considerare la percentuale di H<sub>2</sub>S al posto di quella di CO<sub>2</sub>. Nonostante ciò il risultato è il medesimo (Figura 3.11) visto l'elevato numero di piatti usato.



**Figura 3.11.** Andamento della frazione molare di H<sub>2</sub>S in S10 in funzione del numero dei piatti della colonna (\*).

### 3.3 Colonna 2

La seconda colonna ha lo scopo di ottenere una *stream* di anidride carbonica pura ad almeno il 99%. La separazione è ottenuta riducendo la pressione a 2.8bar (in testa) e mediante un flusso di metanolo carico di anidride carbonica e senza acido solfidrico, alimentato in testa. Questo è attuato tramite le S43 e S45 provenienti dalla C1 previo raffreddamento e un *flash* intermedio (F2).

**Tabella 3.9.** Caratteristiche della C2: numero di piatti totali reali, efficienza di Murphree, pressione in testa e perdite di carico lungo tutta la colonna [25] e [69].

<b>NP<sub>reali</sub></b>	57
<b>Efficienza Murphree</b>	30%
<b>Pressione in testa [MPa]</b>	0.28
<b><math>\Delta P_{car}</math> [MPa]</b>	0.04

Oltre a queste *stream* inviate in testa, sono alimentate alla colonna (vedi Tabelle 3.9 e 3.10): il prodotto di fondo della C1 (S56) e una portata estratta lateralmente dalla C3 (S75), laminata e riscaldata in E6 a monte del separatore liquido-vapore (F4) inserito solo per ragioni di scambio termico. Il liquido ottenuto da questo è ulteriormente riscaldato in E7 (che è in realtà è uno SWHE, simulato come sempre in questa fase come HE semplici) previo pompaggio (mediante P2) per vincere le perdite di carico lungo il tragitto dal separatore alla C2.

Questo riciclo (duplice se si considerano sia la S76 che la S80) consente di ottenere la maggior portata possibile di anidride carbonica al 99% incontaminata da acido solfidrico.

**Tabella 3.10.** Ingressi e uscite della colonna 2, con relative portate e piatti di alimentazione/estrazione [25].

SPERIMENTALE	Stream	Portata [kmol/h]	NP <sub>reali</sub>
IN	43	4252.64	2
	45	5197.68	1
	56	4307.25	49
	76	930.57	57
	84	13469.37	57
OUT	63	4842.37	1
	65	7938.62	56
	67	13162.81	57
	90	2213.70	1

Tutte le alimentazioni provengono da altre colonne: questa caratteristica risulterà avere un ruolo critico nella simulazione dell'intero *flowsheet*. Per quanto riguarda le uscite sono tutte inviate alla C3 eccetto la S90 che è la *stream* di CO<sub>2</sub> pura in uscita.

La seconda colonna (compreso parte di ciò che vi sta a monte dopo la C1) è riportata nella in Figura 3.12; della C2 sono rappresentati solo i piatti più critici per l'estrazione laterale.

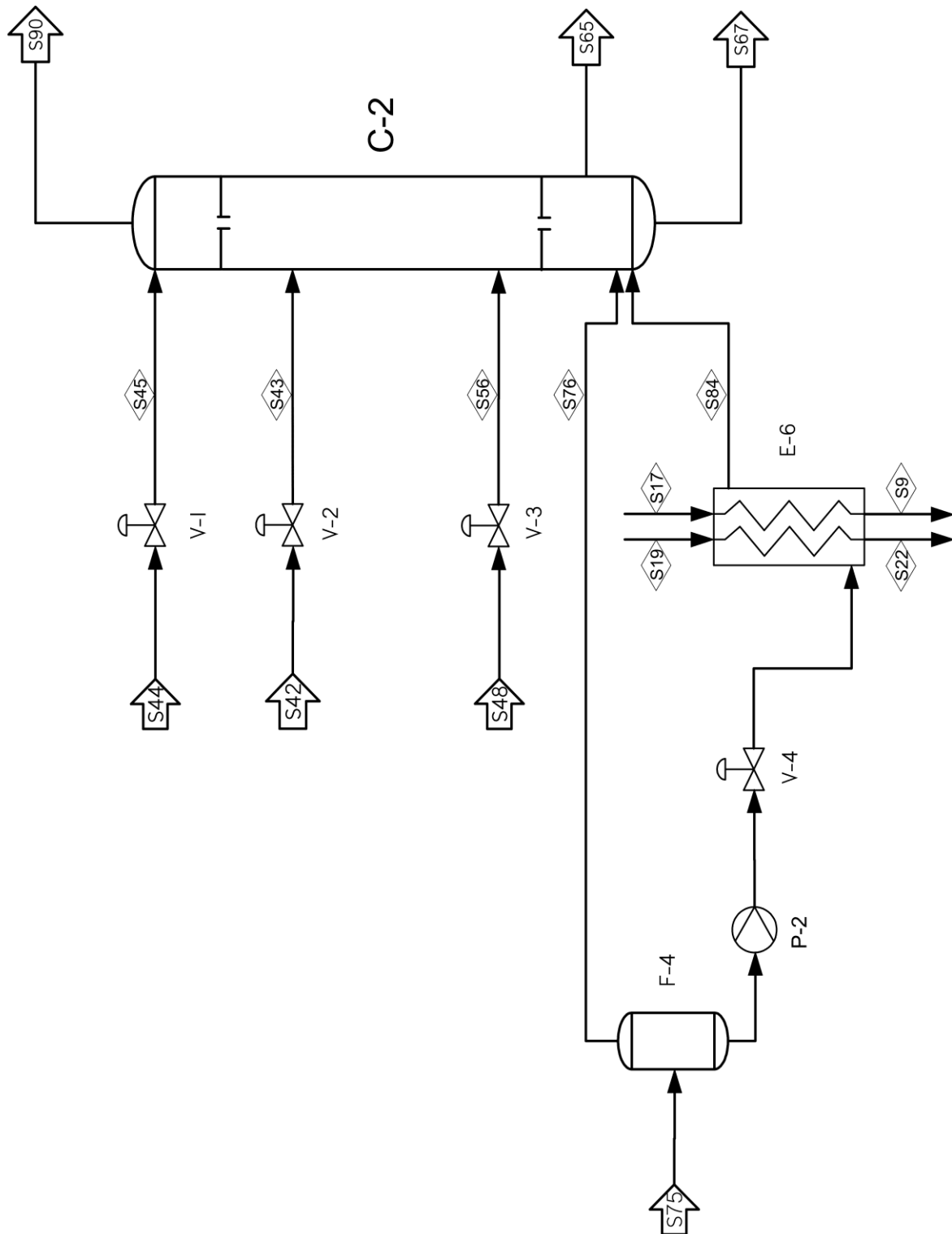


Figura 3.12. Schema di processo della colonna C2 reale.

Le composizioni, le portate relative, la temperatura, la pressione, la fase e le destinazioni delle *stream* principali entranti e uscenti sono riportate nelle tabelle 3.11, 3.12, 3.13 e 3.14.

**Tabella 3.11.** *Composizione, portate relative [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream in ingresso [25].*

SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream		Numero della Stream	
	42		44		48	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000739	3.14	0.000739	3.84	0.000687	2.96
N <sub>2</sub>	0.000032	0.14	0.000032	0.17	0.000030	0.13
CO	0.000043	0.18	0.000043	0.22	0.000041	0.18
CH <sub>4</sub>	0.000001	0.00	0.000001	0.01	0.000001	0.00
CO <sub>2</sub>	0.249134	1059.48	0.249134	1294.92	0.289635	1247.53
H <sub>2</sub> S	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.002119	9.13
COS	0.000001	0.00	0.000001	0.01	0.000105	0.45
MeOH	0.746301	3173.75	0.746301	3879.03	0.703794	3031.42
H <sub>2</sub> O	0.003749	15.94	0.003749	19.49	0.003588	15.45
TOT	1.000000	4252.64	1.000000	5197.68	1.000000	4307.25
T [°C]	-35.5		-35.5		-34.4	
P [MPa]	1.20		1.20		1.20	
FASE	Liquido		Liquido		Liquido	
ORIGINE	C1 / F2		C1 / F2		C1 / F3	
DESTINAZIONE	V2 / C2		V1 / C2		V3 / C2	

**Tabella 3.12.** *Composizione, portate [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream principali dell'impianto[25].*

SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream		Numero della Stream	
	75		76		84	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.000271	3.65	0.004132	3.85	0.000004	0.05
CO	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.163887	2207.45	0.990653	921.87	0.106767	1438.08
H <sub>2</sub> S	0.002065	27.81	0.003950	3.68	0.001935	26.06
COS	0.000107	1.44	0.000284	0.26	0.000094	1.27
MeOH	0.829479	11172.56	0.000979	0.91	0.886718	11943.53
H <sub>2</sub> O	0.004192	56.46	0.000001	0.00	0.004481	60.36
TOT	1.000001	14399.94	0.999999	930.57	0.999999	13469.37
T [°C]	-35.0		-35.0		-28.8	
P [MPa]	0.31		0.31		0.32	
FASE	mixed		Gas		mixed	
ORIGINE	C3 / E6		F6		F6	
DESTINAZIONE	F4		C2		C2	



**Tabella 3.13.** *Composizione, portate [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream principali dell'impianto[25].*

SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream	
	63		65	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000001	0.00	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.000002	0.01	0.000004	0.03
CO	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.194921	943.88	0.212348	1685.75
H <sub>2</sub> S	0.000012	0.06	0.001818	14.43
COS	0.000002	0.01	0.000102	0.81
MeOH	0.801036	3878.91	0.781772	6206.19
H <sub>2</sub> O	0.004024	19.49	0.003955	31.40
TOT	0.999998	4842.37	0.999999	7938.62
T [°C]	-51.0		-50.1	
P [MPa]	0.28		0.31	
FASE	Liquido		Liquido	
ORIGINE	C2		C2	
DESTINAZIONE	C3		C3	

**Tabella 3.14.** *Composizione, portate[kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream principali in uscita alla colonna 2[25].*

SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream	
	67		90	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000000	0.00	0.004487	9.93
N <sub>2</sub>	0.000001	0.01	0.001934	4.28
CO	0.000000	0.00	0.000262	0.58
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00	0.000006	0.01
CO <sub>2</sub>	0.086142	1133.87	0.993077	2198.37
H <sub>2</sub> S	0.001852	24.38	0.000000	0.00
COS	0.000089	1.17	0.000000	0.00
MeOH	0.907331	11943.03	0.000232	0.51
H <sub>2</sub> O	0.004585	60.35	0.000000	0.00
TOT	1.000000	13162.81	0.999998	2213.70
T [°C]	-28.9		-51.0	
P [MPa]	0.32		0.28	
FASE	Liquido		Gas	
ORIGINE	C2		C2	
DESTINAZIONE	C3		E1 / Out	

Si sottolinea che si è simulato il processo dalle *stream* a monte delle valvole in prossimità della colonna poiché a questa giungono delle portate bifasiche, in cui anche il grado di vaporizzazione ha un effetto non trascurabile.

Sono comprese anche tutte le seguenti *unit* di cui sono riassunte nella seguente tabella le specifiche assegnate in accordo a [25].

**Tabella 3.15.** Specifiche assegnate alle unità simulate.

UNIT	SPECIFICA
F4	P = 0.31 MPa
	Duty = 0 kW
FUP57	P = 0.32 MPa
	Duty = 0 kW
E7	T <sub>out</sub> = -28.8 °C
	ΔP <sub>car</sub> = 0.18 MPa
P2	P <sub>out</sub> = 0.93 MPa
SP2	Q <sub>S65</sub> = 7938.62 kmol/h
V1	P <sub>out</sub> = 0.28 MPa
V2	P <sub>out</sub> = 0.28 MPa
V3	P <sub>out</sub> = 0.31 MPa
V4	P <sub>out</sub> = 0.50 MPa

Nella simulazione si sono riscontrati problemi legati alle portate estratte nel primo e penultimo piatto che sono così elevate da non garantire il passaggio di liquido nel piatto inferiore.

L'ultimo piatto è modellato con un *flash* in serie alla colonna (che ha perciò 56 piatti invece dei 57 reali): la portata estratta è assegnata come specifica allo *split* SP2. Come sarà chiaro dai seguenti confronti, la Q<sub>S65</sub> non è pari a quella desiderata, ma sarà comunque consentita una buona accuratezza dei risultati. Per quanto riguarda la S43 si è costretti ad inviarla al piatto 1 (invece che nel secondo); in caso contrario non sarebbe mai possibile raggiungere la convergenza (nemmeno simulando tale piatto come un *flash*). Tale approccio è teoricamente possibile anche per l'ultimo piatto, ma non consente di riscontrare la considerevole differenza fra le composizioni della S65 e S67 che infatti sarebbero uguali.

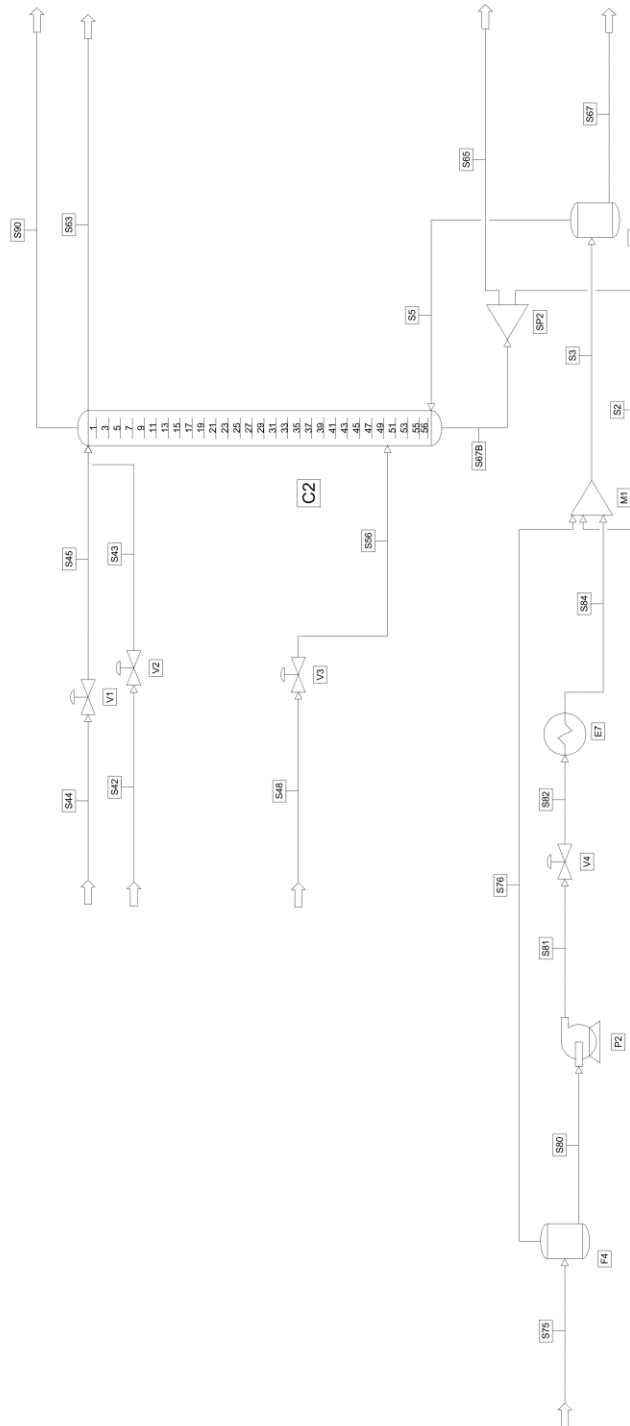
La simulazione della colonna<sup>9</sup> è realizzata impostando l'efficienza di Murphree sui piatti [50]:

$$E_{i,n}^M = \frac{y_{i,n} - y_{i,n+1}}{y_{i,n}^* - y_{i,n+1}} \quad (3.3).$$

dove  $E_{i,n}^M$  è l'efficienza di Murphree del componente *i*-esimo nel piatto *n*. Mentre  $y_{i,n}$  e  $y_{i,n}^*$  sono rispettivamente la frazione molare in fase vapore e quella di equilibrio (rispetto alla composizione del liquido) sempre del componente *i* nel piatto *n*.

<sup>9</sup> Tutte le colonne utilizzano l'algoritmo Inside-Out.

La seconda colonna simulata in PRO/II è riportata in Figura 3.13.



**Figura 3.13.** Colonna C2 simulata in PRO/II comprendendo anche parte di ciò che vi sta a monte.

In tabella 3.16 e 3.17 sono riportati i risultati della simulazione e i relativi confronti con i dati in [25].

**Tabella 3.16.** Risultati della simulazione: uscite da C2, con relative portate [kmol/h] e composizioni molari. Confronti ottenuti come differenza fra i valori calcolati e quelli sperimentali.

	Numero della Stream		Numero della Stream	
	63		65	
<b>SIMULAZIONE</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	0.000004	0.02	0.000000	0.00
<b>N<sub>2</sub></b>	0.000002	0.01	0.000005	0.04
<b>CO</b>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.182020	881.41	0.200112	1549.15
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0.000000	0.00	0.002004	15.51
<b>COS</b>	0.000000	0.00	0.000115	0.89
<b>MeOH</b>	0.813885	3941.13	0.793748	6144.74
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.004089	19.80	0.004016	31.09
<b>TOT</b>	1.000000	4842.37	1.000000	7741.42
<b>CONFRONTI</b>				
	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	0.000003	0.02	0.000000	0.00
<b>N<sub>2</sub></b>	0.000000	0.00	0.000001	0.01
<b>CO</b>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>-0.012901</b>	-62.47	-0.012236	-136.60
<b>H<sub>2</sub>S</b>	-0.000012	-0.06	0.000186	1.08
<b>COS</b>	-0.000002	-0.01	0.000013	0.08
<b>MeOH</b>	<b>0.012849</b>	62.22	0.011976	-61.45
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.000065	0.31	0.000061	-0.31
<b>TOT</b>	0.000002	0.00	0.000001	-197.20

La differenza maggiore riscontrata nelle composizioni è di circa l'1% nella S63. Come ci si poteva aspettare, il fatto di aver considerato che l'alimentazione S43 fosse inviata sul primo piatto e non il secondo, altera leggermente in questa sezione il profilo di concentrazione. Nonostante ciò, l'errore è trascurabile e non inficia l'accuratezza della simulazione. Simile ragionamento si può fare per la differenza fra la portata della S90 calcolata e sperimentale. Questa è dovuta al fatto che la portata di S65 estratta lateralmente non coincide con quella di specifica: la CO<sub>2</sub> che non è tolta in S65 esce ovviamente dalla testa della C2.

I risultati, in questo caso, conducono quindi ad assumere che sia prodotta una quantità maggiore (il 5%) di anidride carbonica ad alto grado di purezza. La composizione di questa stream in uscita (S90) è però pressoché identica a quella sperimentale.

**Tabella 3.17.** Risultati della simulazione: uscite dalla colonna 2, con relative portate [kmol/h] e composizioni molari. Confronti ottenuti come differenza fra i valori calcolati e quelli sperimentali.

	Numero della Stream		Numero della Stream	
	67		90	
<b>SIMULAZIONE</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	0.000000	0.00	0.004118	9.92
<b>N<sub>2</sub></b>	0.000003	0.04	0.001756	4.23
<b>CO</b>	0.000000	0.00	0.000241	0.58
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.000000	0.00	0.000006	0.01
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.086325	1136.36	0.993754	2394.97
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0.001774	23.35	0.000000	0.00
<b>COS</b>	0.000084	1.10	0.000000	0.00
<b>MeOH</b>	0.907229	11942.49	0.000124	0.30
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.004585	60.36	0.000000	0.00
<b>TOT</b>	1.000000	13163.70	1.000000	2410.02
<b>CONFRONTI</b>				
<b>CONFRONTI</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	0.000000	0.00	-0.000369	-0.01
<b>N<sub>2</sub></b>	0.000002	0.03	-0.000178	-0.05
<b>CO</b>	0.000000	0.00	-0.000021	0.00
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.000183	2.49	0.000677	<b>196.60</b>
<b>H<sub>2</sub>S</b>	-0.000078	-1.03	0.000000	0.00
<b>COS</b>	-0.000005	-0.07	0.000000	0.00
<b>MeOH</b>	-0.000102	-0.54	-0.000108	-0.21
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.000000	0.01	0.000000	0.00
<b>TOT</b>	0.000000	0.89	0.000002	196.32

L'accuratezza della simulazione è ottima soprattutto se si ricorda come questa sia stata ottenuta non forzando i risultati ad essere simili a quelli a disposizione. A tal proposito si è infatti riscontrato come, fissando anche la temperatura nei *flash* (non ipotizzando cioè l'adiabaticità), l'accuratezza aumenti leggermente.

Errori maggiori si ottengono qualora non sia simulato anche il tratto a monte della C2.

Il modello precedentemente regredito dimostra quindi la sua validità e robustezza anche in condizioni di temperatura e pressione diverse rispetto a quelle dell'assorbitore.

### 3.4 Colonna 3 e colonna 6

La terza e la sesta colonna sono descritte e simulate assieme per varie ragioni:

- hanno lo stesso scopo: strappare la massima portata di CO<sub>2</sub> possibile;
- utilizzano lo stesso gas di strippaggio: l'azoto;
- creano un *loop* interno.

La C3 ha 8 alimentazioni di cui tre (S64, S66, S68) provenienti direttamente da C2, una (S8) da C1, una (S127) da C6, una (S151) da C4, una da un *flash* intermedio F9 (S347) oltre a quella di azoto (S341). È proprio quest'ultima che garantisce lo strippaggio di circa il 95% dell'anidride carbonica alimentata. Parte della CO<sub>2</sub> restante nel metanolo, estratto dal fondo della terza colonna (S120) è separata nella C6 posta in serie. Il numero di piatti teorici equivalenti di quest'ultima colonna, a riempimento, non è stato fornito. Tutti gli altri dati concernenti C3 e C6 sono presentati in Tabella 3.18 e 3.19.

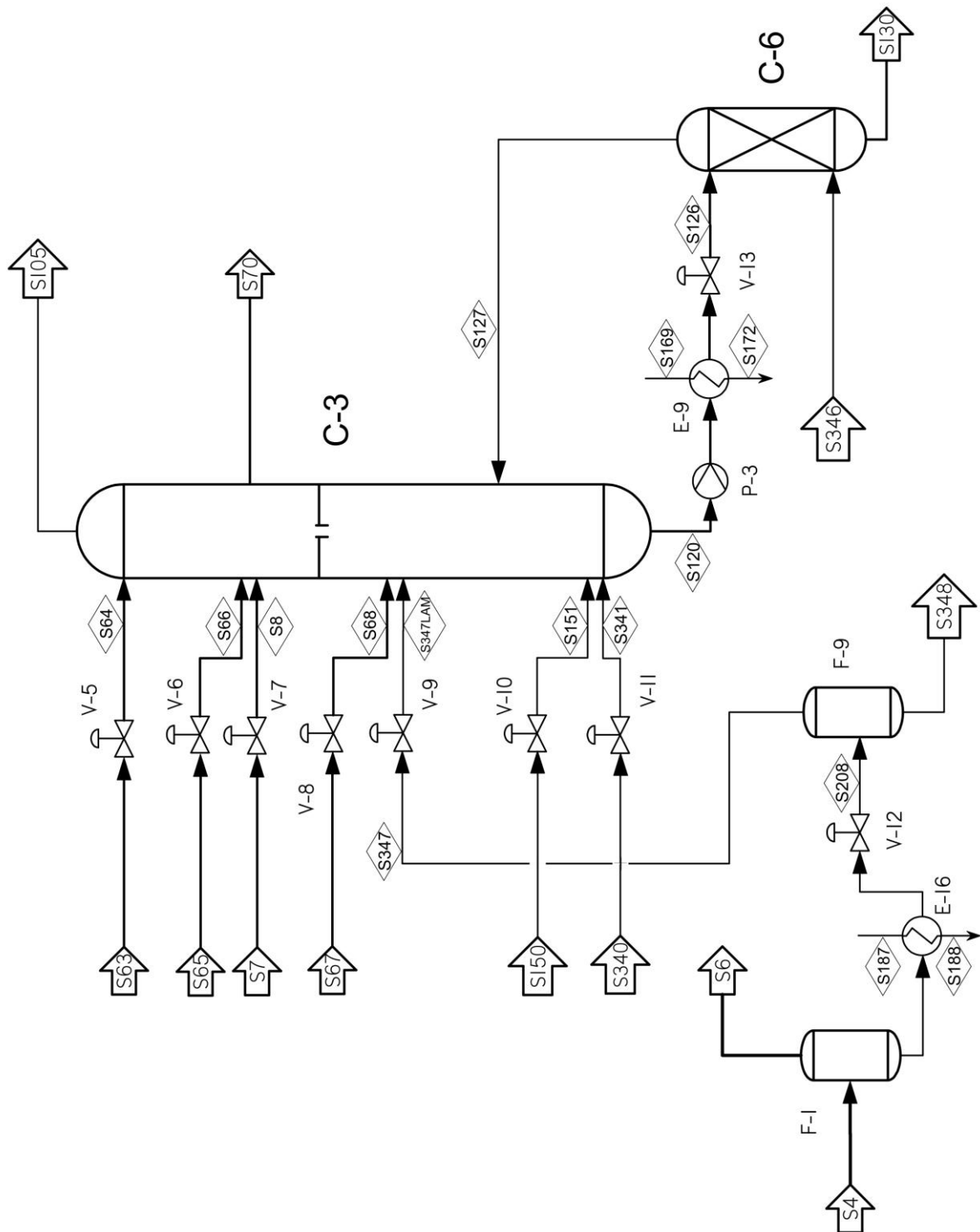
**Tabella 3.18.** Caratteristiche della C3 e della C6: numero di piatti totali reali, efficienza totale, pressione in testa e perdite di carico lungo tutta la colonna [25] e [69].

SPERIMENTALE	C3	C6
NP <sub>reali</sub>	75	?
Efficienza totale	33%	?
Pressione in testa [MPa]	0.18	0.24
ΔP <sub>car</sub> [MPa]	0.06	0.00

**Tabella 3.19.** Ingressi e uscite delle colonna 3 e 6, con relative portate e piatti di alimentazione/estrazione [25].

COLONNA	SPERIMENTALE	Stream	Portata [kmol/h]	NP <sub>reali</sub>
C3	IN	8	2639.93	47
		64	4842.37	1
		66	7938.62	47
		68	13162.81	55
		127	404.20	66
		151	9.77	75
		341	578.93	75
		347LAM	6.73	55
	OUT	70	14399.94	54
		105	2847.57	1
120		12329.14	75	
C6	IN	126	12329.14	primo
		346	123.31	ultimo
	OUT	127	404.20	primo
		130	12048.25	ultimo

Il PFD delle colonne C3 e C6 è schematizzato in Figura 3.14 in cui sono compresi anche i flash F1 e F9 per le ragioni poi descritte.



**Figura 3.14.** PFD delle colonne C3 e C6 comprendendo anche parte di ciò che vi sta a monte.

I dati delle *stream* più importanti in questa sezione sono riportati nelle tabelle 3.20, 3.21, 3.22 e 3.23.

**Tabella 3.20.** *Composizione, portate [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream principali in ingresso [25].*

SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream		Numero della Stream	
	4		7		127	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.536691	5313.86	0.000687	1.81	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.003592	35.56	0.000030	0.08	0.302772	122.38
CO	0.003515	34.80	0.000041	0.11	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000037	0.37	0.000001	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.448701	4442.66	0.289635	764.62	0.549877	222.26
H <sub>2</sub> S	0.001513	14.98	0.002119	5.59	0.034518	13.95
COS	0.000075	0.74	0.000105	0.28	0.001661	0.67
MeOH	0.003146	31.15	0.703794	1857.97	0.110989	44.86
H <sub>2</sub> O	0.002729	27.02	0.003588	9.47	0.000183	0.07
TOT	0.999999	9901.16	1.000000	2639.93	1.000000	404.20
T [°C]	-21.5		-34.4		33.3	
P [MPa]	3.53		1.20		0.24	
FASE	mixed		Liquido		Gas	
ORIGINE	Alimentazione / E1		C1 / F3		C6	
DESTINAZIONE	F1		V7 / C3		C3	

**Tabella 3.21.** *Composizione, portate [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream principali in ingresso[25].*

SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream		Numero della Stream	
	150		340		347	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000001	0.00	0.000000	0.00	0.002192	0.01
N <sub>2</sub>	0.000595	0.01	1.000000	578.93	0.000037	0.00
CO	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000001	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000002	0.00
CO <sub>2</sub>	0.041787	0.41	0.000000	0.00	0.111371	0.75
H <sub>2</sub> S	0.137108	1.34	0.000000	0.00	0.001497	0.01
COS	0.005250	0.05	0.000000	0.00	0.000028	0.00
MeOH	0.815166	7.96	0.000000	0.00	0.459901	3.10
H <sub>2</sub> O	0.000093	0.00	0.000000	0.00	0.424970	2.86
TOT	1.000000	9.77	1.000000	578.93	0.999999	6.73
T [°C]	-33.0		40.0		26.4	
P [MPa]	0.25		0.50		0.60	
FASE	Liquido		Gas		Gas	
ORIGINE	F7 / C4		Azoto		F9	
DESTINAZIONE	V10 / C3		V11 / C3		V9 / C3	



**Tabella 3.22.** Composizione, portate relative [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream principali in uscita alla colonna 3[25].

SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream		Numero della Stream	
	70		105		120	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000000	0.00	0.000639	1.82	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.000271	3.90	0.242742	691.22	0.000514	6.34
CO	0.000000	0.00	0.000039	0.11	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00	0.000001	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.163887	2359.96	0.756474	2154.11	0.019200	236.72
H <sub>2</sub> S	0.002065	29.74	0.000000	0.00	0.002434	30.01
COS	0.000107	1.54	0.000001	0.00	0.000118	1.45
MeOH	0.829479	11944.45	0.000104	0.30	0.972833	11994.19
H <sub>2</sub> O	0.004192	60.36	0.000000	0.00	0.004901	60.43
TOT	1.000001	14399.94	1.000000	2847.57	1.000000	12329.14
T [°C]	-62.5		-62.7		-42.0	
P [MPa]	0.23		0.18		0.24	
FASE	Liquido		Gas		Liquido	
ORIGINE	C3		C3		C6	
DESTINAZIONE	E6 / F4 / C2		E1 / C7 / Out		E9 / C3	

**Tabella 3.23.** Composizione, portate relative [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream principali in ingresso e uscita alla colonna 6[25].

SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream		Numero della Stream	
	126		130		346	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.000514	6.34	0.000602	7.25	1.000000	123.31
CO	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.019200	236.72	0.001200	14.46	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> S	0.002434	30.01	0.001333	16.06	0.000000	0.00
COS	0.000118	1.45	0.000065	0.78	0.000000	0.00
MeOH	0.972833	11994.19	0.991790	11949.33	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> O	0.004901	60.43	0.005009	60.35	0.000000	0.00
TOT	1.000000	12329.14	0.999999	12048.25	1.000000	123.31
T [°C]	34.3		30.9		39.4	
P [MPa]	0.24		0.24		0.24	
FASE	mixed		Liquido		Gas	
ORIGINE	C3 / E9		C6		Azoto	
DESTINAZIONE	C6		E10/ C4		C6	

Si noti per esempio come non sono presenti le caratteristiche delle S64, S66 e S68 perché direttamente ottenibili dalle S63, S65 e S67 considerando che sono separate solo da una valvola (V5, V6 e V8 rispettivamente).

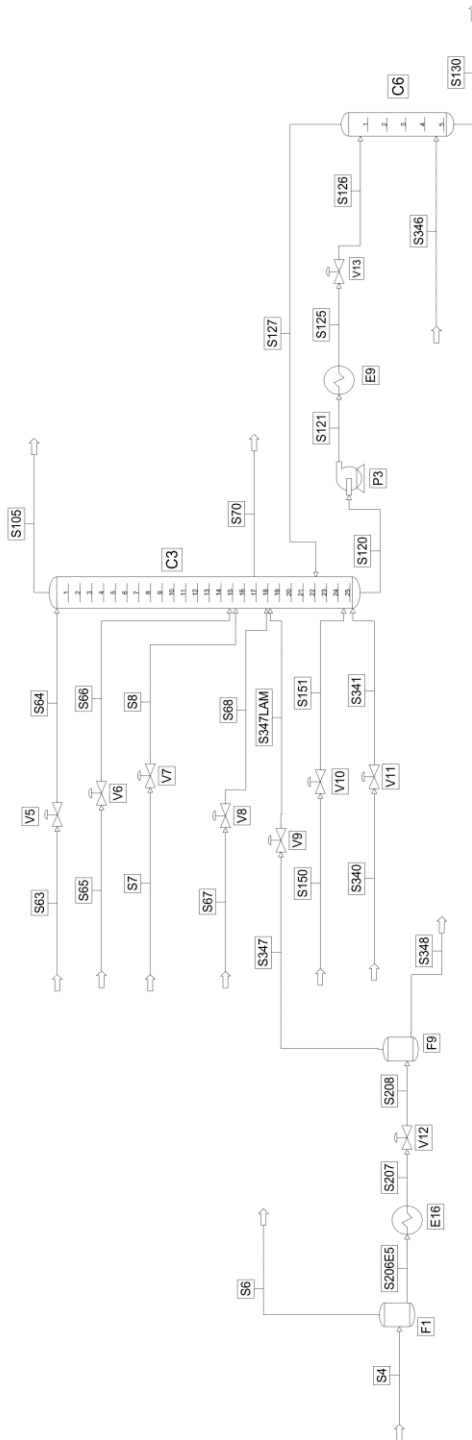
Il *flash* F9 è utile per inviare la minor quantità possibile di CO<sub>2</sub> possibile in C5 che poi diminuirebbe inevitabilmente la purezza dell'H<sub>2</sub>S prodotto. Si è costretti a inserirlo nella simulazione siccome i valori delle *stream* uscenti a questo (in [25]) sono chiaramente errati avendo queste la stessa composizione in entrambe le fasi. Per ragioni analoghe a quelle descritte in precedenza si è compreso anche parte di ciò che c'è a monte della C3 e di F9. Sono riassunte in Tabella 3.24 tutte le specifiche assegnate alle *unit* simulate.

**Tabella 3.24.** Specifiche assegnate alle unità simulate.

UNIT	SPECIFICA
E9	$T_{\text{out}} = 35.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$
	$\Delta P_{\text{car}} = 0.40 \text{ MPa}$
E16	$T_{\text{out}} = 34.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$
	$\Delta P_{\text{car}} = 0.12 \text{ MPa}$
F1	$P = 3.53 \text{ MPa}$
	$T = -21.5^{\circ}\text{C}$
F9	$P = 0.60 \text{ MPa}$
	$T = 26.4^{\circ}\text{C}$
P2	$P_{\text{out}} = 1.25 \text{ MPa}$
V5	$P_{\text{out}} = 0.18 \text{ MPa}$
V6	$P_{\text{out}} = 0.22 \text{ MPa}$
V7	$P_{\text{out}} = 0.22 \text{ MPa}$
V8	$P_{\text{out}} = 0.23 \text{ MPa}$
V9	$P_{\text{out}} = 0.23 \text{ MPa}$
V10	$P_{\text{out}} = 0.24 \text{ MPa}$
V11	$P_{\text{out}} = 0.24 \text{ MPa}$
V12	$P_{\text{out}} = 0.60 \text{ MPa}$
V13	$P_{\text{out}} = 0.24 \text{ MPa}$

Nella simulazione della colonna C3 si è riscontrata l'impossibilità di estrarre la portata laterale S70 definita in [25]: si è risolto il problema riducendola (del 3.5% circa) a 13900kmol/h. Per quanto concerne la simulazione della C6, di cui non era noto il numero di piatti teorici equivalenti, questo è stato ottenuto dopo una serie di prove sulla singola colonna. I risultati parziali sono stati confrontati con quelli in [25]. Il numero di piatti che assicurava la maggiore accuratezza è 5: dato ragionevole in considerazione anche della dimensione reale della colonna (circa 5 metri).

Lo schema relativo alle C3 e C6 simulate è riportato in Figura 3.15.



**Figura 3.15.** Colonna C3 e C6 simulate in PRO/II comprendendo anche parte di ciò che vi sta a monte.

Tutti i dati implementati nel simulatore sono riassunti in Tabella 3.25 e Tabella 3.26.

**Tabella 3.25.** Caratteristiche simulate della C3 e della C6: numero di piatti totali reali, efficienza totale, pressione in testa e perdite di carico lungo tutta la colonna.

SIMULAZIONE	C3	C6
NP <sub>simulati</sub>	25	5
Efficienza totale	33%	-
Pressione in testa [MPa]	0.18	0.24
$\Delta P_{car}$ [MPa]	0.06	0.00

**Tabella 3.26.** Ingressi e uscite delle colonna 3 e 6 simulate, con relative portate e piatti di alimentazione/estrazione.

COLONNA	SIMULAZIONE	Stream	Portata [kmol/h]	NP <sub>reali</sub>
C3	IN	8	2639.93	15
		64	4842.37	1
		66	7938.62	15
		68	13162.81	18
		127	404.20	22
		151	9.77	25
		341	578.93	25
		347	6.73	18
	OUT	70	<b>13900.00</b>	17
		105	2847.57	1
120		12329.14	25	
C6	IN	126	12329.14	1
		346	123.31	5
	OUT	127	404.20	1
		130	12048.25	5

I risultati della simulazione di F9 (vedi Tabella 3.25) confermano che la composizione della S208 è diversa da quella delle S347 e S348 (le uscite) al contrario da quanto riferito in [25]. Purtroppo i dati sperimentali sono affetti anche da un errore non trascurabile nei bilanci di materia della C3: i confronti tra questi valori e quelli simulati vanno quindi valutati con molta cautela. La differenza maggiore si riscontra nella quantità di anidride carbonica che esce dalla testa della terza colonna piuttosto che lateralmente. I risultati della simulazione sono comunque accurati:

- la purezza della CO<sub>2</sub> non aumenta tanto da poterne variare l'utilizzo;
- la S130 (inviata in C4) è pressoché identica a quella sperimentale ( $\Delta x_{i,max} = 139\text{ppm}$ );
- i profili di composizione lungo la colonna non variano.

Il modello risulta essere valido anche in queste circostanze.

**Tabella 3.27.** Risultati della simulazione: uscite dal flash 9, con relative portate [kmol/h] e composizioni molari.

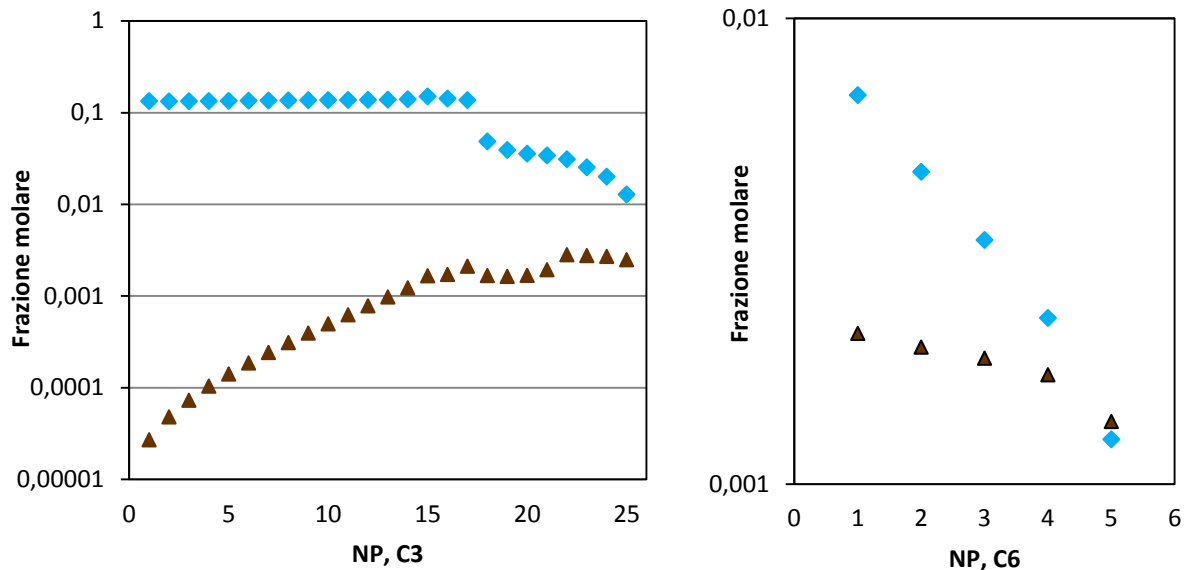
SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream		Numero della Stream	
	208		347		348	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.004738	0.32	0.029144	0.32	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.000148	0.01	0.000911	0.01	0.000000	0.00
CO	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.166568	11.25	0.929872	10.21	0.018558	1.05
H <sub>2</sub> S	0.005182	0.35	0.016393	0.18	0.003181	0.18
COS	0.000296	0.02	0.000911	0.01	0.000177	0.01
MeOH	0.430412	29.07	0.019126	0.21	0.510074	28.86
H <sub>2</sub> O	0.392656	26.52	0.003643	0.04	0.468010	26.48
TOT	1.000000	67.54	1.000000	10.98	1.000000	56.58

**Tabella 3.28.** Risultati della simulazione: uscite dalle colonne 3 e 6, con relative portate [kmol/h] e composizioni molari. Confronti ottenuti come differenza fra i valori calcolati e quelli sperimentali.

	Numero della Stream		Numero della Stream		Numero della Stream	
	70		105		130	
SIMULAZIONE	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000000	0.00	0.000643	2.13	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.000262	3.64	0.209106	693.13	0.000463	5.60
CO	0.000000	0.00	0.000033	0.11	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.137042	1904.89	0.790034	2618.75	0.001249	15.10
H <sub>2</sub> S	0.002114	29.38	0.000036	0.12	0.001363	16.48
COS	0.000119	1.66	0.000024	0.08	0.000050	0.60
MeOH	0.856137	11900.30	0.000124	0.41	0.991862	11993.58
H <sub>2</sub> O	0.004326	60.13	0.000000	0.00	0.005013	60.62
TOT	1.000000	13900.00	1.000000	3314.73	1.000000	12091.98
CONFRONTI	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000000	0.00	0.000004	0.31	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	-0.000009	-0.26	-0.033636	1.91	-0.000139	-1.65
CO	0.000000	0.00	-0.000006	0.00	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00	-0.000001	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	-0.026845	-455.07	<b>0.033560</b>	<b>464.64</b>	0.000049	0.64
H <sub>2</sub> S	0.000049	-0.36	0.000036	0.12	0.000030	0.42
COS	0.000012	0.12	0.000023	0.08	-0.000015	-0.18
MeOH	0.026658	-44.15	0.000020	0.11	0.000072	44.25
H <sub>2</sub> O	0.000134	-0.23	0.000000	0.00	0.000004	0.27
TOT	-0.000001	-499.94	0.000000	467.16	0.000001	43.73

### 3.4.1 Studio di sensitività delle C3-C6

Lo studio di sensitività per le colonne C3 e C6 ha come variabili chiave le portate di azoto inviate nelle due colonne di cui sono riportati in Figura 3.16 i profili di composizione (nella fase liquida) dei due componenti chiave ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ ) nel caso base.



**Figura 3.16.** Andamento della frazione molare in fase liquida di  $\text{H}_2\text{S}$  (◆) e di  $\text{CO}_2$  (▲) nelle colonne C3 e C6 nel caso base.

Dalla figura è evidente come tali colonne siano finalizzate a ridurre al minimo la concentrazione di anidride carbonica nel fondo della C6 sfruttandone la differente solubilità rispetto all' $\text{H}_2\text{S}$ .

L'effetto delle due variabili ( $Q_{S340}$  e  $Q_{S346}$ ) è rilevato sulla composizione e portata sia di acido solfidrico che di anidride carbonica; rispettivamente nelle *stream* uscenti dalla testa della C3 (S105) e dal fondo della C6 (S130). La variazione delle portate di  $\text{N}_2$  rispetto al caso base è valutata sia in base percentuale/relativo (3.4) che ponderale/assoluto (3.5):

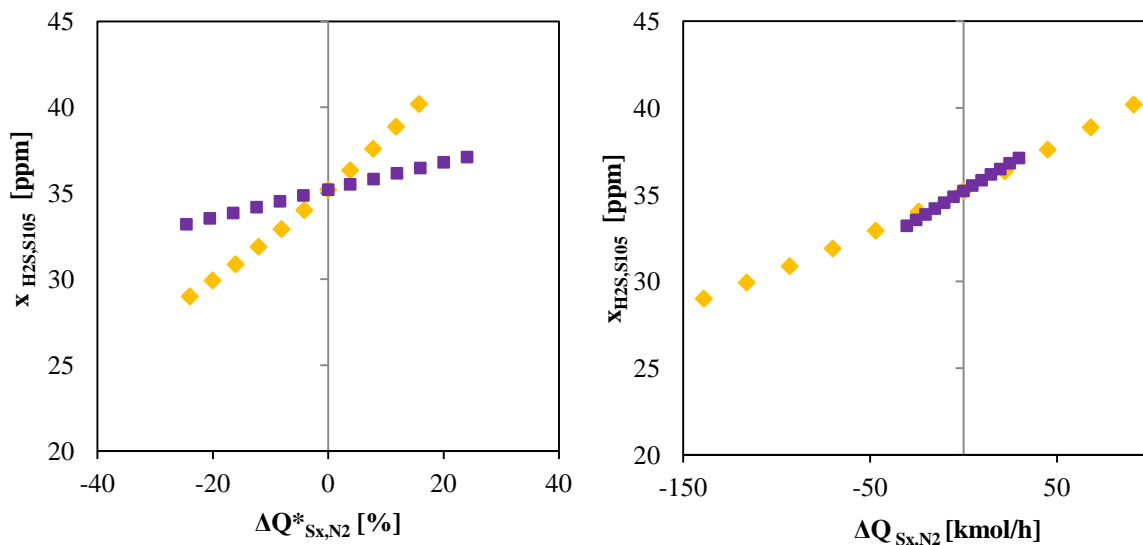
$$\Delta Q_{Sx,N2}^* = (Q_{Sx,sim} - Q_{Sx,cb}) / Q_{Sx,cb} ; \quad (3.4)$$

$$\Delta Q_{Sx,N2} = (Q_{Sx,sim} - Q_{Sx,cb}) . \quad (3.5)$$

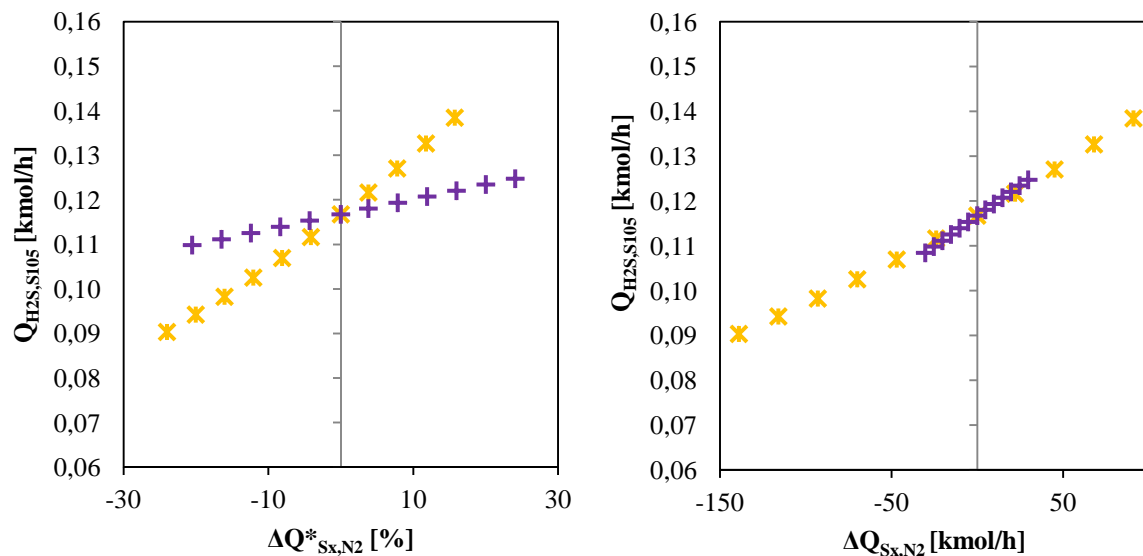
Per  $Q_{Sx,sim}$  si intende la portata simulata di azoto nella *stream* x (S340 o S346), mentre il pedice cb sta per quella nel caso base [25].

$\Delta Q_{Sx,N2}^*$  ha interesse dal punto di vista del controllo: in questo modo si riesce a valutare come cambiamenti, anche piccoli, nella posizione dello stelo della valvola condizionino le prestazioni delle colonne. Le considerazioni in base ponderale hanno maggiore importanza dal punto di vista della gestione del processo.

Nelle Figure 3.17, 3.18, 3.19 e 3.20 sono descritti gli andamenti della frazione molare e delle portate di H<sub>2</sub>S, in S105 e S130, in funzione delle portate di azoto alimentate.

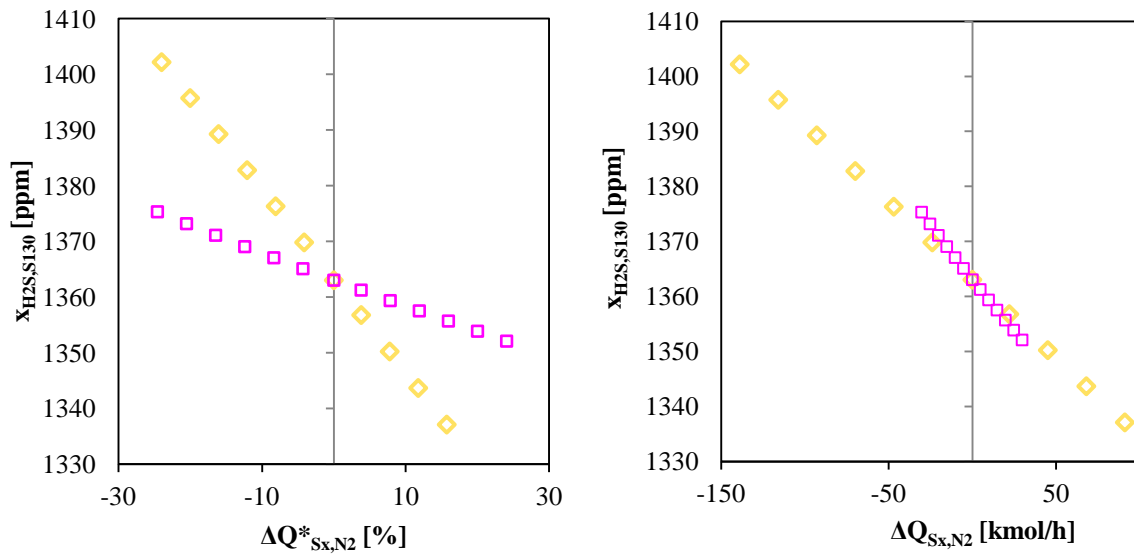


**Figura 3.17.** Andamento della frazione di H<sub>2</sub>S in S105 ( $x_{H_2S,S105}$ ) in funzione delle portate di azoto: S340 (♦) e S346 (■). Confronti su base percentuale ( $\Delta Q^*_{N_2}$ ), a sinistra, e ponderale ( $\Delta Q_{N_2}$ ), a destra, rispetto al caso base.

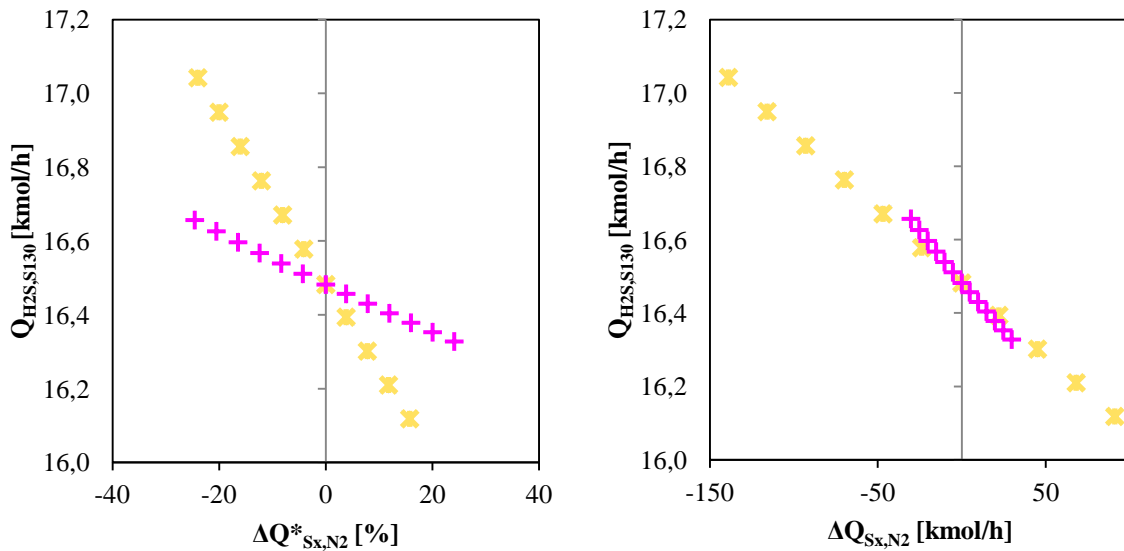


**Figura 3.18.** Andamento della portata di H<sub>2</sub>S in S105 ( $Q_{H_2S,S105}$ ) in funzione di quelle di azoto: S340 (\*) e S346 (+). Confronti su base percentuale ( $\Delta Q^*_{N_2}$ ), a sinistra, e ponderale ( $\Delta Q_{N_2}$ ), a destra, rispetto al caso base.

Come era ovvio attendersi ad un aumento della portata di azoto (qualsiasi sia la colonna in cui è inviato) aumenta la portata di acido solfidrico strappato. L'effetto della S340 (quella inviata alla C3) è percentualmente maggiore sia sulla portata che sulla composizione della S105. Su base assoluta, invece, sembra che la S346 abbia maggior peso rispetto la S340.



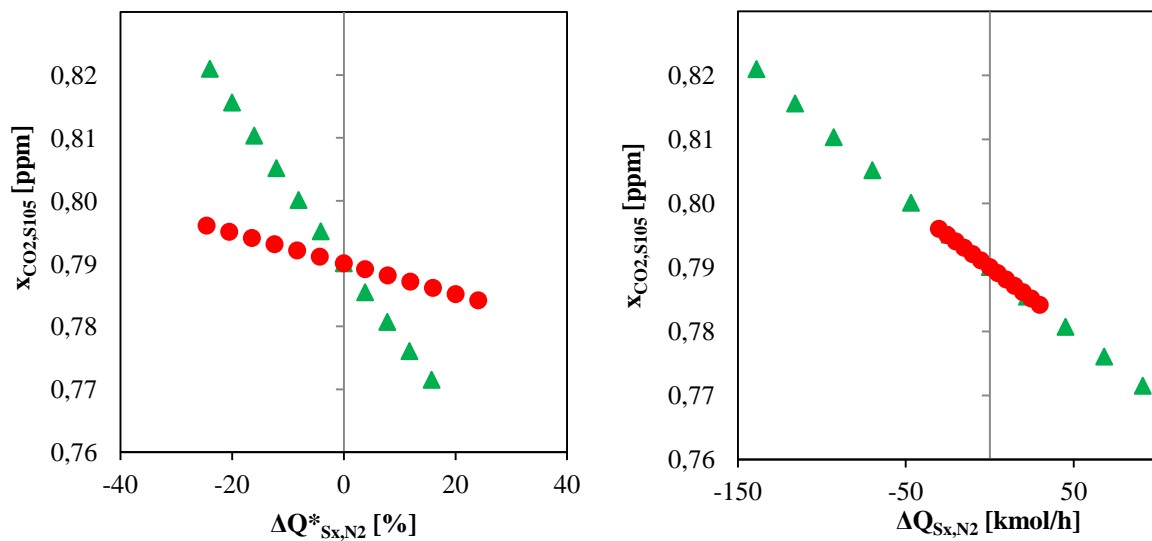
**Figura 3.19.** Andamento della frazione di  $H_2S$  in  $S130$  ( $x_{H_2S,S130}$ ) in funzione delle portate di azoto:  $S340$  ( $\diamond$ ) e  $S346$  ( $\square$ ). Confronti su base percentuale ( $\Delta Q^*_{N_2}$ ), a sinistra, e ponderale ( $\Delta Q_{N_2}$ ), a destra, rispetto al caso base.



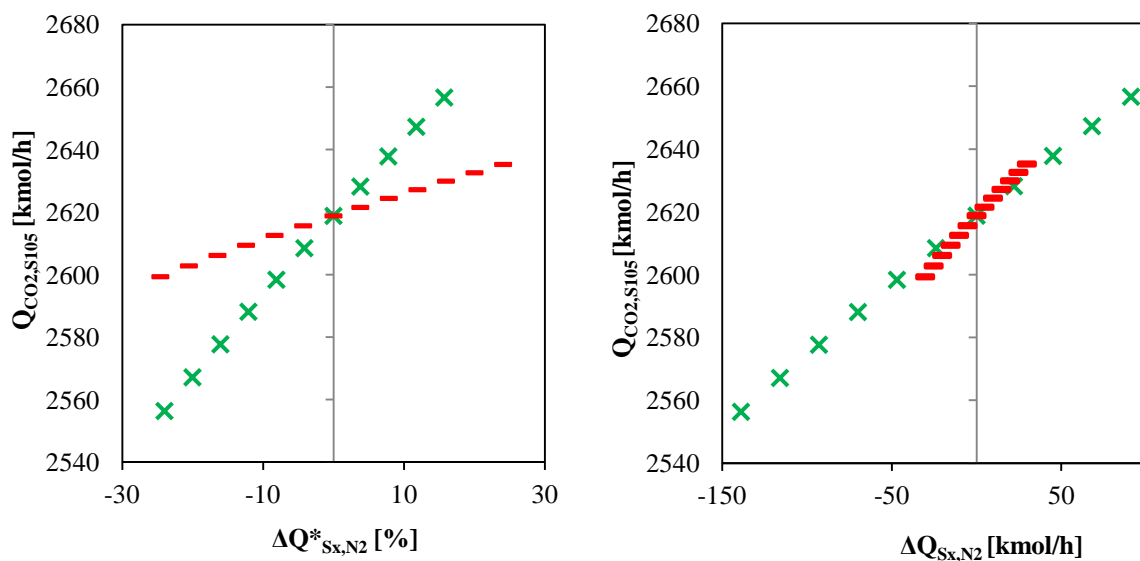
**Figura 3.20.** Andamento della portata di  $H_2S$  in  $S105$  ( $Q_{H_2S,S105}$ ) in funzione di quelle di azoto:  $S340$  ( $*$ ) e  $S346$  ( $+$ ). Confronti su base percentuale ( $\Delta Q^*_{N_2}$ ), a sinistra, e ponderale ( $\Delta Q_{N_2}$ ), a destra, rispetto al caso base.

Sono riportati in Figura 3.21 gli effetti della variazione delle portate di azoto sulla frazione molare di  $CO_2$  della *stream* uscente dalla C3. Il risultato sembra essere opposto a quello che ci si potrebbe attendere: la percentuale di  $CO_2$  diminuisce. Questo però non implica, come è chiaro dalla Figura 3.22, che all'aumentare dell'azoto alimentato diminuisca la portata di anidride carbonica strippata. Solo che la portata maggiormente separata (compreso l'ulteriore azoto) ha una composizione inferiore a quella nel caso base.



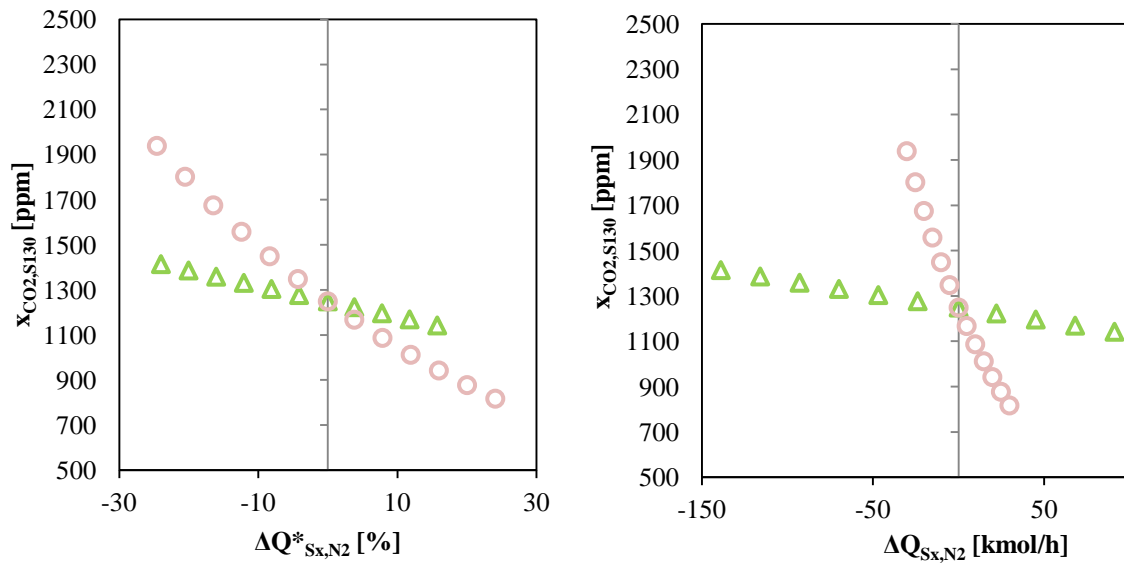


**Figura 3.21.** Andamento della frazione di  $CO_2$  in S105 ( $x_{CO_2,S105}$ ) in funzione delle portate di azoto: S340 ( $\blacktriangle$ ) e S346 ( $\bullet$ ). Confronti su base percentuale ( $\Delta Q^*_{N_2}$ ), a sinistra, e ponderale ( $\Delta Q_{N_2}$ ), a destra, rispetto al caso base.

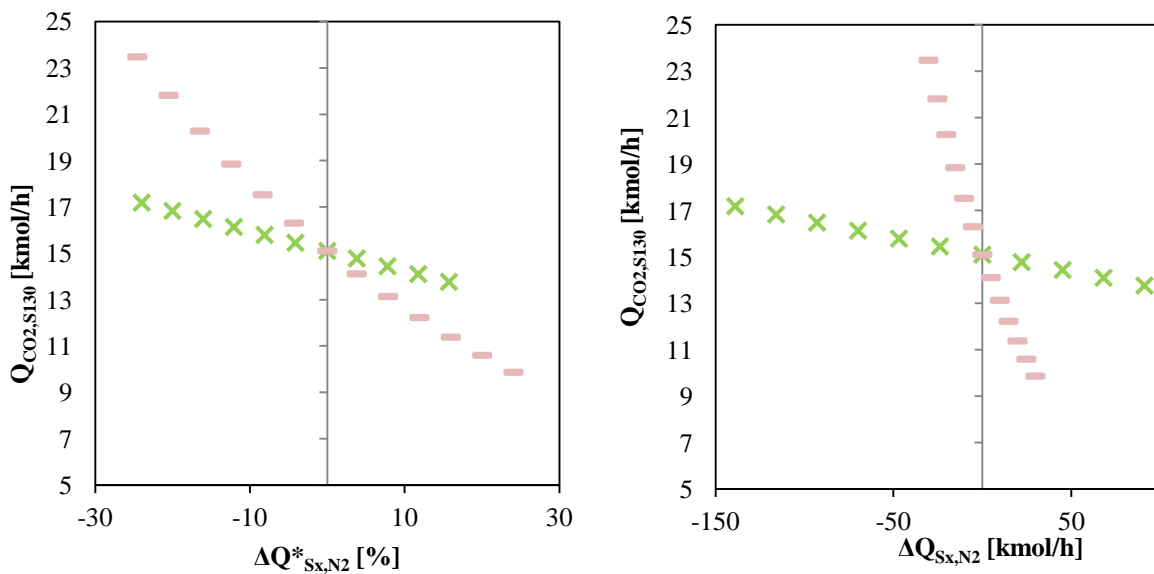


**Figura 3.22.** Andamento della portata di  $CO_2$  in S105 ( $Q_{CO_2,S105}$ ) in funzione di quelle di azoto: S340 ( $\times$ ) e S346 (-). Confronti su base percentuale ( $\Delta Q^*_{N_2}$ ), a sinistra, e ponderale ( $\Delta Q_{N_2}$ ), a destra, rispetto al caso base.

In Figura 3.23 e 3.24 sono graficati gli andamenti della composizione e della portata sulla S130 uscente dal fondo della C6 in funzione delle portate di azoto alimentate. Si riscontra, in entrambi i casi, come ponderalmente abbia un maggior effetto la portata di  $N_2$  inviato alla C6 che difatti esegue lo stripping in 2 piatti ideali in più rispetto alla S340.



**Figura 3.23.** Andamento della frazione di  $CO_2$  in S130 ( $x_{CO_2,S130}$ ) in funzione delle portate di azoto: S340 ( $\Delta$ ) e S346 ( $\circ$ ). Confronti su base percentuale ( $\Delta Q^*_{N_2}$ ), a sinistra, e ponderale ( $\Delta Q_{N_2}$ ), a destra, rispetto al caso base.



**Figura 3.24.** Andamento della portata di  $CO_2$  in S130 ( $Q_{CO_2,S130}$ ) in funzione di quelle di azoto: S340 ( $\times$ ) e S346 ( $-$ ). Confronti su base percentuale ( $\Delta Q^*_{N_2}$ ), a sinistra, e ponderale ( $\Delta Q_{N_2}$ ), a destra, rispetto al caso base.

Per quanto riguarda l'effetto in base percentuale: la S340 influenza maggiormente la S105, mentre la S346 pesa più sulla S130. Ciò è possibile data la presenza della S70 estratta lateralmente da C3.

Riassumendo, dal punto di vista del controllo la portata S340 è quella da regolare con maggiore precisione; per il processista la variabile più sensibile/importante è invece la S346.

### 3.5 Colonna 4

La quarta colonna ha lo scopo di rimuovere tutto l'H<sub>2</sub>S e il COS, di evitare l'accumulo dei contaminanti nel *loop* del metanolo e quindi di ottenere una *stream* pressoché pura di metanolo da riciclare nell'assorbitore. La separazione è ottenuta mediante rigenerazione termica in due reboiler posti sul fondo della C4.

La C4 è alimentata da tre *stream* che sono riciclate da altrettante colonne. La S133 corrisponde al prodotto di fondo della C6 che è stato riscaldato in un apposito scambiatore di calore rigenerativo in cui passa in controcorrente il residuo della C4. Il riflusso della colonna giunge da un apposito condensatore parziale (HE più separatore liquido-vapore), mentre l'altra alimentazione proviene dalla testa della quinta colonna (S196). Si noti dalla Figura 3.21 come non tutta la portata di liquido che si ottiene da F6 sia inviata in C4, una parte infatti confluisce nella testa della C5.

Tutte le caratteristiche della colonna sono riassunte nelle tabelle 3.29 e 3.30.

**Tabella 3.29.** Caratteristiche della C4: numero di piatti totali reali, efficienza totale, pressione in testa e perdite di carico lungo tutta la colonna[25].

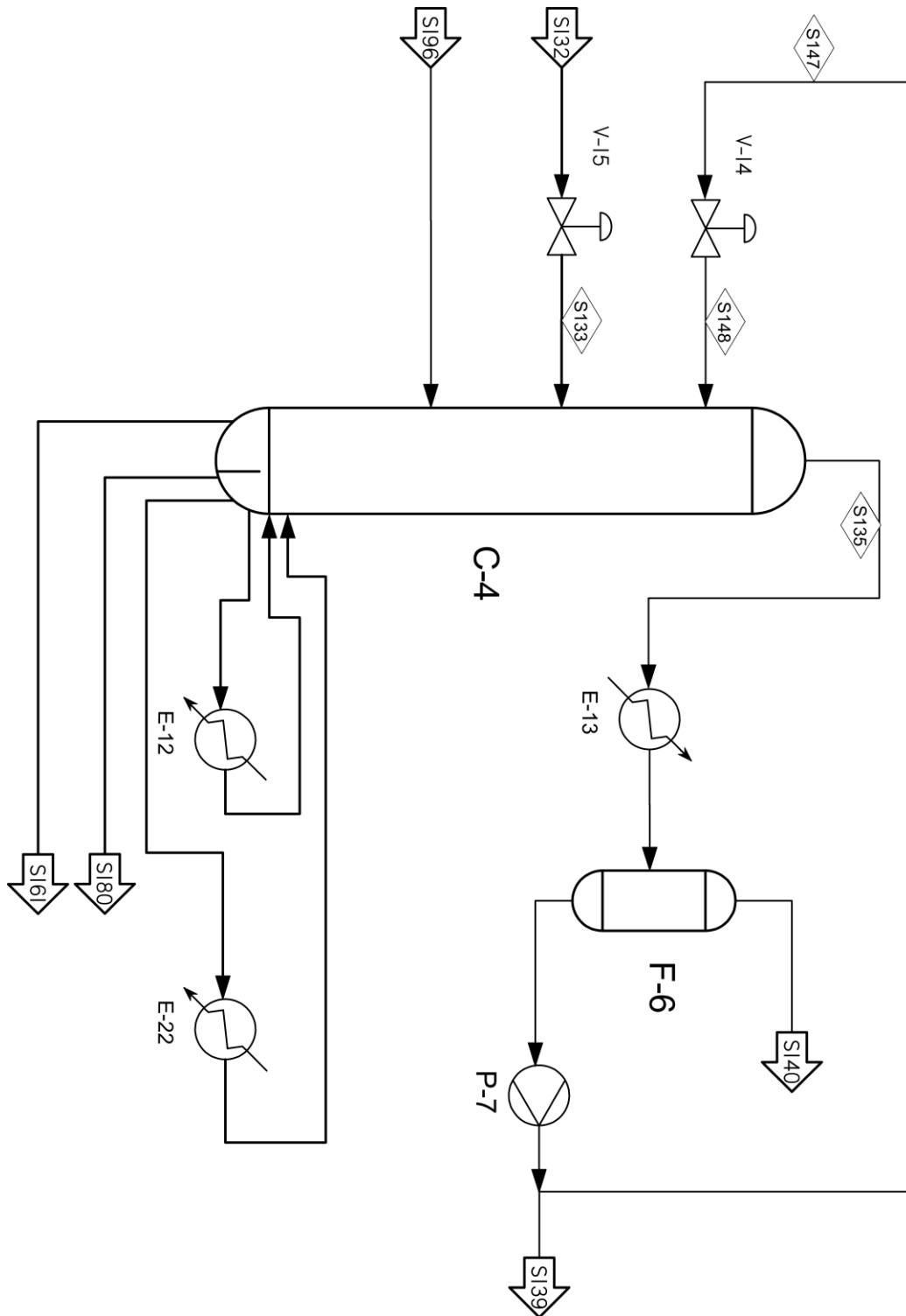
<b>NP<sub>reali</sub></b>	32
<b>Efficienza totale</b>	33%
<b>Pressione in testa [MPa]</b>	0.31
<b>ΔP<sub>car</sub> [MPa]</b>	0.02

**Tabella 3.30.** Ingressi e uscite della colonna 4, con relative portate e piatti di alimentazione/estrazione [25].

SPERIMENTALE	Stream	Portata [kmol/h]	NP <sub>reali</sub>
<b>IN</b>	133	12048.25	4
	148	379.95	1
	196	210.73	32
<b>OUT</b>	135	560.48	1
	161	8500.01	32
	180	3578.43	32

La colonna è rappresentata in [25] con un separatore verticale posto sul fondo della stessa per estrarre le S161 e S180, che hanno composizioni leggermente differenti (vedi Tabella 3.29). Vi sono però alcune incongruenze sugli schemi a disposizione per quanto riguarda questa sezione: il *network* di tubazioni che collega le *stream* uscenti dal fondo della C4 non coincide. Inoltre, come detto, sono presenti 2 reboiler differenti: uno a termosifone e uno *kettle*. Non essendo però forniti i *duty* relativi a questi due scambiatori di calore si è deciso di simularli come un unico reboiler del tipo *kettle*.

Una rappresentazione della C4 è proposta in Figura 3.25 in cui il *network* al fondo della stessa è molto semplificato rispetto a quello del P&I in [25].



**Figura 3.25.** Colonna C4 reale semplificata.

Le caratteristiche delle *stream* entranti e uscenti dalla C4 sono espote in Tabella 3.31 e 3.32.

**Tabella 3.31.** *Composizione, portate relative [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream in ingresso alla C4 [25].*

SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream		Numero della Stream	
	132		148		196	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000000	0.00	0.000001	0.00	0.000654	0.14
N <sub>2</sub>	0.000602	7.25	0.000189	0.07	0.000125	0.03
CO	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000001	0.00
CO <sub>2</sub>	0.001200	14.46	0.006636	2.52	0.037591	7.92
H <sub>2</sub> S	0.001333	16.06	0.014020	5.33	0.008872	1.87
COS	0.000065	0.78	0.000636	0.24	0.000391	0.08
MeOH	0.991790	11949.33	0.978205	371.67	0.951918	200.60
H <sub>2</sub> O	0.005009	60.35	0.000313	0.12	0.000450	0.09
TOT	0.999999	12048.25	1.000000	379.95	1.000002	210.73
T [°C]	85.0		43.3		95.5	
P [MPa]	0.75		0.31		0.32	
FASE	Liquido		Liquido		Gas	
ORIGINE	C6 / E10		C6 / F6		C5	
DESTINAZIONE	C4		C4		C4	

**Tabella 3.32.** *Composizione, portate relative [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream principali in uscita alla C4 e F6 [25].*

SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream		Numero della Stream	
	140		161		180	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.002553	0.14	0.000000	0.00	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.134609	7.25	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CO	0.000001	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000002	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.399680	21.54	0.000000	0.00	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> S	0.299685	16.15	0.000001	0.01	0.000000	0.00
COS	0.014586	0.79	0.000000	0.00	0.000000	0.00
MeOH	0.148867	8.02	0.995155	8458.83	0.994624	3559.19
H <sub>2</sub> O	0.000017	0.00	0.004844	41.17	0.005375	19.23
TOT	1.000000	53.89	1.000000	8500.01	0.999999	3578.43
T [°C]	43.0		97.9		98.0	
P [MPa]	0.28		0.33		0.33	
FASE	Gas		Liquido		Liquido	
ORIGINE	C4 / F6		C4		C4	
DESTINAZIONE	F7 / C8 / out		E10 / C1		P6 / C1 e C5	

La quarta colonna è stata così simulata semplificando, come anticipato, i due *reboiler* in parallelo e non considerando la presenza del separatore verticale.

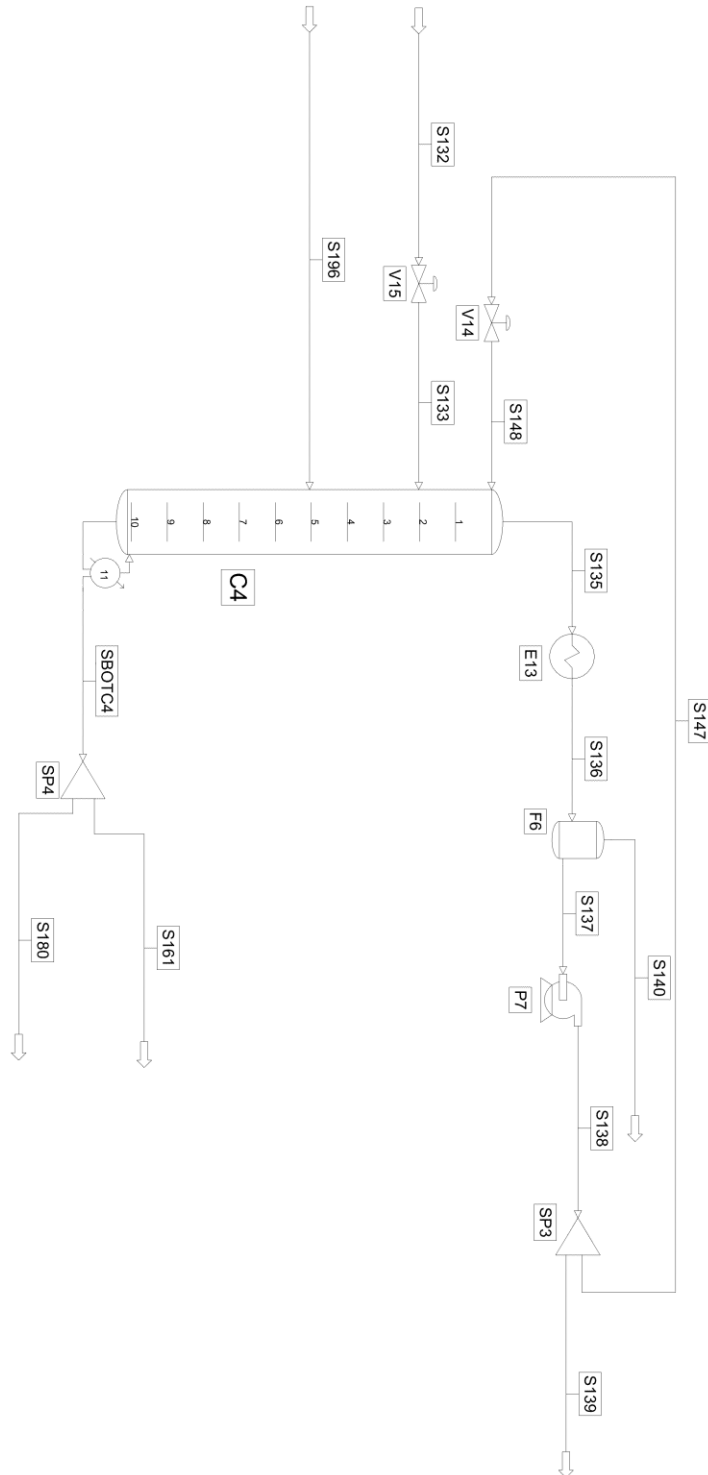


Figura 3.26. Colonna C4 simulata in PRO/II .

La specifica assegnata alla C4 è che la portata di fondo sia 12078.44kmol/h; le altre caratteristiche delle *unit* nella simulazione sono riassunte nelle tabelle 3.33 e 3.34.

**Tabella 3.33.** *Ingressi e uscite della colonna 4 simulata; relative portate e piatti di alimentazione/estrazione.*

SPERIMENTALE	Stream	NP <sub>reali</sub>
IN	133	3
	148	1
	196	6
OUT	135	1
	161	11
	180	11

**Tabella 3.34.** *Specifiche assegnate alle unità simulate nello schema della C4.*

UNIT	SPECIFICA
E13	T <sub>out</sub> = 43.0 °C
	ΔP <sub>car</sub> = 0.03 MPa
F6	P = 0.28 MPa
	T = 43.0 °C
P7	P <sub>out</sub> = 0.75 MPa
SP3	Q <sub>S147</sub> = 379.95 kmol/h
SP4	Q <sub>S161</sub> = 8500.01 kmol/h
V14	P <sub>out</sub> = 0.31 MPa
V15	P <sub>out</sub> = 0.31 MPa

La simulazione descrive molto bene la separazione che avviene in C4: l'errore massimo sulla composizione è di circa 1000ppm e quello sulla portata di 1,35kmol/h.

**Tabella 3.35.** *Risultati della simulazione di C4: stream 139 e 140.*

SIMULAZIONE	Numero della Stream		Numero della Stream	
	139		140	
	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000000	0.00	0.002601	0.14
N <sub>2</sub>	0.000079	0.01	0.135080	7.27
CO	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.006370	0.81	0.400595	21.56
H <sub>2</sub> S	0.014314	1.82	0.299145	16.10
COS	0.000472	0.06	0.014864	0.80
MeOH	0.978057	124.36	0.147715	7.95
H <sub>2</sub> O	0.000708	0.09	0.000000	0.00
TOT	1.000000	127.15	1.000000	53.82

**Tabella 3.36.** Confronti ottenuti come differenza fra i risultati della simulazione di C4 e i valori sperimentali in [25]: stream 139 e 140.

	Numero della Stream		Numero della Stream	
	139		140	
CONFRONTI	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	-0.000001	0.00	0.000048	0.00
N <sub>2</sub>	-0.000110	-0.01	0.000471	0.02
CO	0.000000	0.00	-0.000001	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00	-0.000002	0.00
CO <sub>2</sub>	-0.000266	-0.03	0.000915	0.02
H <sub>2</sub> S	0.000294	0.04	-0.000540	-0.05
COS	-0.000164	-0.02	0.000278	0.01
MeOH	-0.000148	0.47	<b>-0.001152</b>	-0.07
H <sub>2</sub> O	0.000395	0.05	-0.000017	0.00
TOT	0.000000	0.50	0.000000	-0.07

**Tabella 3.37.** Risultati della simulazione: uscite dalla colonna 4, con relative portate [kmol/h] e composizioni molari. Confronti ottenuti come differenza fra i valori calcolati e quelli sperimentali.

	Numero della Stream		Numero della Stream	
	161		180	
SIMULAZIONE	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CO	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> S	0.000001	0.01	0.000000	0.00
COS	0.000000	0.00	0.000000	0.00
MeOH	0.995002	8457.52	0.995003	3560.12
H <sub>2</sub> O	0.004996	42.47	0.004997	17.88
TOT	1.000000	8500.00	1.000000	3578.00
CONFRONTI	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CO	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> S	0.000000	0.00	0.000000	0.00
COS	0.000000	0.00	0.000000	0.00
MeOH	-0.000153	-1.31	0.000379	0.93
H <sub>2</sub> O	0.000152	1.30	-0.000378	<b>-1.35</b>
TOT	0.000000	-0.01	0.000001	-0.43



### 3.6 Colonna 5

La quinta colonna deve evitare l'accumulo di acqua all'interno del *loop* principale di MeOH. Nel riferimento [25] sono presenti le seguenti incongruenze:

- secondo il P&ID, una *stream* che colletta tutti gli sfiati dell'impianto è inviata (insieme a quella proveniente da F9) in colonna, ma non ne sono riportati i dati;
- alla C5 giunge la S348 da F9, la cui composizione (e portata) è già stata considerata errata (vedi §3.4) ;
- i bilanci di materia della singola colonna non sono rispettati (come se si considerasse l'ingresso degli sfiati);
- nei bilanci di materia dell'intero *flowsheet* non è valutata la presenza degli sfiati.

Si riportano in Tabella 3.38 e 3.39 le caratteristiche direttamente reperibili in [25].

**Tabella 3.38.** Caratteristiche della C5: numero di piatti totali reali, efficienza totale, pressione in testa e perdite di carico lungo tutta la colonna [25] e [67].

<b>NP<sub>reali</sub></b>	54
<b>NP<sub>simulati</sub></b>	18
<b>Efficienza totale</b>	33%
<b>Pressione in testa [MPa]</b>	0.32
<b><math>\Delta P_{car}</math> [MPa]</b>	0.03

**Tabella 3.39.** Ingressi e uscite della colonna 5, con relative portate e piatti di alimentazione/estrazione [25].

SPERIMENTALE	<i>Stream</i>	Portata [kmol/h]	NP <sub>reali</sub>
<b>IN</b>	139	126.65	1
	189	48.08	3
	219	124.05	20
	348	56.03	45
	SFIATI	?	45
<b>OUT</b>	195	210.73	1
	225	150.80	54

Le *stream* che giungono in colonna provengono rispettivamente dalla C4 (dalla testa la S139, dal *bottom* la S189), dalla C7 (S129, descritta in §3.7) e dal “problematico” F9.

Si è deciso di simulare la singola colonna considerando anche l'apporto degli sfiati provenienti dal resto dell'impianto: le portate dei singoli componenti sono state ottenute per differenza tra quelli in ingresso e quelle uscita. In questo caso (e in tutti i seguenti) si riporta direttamente la figura rappresentante lo schema simulato dato che questo coincide con quello di processo a meno del numero di piatti della colonna (vedi Figura 3.27).

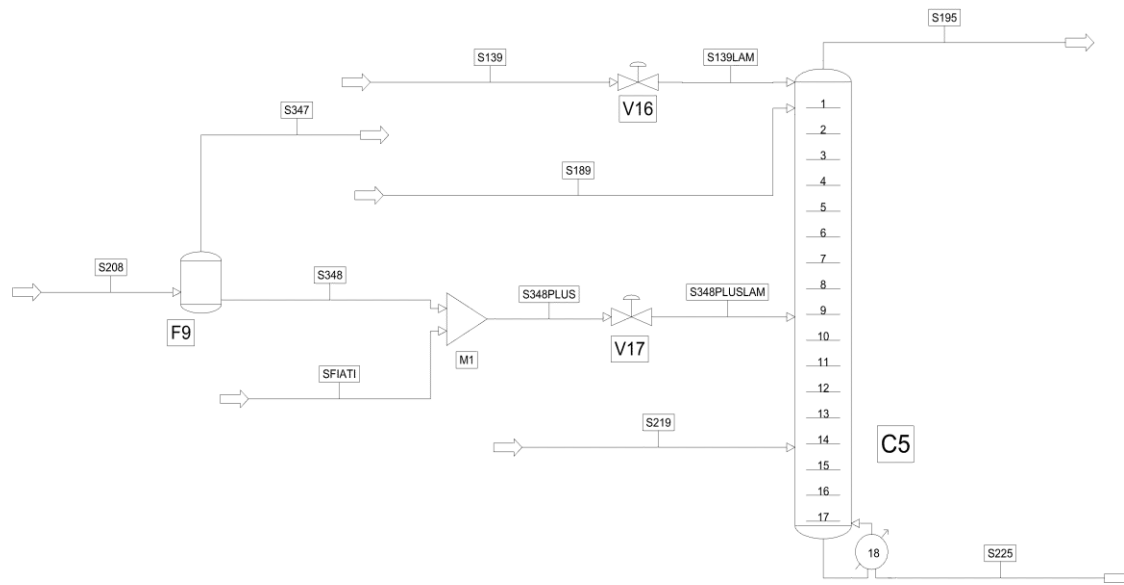


Figura 3.27. Colonna C5 e separatore liquido-vapore F9.

Le caratteristiche di tutte le *stream* principali sono riassunte in Tabella 3.40, 3.41 e 3.42.

Tabella 3.40. Composizione, portate relative [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle *stream* in ingresso alla C5 [25].

SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream	
	139		189	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000001	0.00	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.000189	0.02	0.000000	0.00
CO	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.006636	0.84	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> S	0.014020	1.78	0.000000	0.00
COS	0.000636	0.08	0.000000	0.00
MeOH	0.978205	123.89	0.994624	47.82
H <sub>2</sub> O	0.000313	0.04	0.005375	0.26
TOT	1.000000	126.65	0.999999	48.08
T [°C]	43.3		30.0	
P [MPa]	0.75		0.32	
FASE	Liquido		Liquido	
ORIGINE	C4 / F6		C4 / E16	
DESTINAZIONE	C5		C5	

**Tabella 3.41.** *Composizione, portate relative [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream in ingresso alla C5 [25].*

SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream	
	219		348	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000000	0.00	0.002192	0.12
N <sub>2</sub>	0.000000	0.00	0.000037	0.00
CO	0.000000	0.00	0.000001	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00	0.000002	0.00
CO <sub>2</sub>	0.000741	0.09	0.111371	6.24
H <sub>2</sub> S	0.000000	0.00	0.001497	0.08
COS	0.000000	0.00	0.000028	0.00
MeOH	0.000409	0.05	0.459901	25.77
H <sub>2</sub> O	0.998849	123.91	0.424970	23.81
TOT	0.999999	124.05	0.999999	56.03
T [°C]	124.5		26.4	
P [MPa]	0.35		0.60	
FASE	mixed		Liquido	
ORIGINE	C7 / E19		F1 / E16 / F9	
DESTINAZIONE	C5		C5	

**Tabella 3.42.** *Composizione, portate relative [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream in uscita dalla C5 [25].*

SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream	
	195		225	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000654	0.14	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.000125	0.03	0.000000	0.00
CO	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000001	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.037591	7.92	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> S	0.008872	1.87	0.000000	0.00
COS	0.000391	0.08	0.000000	0.00
MeOH	0.951918	200.60	0.000125	0.02
H <sub>2</sub> O	0.000450	0.09	0.999875	150.78
TOT	1.000002	210.73	1.000000	150.80
T [°C]	95.6		139.1	
P [MPa]	0.32		0.35	
FASE	Gas		Liquido	
ORIGINE	C5		C5	
DESTINAZIONE	C4		E19 / Out	

La *stream* che raccoglie gli sfiati dell'impianto è riportata in Tabella 3.43.

**Tabella 3.43.** *Composizione della stream degli sfiati calcolata per differenza.*

SPERIMENTALE	Numero della Stream	
	SFIATI	
Componenti	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.002972	0.02
N <sub>2</sub>	0.001486	0.01
CO	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.111441	0.75
H <sub>2</sub> S	0.001486	0.01
COS	0.000000	0.00
MeOH	0.459138	3.09
H <sub>2</sub> O	0.423477	2.85
TOT	1.000000	6.73

La colonna simulata ha le alimentazioni ed estrazioni laterali riassunte in Tabella 3.44, mentre in Tabella 3.45 sono proposte tutte le specifiche assegnate alle unità simulate.

**Tabella 3.44.** *Ingressi e uscite della colonna 5, con relative portate e piatti di alimentazione/estrazione [25].*

SPERIMENTALE	Stream	Portata [kmol/h]	NP <sub>reali</sub>
IN	139	126.65	1
	189	48.08	2
	219	124.05	15
	348	56.03	10
	SFIATI	6.73	10
OUT	195	210.73	1
	225	150.80	18

**Tabella 3.45.** *Specifiche assegnate alle unità simulate nello schema della C5.*

UNIT	SPECIFICA
C1	$x_{\text{MeOH.S195}} = 0.9515$
F9	P = 0.60 MPa
	T = 26.4 °C
V16	P <sub>out</sub> = 0.32 MPa
V17	P <sub>out</sub> = 0.34 MPa

Come noto da §3.4, la presenza di F9 nella simulazione cambia la composizione e la portata della S348 rispetto a quella in [25].

Ciò rende non completamente rigoroso il confronto fra i risultati così ottenuti e quelli sperimentali.

Per tale ragione sono quindi riportati i calcoli ottenuti dalla simulazione con la sola C5, trascurando la presenza del separatore liquido-vapore F9 a monte.

**Tabella 3.46.** Risultati della simulazione: uscite dalla colonna 5, con relative portate [kmol/h] e composizioni molari. Confronti ottenuti come differenza fra i valori calcolati e quelli sperimentali.

	Numero della Stream		Numero della Stream	
	195		225	
<b>SIMULAZIONE</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	0.000664	0.14	0.000000	0.00
<b>N<sub>2</sub></b>	0.000190	0.04	0.000000	0.00
<b>CO</b>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.037569	7.92	0.000000	0.00
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0.008871	1.87	0.000000	0.00
<b>COS</b>	0.000379	0.08	0.000000	0.00
<b>MeOH</b>	0.951520	200.59	0.000199	0.03
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.000806	0.17	0.999801	150.70
<b>TOT</b>	1.000000	210.81	1.000000	150.73
<b>CONFRONTI</b>				
	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	0.000010	0.00	0.000000	0.00
<b>N<sub>2</sub></b>	0.000065	0.01	0.000000	0.00
<b>CO</b>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
<b>CH<sub>4</sub></b>	-0.000001	0.00	0.000000	0.00
<b>CO<sub>2</sub></b>	-0.000022	0.00	0.000000	0.00
<b>H<sub>2</sub>S</b>	-0.000001	0.00	0.000000	0.00
<b>COS</b>	-0.000012	0.00	0.000000	0.00
<b>MeOH</b>	<b>-0.000398</b>	-0.01	0.000074	0.01
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.000356	<b>0.08</b>	-0.000074	-0.08
<b>TOT</b>	-0.000002	0.08	0.000000	-0.07

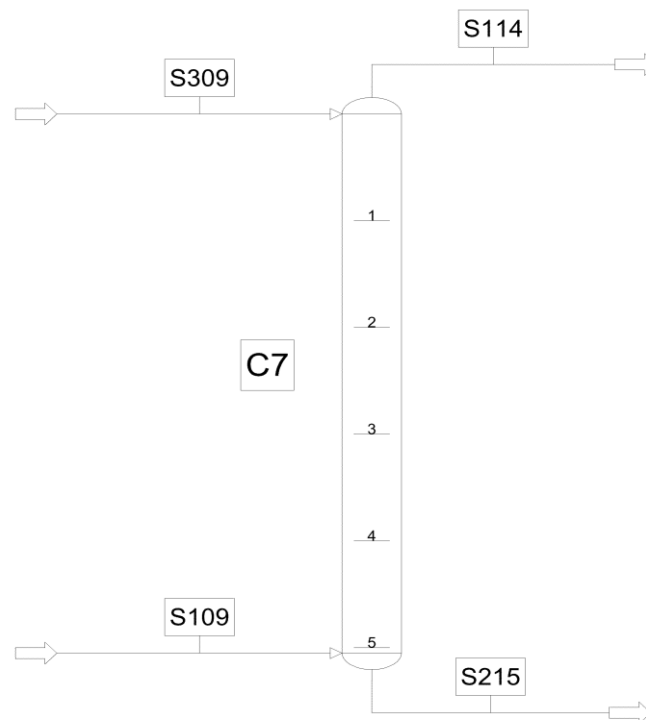
Si riscontra come il modello descriva perfettamente la separazione all'interno della C5.

L'errore massimo sulle composizioni (circa 400ppm) e sulle portate (0,08 kmol/h) sono i minori tra quelli registrati nelle colonne principali.

Si anticipa già in questa fase come durante la simulazione dell'intero *flowsheet* (cap.4 e cap.5) non è stato considerato l'ingresso della *stream* degli sfiati. Questo perché, come detto, tale portata non è considerata nei bilanci globali.

### 3.7 Colonna 7

La C7 è una colonna ausiliaria che ha teoricamente lo scopo di abbattere con acqua (S309) il metanolo trascinato nella S109 proveniente dalla C3 e in uscita dal processo (S114) dato che per esempio secondo la normativa italiana la concentrazione massima tollerata di MeOH emesso è pari a  $30\text{mg}/\text{Nm}^3$  [72]. Inoltre si ottiene una corrente (S215) di acqua sporca di MeOH e  $\text{CO}_2$  che è sfruttata in uno scambiatore rigenerativo posto a valle prima di essere inviata in C5.



**Figura 3.28.** Colonna 7 simulata con PRO/II.

Le caratteristiche della colonna reale e delle *stream* entranti e uscenti da questa sono riassunte nelle Tabelle 3.47, 3.48, 3.49 e 3.50.

**Tabella 3.47.** Caratteristiche della C7: numero di piatte totali reali e simulati, efficienza totale, pressione in testa e perdite di carico lungo tutta la colonna[25] e [39].

<b><math>\text{NP}_{\text{reali}}</math></b>	15
<b><math>\text{NP}_{\text{simulati}}</math></b>	5
<b>Efficienza totale</b>	33%
<b>Pressione in testa [MPa]</b>	0.11
<b><math>\Delta P_{\text{car}}</math> [MPa]</b>	0.03

**Tabella 3.48.** *Composizione, portate relative [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream in ingresso alla C7 [25].*

SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream	
	109		309	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000639	1.82	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.242742	691.22	0.000000	0.00
CO	0.000039	0.11	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000001	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.756474	2154.11	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> S	0.000000	0.00	0.000000	0.00
COS	0.000001	0.00	0.000000	0.00
MeOH	0.000104	0.30	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> O	0.000000	0.00	1.000000	166.52
TOT	1.000000	2847.57	1.000000	166.52
T [°C]	31.4		40.0	
P [MPa]	0.14		0.24	
FASE	Gas		Liquido	
ORIGINE	C3 / E1		Acqua	
DESTINAZIONE	C7		C7	

**Tabella 3.49.** *Composizione, portate relative [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream in uscita alla C7 [25].*

SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream	
	114		215	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000630	1.82	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.239174	691.22	0.000000	0.00
CO	0.000038	0.11	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000001	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.745325	2154.02	0.000741	0.09
H <sub>2</sub> S	0.000000	0.00	0.000000	0.00
COS	0.000001	0.00	0.000000	0.00
MeOH	0.000085	0.25	0.000409	0.05
H <sub>2</sub> O	0.014746	42.62	0.998849	123.91
TOT	1.000000	2890.04	0.999999	124.05
T [°C]	14.3		14.4	
P [MPa]	0.11		0.13	
FASE	Gas		Liquido	
ORIGINE	C7		C7	
DESTINAZIONE	Out		E19 / C5	

**Tabella 3.50.** Ingressi e uscite della colonna 7, con relative portate e piatti di alimentazione/estrazione sia reali che simulati [25].

SPERIMENTALE	Stream	Portata [kmol/h]	NP <sub>reali</sub>	NP <sub>simulati</sub>
IN	109	2847.57	15	5
	309	166.52	1	1
OUT	114	2890.04	1	1
	215	124.05	15	5

I confronti tra le uscite della C7 calcolate e quelle sperimentali sono riportati in Tabella 3.51.

**Tabella 3.49.** Risultati della simulazione: uscite dalla colonna 7, con relative portate [kmol/h] e composizioni molari. Confronti ottenuti come differenza fra i valori calcolati e quelli sperimentali.

	Numero della Stream		Numero della Stream	
	114		215	
SIMULAZIONE	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000629	1.82	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.238992	691.20	0.000246	0.03
CO	0.000038	0.11	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.744782	2154.02	0.000738	0.09
H <sub>2</sub> S	0.000000	0.00	0.000000	0.00
COS	0.000000	0.00	0.000000	0.00
MeOH	0.000086	0.25	0.000328	0.04
H <sub>2</sub> O	0.015473	44.75	0.998688	121.77
TOT	1.000000	2892.15	1.000000	121.93
<b>CONFRONTI</b>				
	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	-0.000001	0.00	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	-0.000182	-0.02	0.000246	0.03
CO	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	-0.000001	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	<b>-0.000543</b>	0.00	-0.000003	0.00
H <sub>2</sub> S	0.000000	0.00	0.000000	0.00
COS	-0.000001	0.00	0.000000	0.00
MeOH	0.000001	0.00	-0.000081	-0.01
H <sub>2</sub> O	0.000727	2.13	-0.000161	<b>-2.14</b>
TOT	0.000000	2.11	0.000001	-2.12

Si conclude come il modello fornisca ottime prestazioni anche in queste circostanze. Sorgono però dei dubbi sull'utilità di questa colonna che abbatte circa 0.05kmol/h delle 0.30kmol/h di metanolo inviate. Inoltre il quantitativo di acqua qui utilizzato va ad appesantire l'operazione della C5 aumentandone i consumi di vapore.



# Capitolo 4

## Simulazione Rectisol<sup>®</sup>

In questo capitolo è descritto nel dettaglio il *layout* globale del processo Rectisol<sup>®</sup> simulato, di cui le sette colonne del capitolo 3 sono il cuore.

Si espone inoltre la procedura con cui è stata eseguita la simulazione inizialmente non considerando l'integrazione termica e fissando le temperature, oltre alla pressione, dei *flash*. Poi si è ipotizzata l'adiabaticità degli stessi (come in [25]) e infine si è considerato l'effettivo sistema di scambio termico.

### 4.1 Unità accessorie al processo Rectisol<sup>®</sup> simulato

Il Rectisol<sup>®</sup> simulato (vedi Figura A.1 in appendice) comprende, oltre alle sette colonne, una serie di unità accessorie di cui sono ora descritte quelle principali. Si parte da tutti i separatori liquido-vapore/*flash*, in particolare da quelli di cui era già nota la presenza, puntualizzandone lo scopo di ciascuno.

F1 è un separatore liquido-vapore che elimina le condense che si formano dopo lo SWHE (E1A<sup>10</sup>) a cui giunge il *syngas* caldo alimentato al processo. Questo consente di inviare all'assorbitore una *stream* (S6) pressoché anidra in colonna. La C1 è esercita a temperature attorno ai -50°C e si vuole evitare il rischio di formazione di ghiaccio; inoltre non si trascuri come l'acqua abbassi la solubilità dei composti acidi nel metanolo.

Per quanto riguarda F4 questo separatore è inserito tra la seconda e la terza colonna: a questo giunge la *stream* carica di CO<sub>2</sub> dalla C3 (S70-S75) di cui poi sono alimentati i prodotti alla C2. Siccome sia la fase vapore (S76) che quella liquida (S80-S84) sono ri-inviata sullo stesso piatto (l'ultimo) della C2, F4 non ha la funzione di facilitare la separazione nella seconda colonna, ma quella di migliorare lo scambio termico in E7 (che è uno SWHE): la S75 è bifasica e U (overall heat transfer coefficient) diminuisce drasticamente qualora la fase sia quella vapore.

Come già anticipato al paragrafo §3.5, lo scopo di F6, comprendendo anche lo scambiatore E13, è di garantire una condensazione parziale della *stream* in uscita alla C4.

---

<sup>10</sup> In questa fase tutti gli SWHE e gli scambiatori rigenerativi sono simulati come dei singoli HE semplici e numerati EnumY(A,B,C), per indicare che in realtà sono solo una parte dello scambiatore n-esimo.

L'eventuale condensazione totale non solo diminuisce la separazione globale, ma è completamente inutile dato che in tutti gli impianti a valle che utilizzano l'acido solfidrico questo è alimentato in fase gassosa.

Ultimo tra i *flash* già simulati è F9 la cui gestione è risultata critica (vedi §3.4). Esso ha lo scopo di inviare in C5 la quantità minima possibile di CO<sub>2</sub> (S348) che è poi direttamente riciclata in C4, vista la bassissima solubilità dell'anidride carbonica in acqua, e riduce così la purezza dell'H<sub>2</sub>S prodotto.

F2 è posto tra l'assorbitore e la seconda colonna e ha lo scopo di ridurre la perdita di idrogeno. Tale *flash* adiabatico è alimentato dalla S38 che corrisponde alla portata estratta lateralmente da C1 e che contiene metanolo che ha assorbito anche parte dell'idrogeno del *syngas*. Il liquido ottenuto (S41) è inviato direttamente in C2, mentre il gas (S40) carico di H<sub>2</sub> è inviato ad F3.

F3 ha la stessa funzione di F2 ed agisce come un deaeratore; ha la particolarità di essere alimentato non solo dal prodotto di fondo dell'assorbitore previo raffreddamento (S54), ma anche da S40. Tale caratteristica è stata simulata considerando un'unica alimentazione (STR-TO-F3) data dalla somma delle due (sebbene nella pratica esse abbiano ingressi opposti) perché l'unità *flash* in PRO/II consente una sola alimentazione. Si precisa come in [25] sia presente anche un piccolo strato di riempimento in testa allo stesso, che però anche nel riferimento è considerato come un semplice *vessel*.

L'ultimo *flash* presente nell'impianto è F7 che è alimentato dal vapore ricco di H<sub>2</sub>S prodotto in F6 ed ha lo scopo di ridurre del 99% le perdite di metanolo in questa sezione. Il gas prodotto è maggiormente ricco in acido solfidrico, mentre il liquido è riciclato in C3.

È presente un piccolo compressore che serve a riportare alla pressione di alimentazione la S57 in uscita da F3 e a comprimere una *stream* accessoria, contenente principalmente idrogeno e azoto, alimentata al Rectisol<sup>®</sup>.

È previsto un *make up* di metanolo per reintegrare quello perso soprattutto nella fase di rigenerazione dello stesso.

Per ultimo si evidenzia la presenza di uno *split* della portata di metanolo riciclato in maniera tale che il liquido che si forma dopo E1 sia ricco non solo di H<sub>2</sub>O ma anche di MeOH. Questo perché il metanolo ha una temperatura di solidificazione a pressione ambiente di circa -97°C e evita la formazione di ghiaccio.

## 4.2 Simulazioni senza integrazione energetica

Sono riportate ora le caratteristiche delle alimentazioni e del make-up di MeOH al processo.

**Tabella 4.1.** *Composizione, portate relative [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle alimentazioni al processo [25].*

SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream		Numero della Stream	
	1		58		308	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.539268	5245.47	0.862382	24.88	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.003212	31.24	0.130450	3.76	0.000000	0.00
CO	0.003495	34.00	0.007162	0.21	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000037	0.36	0.000006	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.449628	4373.54	0.000000	0.00	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> S	0.001523	14.81	0.000000	0.00	0.000000	0.00
COS	0.000076	0.74	0.000000	0.00	0.000000	0.00
MeOH	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> O	0.002762	26.87	0.000000	0.00	1.000000	166.52
TOT	1.000001	9727.02	1.000000	28.85	1.000000	166.52
T [°C]	40.0		35.3		40.0	
P [MPa]	3.56		1.20		0.55	
FASE	Gas		Gas		Liquido	
ORIGINE	Syngas		Idrogeno & azoto		Acqua	
DESTINAZIONE	E1 / F1 / C1		K1 / E1 / F1 / C1		C7	

**Tabella 4.2.** *Composizione, portate [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione del make-up di metanolo al processo [25].*

SPERIMENTALE	Numero della Stream	
	240	
Componenti	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.000000	0.00
CO	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> S	0.000000	0.00
COS	0.000000	0.00
MeOH	0.993801	0.91
H <sub>2</sub> O	0.006198	0.01
TOT	0.999999	0.92
T [°C]	40	
P [MPa]	0.12	
FASE	Liquido	
ORIGINE	MeOH	
DESTINAZIONE	C1	

Le prestazioni del modello regredito sono state rilevate confrontando le *stream* simulate in uscita al processo con le corrispondenti presenti in [25] di seguito riassunte.

**Tabella 4.3.** *Composizione, portate [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream in uscita provenienti da C2[25].*

SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream	
	93		95	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.004487	0.54	0.004487	9.39
N <sub>2</sub>	0.001934	0.23	0.001934	4.05
CO	0.000262	0.03	0.000262	0.55
CH <sub>4</sub>	0.000006	0.00	0.000006	0.01
CO <sub>2</sub>	0.993077	119.19	0.993077	2079.19
H <sub>2</sub> S	0.000000	0.00	0.000000	0.00
COS	0.000000	0.00	0.000000	0.00
MeOH	0.000232	0.03	0.000232	0.49
H <sub>2</sub> O	0.000000	0.00	0.000000	0.00
TOT	0.999998	120.02	0.999998	2093.68
T [°C]	31.4		31.4	
P [MPa]	0.25		0.25	
FASE	Gas		Gas	
ORIGINE	C2 / E1		C2 / E1	
DESTINAZIONE	OUT		OUT	

**Tabella 4.4.** *Composizione, portate [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream in uscita provenienti da C4 e C5 [25].*

SPERIMENTALE	Numero della Stream		Numero della Stream	
	146		226	
Componenti	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.003118	0.14	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.164282	7.25	0.000000	0.00
CO	0.000002	0.00	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000002	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.478925	21.13	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> S	0.335683	14.81	0.000000	0.00
COS	0.016653	0.73	0.000000	0.00
MeOH	0.001335	0.06	0.000125	0.02
H <sub>2</sub> O	0.000000	0.00	0.999875	150.78
TOT	1.000000	44.12	1.000000	150.80
T [°C]	33.0		48.5	
P [MPa]	0.23		0.30	
FASE	Gas		Liquido	
ORIGINE	C4 / F6 / F7		C5 / E19	
DESTINAZIONE	OUT		OUT	

Si noti come non sono state riportate nuovamente le caratteristiche né delle entrate S340 (vedi §3.4 ) e S346 (vedi §3.4 ) né delle uscite S10 (vedi §3.2 ) e S114 (vedi §3.7).

Si riassumono le specifiche assegnate alle colonne e ai *flash* nella prima simulazione in Tabella 4.5 e quelle assegnate a tutte le altre *unit* in Tabella 4.7.

**Tabella 4.5.** Specifiche assegnate alle colonne e ai *flash* simulati.

UNITA'	SPECIFICHE	UNITA'	SPECIFICHE
C4	$Q_{S161e180} = 12078.44 \text{ kmol/h}$	F1	$P = 3.53 \text{ MPa}$ ; $T = -21.5 \text{ }^\circ\text{C}$
C5	$Q_{\text{MeOH},S225} = 0.31 \text{ kmol/h}$	F2	$P = 1.20 \text{ MPa}$ ; $T = -35.5 \text{ }^\circ\text{C}$
		F3	$P = 1.20 \text{ MPa}$ ; $T = -34.4 \text{ }^\circ\text{C}$
		F4	$P = 0.31 \text{ MPa}$ ; $T = -35.0 \text{ }^\circ\text{C}$
		F6	$P = 0.28 \text{ MPa}$ ; $T = 43.0 \text{ }^\circ\text{C}$
		F7	$P = 0.25 \text{ MPa}$ ; $T = -33.0 \text{ }^\circ\text{C}$
		F9	$P = 0.60 \text{ MPa}$ ; $T = 26.4 \text{ }^\circ\text{C}$
		FUP57	$P = 0.32 \text{ MPa}$ ; $Duty = 0 \text{ kJ/hr}$

Si noti come nello schema riportato in Appendice A1 sono presenti tre ulteriori scambiatori fittizi rispetto a quelli descritti in precedenza: EXCL-INCL-E1, EXCL-INCL-E2 ed E26. Questi scambiatori, che non sono delle unità presenti in impianto, sono stati inseriti per consentire di raggiungere la convergenza della simulazione (i primi 2) e per migliorarne l'accuratezza (il terzo). Tutte le simulazioni seguenti dell'intero *flowsheet* sono state iniziate con le tolleranze (generali e dei ricicli) riassunte in Tabella 4.6.

**Tabella 4.6.** Tolleranze iniziali sul *flowsheet* e sulle *stream* di riciclo.

	FLWSHEET TOLERANCE		RECYCLE TOLERANCE
<b>Temperatura</b>	0.0056°C - Assoluta	<b>Temperatura</b>	0.056°C - Assoluta
<b>Pressione</b>	0.0005 - Relativo	<b>Pressione</b>	0.01 - Relativa
<b>Duty</b>	0.0001 - Relativo	<b>Componente</b>	0.01 - Relativa
<b>Flash</b>	3E-07	<b>Escluso sotto</b>	$x = 1e-6$
<b>Miscellaneous</b>	0.0003 - Relativo	<b>Numero di tentativi</b>	500 - All streams

Le tolleranze del *flowsheet* sono state abbassate di un ordine di grandezza rispetto a quelle di *default* per assicurare che non vi sia un errore sensibile nei bilanci di materia ed energia globali. Al Rectisol® sono richieste specifiche molto restrittive sulla purezza dei prodotti e l'errore numerico della simulazione deve essere sufficientemente inferiore a questi *target*.

La procedura utilizzata è stata quella di escluderli entrambi e di ottenere la convergenza ipotizzando dei valori di tentativo (precedentemente stimati) per le *stream* uscenti da questi scambiatori. In seguito si sono inclusi prima lo scambiatore fittizio EXCL-INCL-E1 e poi EXCL-INCL-E2. Infine per migliorare l'accuratezza della simulazione si sono ristrette tutte le tolleranze del riciclo di un ordine di grandezza e  $x_{\min}$  è stato assunto pari a  $1e-9$ .

**Tabella 4.7.** Specifiche assegnate agli scambiatori di calore, al compressore, alle pompe, agli split e alle valvole.

UNITA'	SPECIFICHE	UNITA'	SPECIFICHE
E1A	$T_{out} = -21.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.03 \text{ MPa}$	P7	$P_{out} = 0.75 \text{ MPa}$
E1B	$T_{out} = 31.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.03 \text{ MPa}$	P8	$P_{out} = 0.70 \text{ MPa}$
E1C	$T_{out} = 31.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.02 \text{ MPa}$	SP1	$Q_{S32} / Q_{S30} = 0.40964$
E2A	$T_{out} = -27.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.10 \text{ MPa}$	SP2	$Q_{S65} = 7938.62 \text{ kmol/h}$
E2B	$T_{out} = -21.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.03 \text{ MPa}$	SP3	$Q_{S147} / Q_{S138} = 0.75000$
E3	$T_{out} = -35.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.07 \text{ MPa}$	SP4	$Q_{S161} = 8500.01 \text{ kmol/h}$
E4	$T_{out} = -34.9 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.10 \text{ MPa}$	SP5	$Q_{S183} / Q_{S182} = 0.98657$
E5	$T_{out} = -27.2 \text{ }^\circ\text{C}$	SP6	$Q_{S169} / Q_{S168} = 0.99740$
E6A	$T_{out} = -38.4 \text{ }^\circ\text{C}$	SP7	$Q_{S44} / Q_{S41} = 0.55000$
E6B	$T_{out} = -38.4 \text{ }^\circ\text{C}$	SP8	$Q_{S48} / Q_{S55} = 0.62000$
E6C	$T_{out} = -35.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.16 \text{ MPa}$	SP9	$Q_{S95} / Q_{S92} = 0.94580$
E7A	$T_{out} = -23.6 \text{ }^\circ\text{C}$	V1	$P_{out} = 0.28 \text{ MPa}$
E7B	$T_{out} = -23.6 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.09 \text{ MPa}$	V2	$P_{out} = 0.28 \text{ MPa}$
E7C	$T_{out} = -28.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.18 \text{ MPa}$	V3	$P_{out} = 0.31 \text{ MPa}$
E8A	$T_{out} = -44.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.15 \text{ MPa}$	V4	$P_{out} = 0.50 \text{ MPa}$
E8B	$T_{out} = -57.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.36 \text{ MPa}$	V5	$P_{out} = 0.18 \text{ MPa}$
E9A	$T_{out} = -34.6 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.45 \text{ MPa}$	V6	$P_{out} = 0.22 \text{ MPa}$
E9B	$T_{out} = 35.6 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.40 \text{ MPa}$	V7	$P_{out} = 0.22 \text{ MPa}$
E10A	$T_{out} = 46.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.15 \text{ MPa}$	V8	$P_{out} = 0.23 \text{ MPa}$
E10B	$T_{out} = 85.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.15 \text{ MPa}$	V9	$P_{out} = 0.23 \text{ MPa}$
E11	$T_{out} = 44.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.10 \text{ MPa}$	V10	$P_{out} = 0.24 \text{ MPa}$
E13	$T_{out} = 43.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.03 \text{ MPa}$	V11	$P_{out} = 0.24 \text{ MPa}$
E14A	$T_{out} = 36.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.02 \text{ MPa}$	V12	$P_{out} = 0.60 \text{ MPa}$
E14B	$T_{out} = 33.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.02 \text{ MPa}$	V13	$P_{out} = 0.24 \text{ MPa}$
E16A	$T_{out} = 30.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.33 \text{ MPa}$	V14	$P_{out} = 0.31 \text{ MPa}$
E16B	$T_{out} = 34.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.12 \text{ MPa}$	V15	$P_{out} = 0.31 \text{ MPa}$
E17	$T_{out} = -33.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.01 \text{ MPa}$	V16	$P_{out} = 0.32 \text{ MPa}$
E18A	$T_{out} = -31.6 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.05 \text{ MPa}$	V17	$P_{out} = 0.34 \text{ MPa}$
E19A	$T_{out} = 125.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.05 \text{ MPa}$	V18	$P_{out} = 0.75 \text{ MPa}$
E19B	$T_{out} = 48.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.05 \text{ MPa}$	V19	$P_{out} = 0.31 \text{ MPa}$
E20	$T_{out} = -27.2 \text{ }^\circ\text{C}$	V20	$P_{out} = 4.40 \text{ MPa}$
E21	$T_{out} = -34.9 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.05 \text{ MPa}$	V21	$P_{out} = 0.65 \text{ MPa}$
E23	$T_{out} = 42.0 \text{ }^\circ\text{C}$	V22	$P_{out} = 1.20 \text{ MPa}$
E26	$T_{out} = 95.5 \text{ }^\circ\text{C}$	V23	$P_{out} = 1.20 \text{ MPa}$
K1	$P_{out} = 3.65 \text{ MPa}$	V24	$P_{out} = 0.47 \text{ MPa}$
P1	$P_{out} = 0.71 \text{ MPa}$	V25	$P_{out} = 0.60 \text{ MPa}$
P2	$P_{out} = 0.93 \text{ MPa}$	V26	$P_{out} = 0.35 \text{ MPa}$
P3	$P_{out} = 1.25 \text{ MPa}$	V27	$P_{out} = 0.24 \text{ MPa}$
P4	$P_{out} = 0.90 \text{ MPa}$	V28	$P_{out} = 3.61 \text{ MPa}$
P5	$P_{out} = 4.50 \text{ MPa}$	V29	$P_{out} = 0.24 \text{ MPa}$
P6	$P_{out} = 0.85 \text{ MPa}$	V30	$P_{out} = 0.32 \text{ MPa}$

I risultati sono riportati nelle tabelle 4.8 e 4.9 in assieme al confronto rispetto ai valori di riferimento [25].

**Tabella 4.8.** Risultati della simulazione senza integrazione energetica in cui fisso sia la pressione che la temperatura dei flash. S10, S93 e S95, con relative portate [kmol/h] e composizioni molari. Confronti ottenuti come differenza fra i valori calcolati e quelli sperimentali.

	Numero della stream		Numero della stream		Numero della stream	
	10		93		95	
SIMULAZIONE	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.987009	5257.45	0.005106	0.57	0.005062	9.86
N <sub>2</sub>	0.006516	34.71	0.001881	0.21	0.001874	3.65
CO	0.006391	34.04	0.000090	0.01	0.000067	0.13
CH <sub>4</sub>	0.000062	0.33	0.000000	0.00	0.000010	0.02
CO <sub>2</sub>	0.000009	0.05	0.992834	110.84	0.992870	1934.11
H <sub>2</sub> S	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
COS	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
MeOH	0.000013	0.07	0.000090	0.01	0.000118	0.23
H <sub>2</sub> O	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
TOT	1.000000	5326.65	1.000000	111.64	1.000000	1948.00
CONFRONTI	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	-0.000143	-1.01	0.000619	0.03	0.000575	0.47
N <sub>2</sub>	0.000041	0.22	-0.000053	-0.02	-0.000060	-0.40
CO	0.000100	0.53	-0.000172	-0.02	-0.000195	-0.42
CH <sub>4</sub>	-0.000002	-0.01	-0.000006	0.00	0.000004	0.01
CO <sub>2</sub>	0.000006	0.03	-0.000243	-8.35	-0.000207	-145.08
H <sub>2</sub> S	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
COS	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
MeOH	-0.000002	-0.01	-0.000142	-0.02	-0.000114	-0.26
H <sub>2</sub> O	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
TOT	0.000000	-0.25	0.000002	-8.38	0.000002	-145.68

Dall'analisi dei risultati si evince che il modello descrive ottimamente l'assorbimento dei composti acidi nell'assorbitore. La differenza massima fra le varie portate è di una sola kmol/h di idrogeno a cui corrispondono in termini di frazione molare 143 ppm.

La maggiore discrepanza nelle portate di tutte le uscite riguarda l'anidride carbonica pura ottenuta in testa alla C2 di cui si stima di ottenerne circa il 7% in meno (158.52 kmol/h). Questo risultato rientra all'interno dell'errore della regressione sui VLE. Si ricorda anche che lo stesso riferimento [25] sia affetto da errori in più parti che ne alterano inevitabilmente la precisione globale. La differenza non cambia le considerazioni generali sul processo, poiché tutta l'anidride in eccesso poi esce in testa allo *stripper* ad azoto. Si ipotizza solo di avere a disposizione una minore portata di CO<sub>2</sub> pura rispetto a quella "contaminata" dall'azoto.

La maggiore differenza sulle composizioni è quella nella *stream* acida uscente, in cui si ottiene una concentrazione maggiore di quella attesa di acido solfidrico. Questa non è comunque sufficiente da permettere di considerare altre tipologie di processo per la produzione di zolfo, a meno della presenza di una sezione di Acid Gas Enrichment a valle del Rectisol®.

**Tabella 4.9.** Risultati della simulazione senza integrazione energetica in cui fisso sia la pressione che la temperatura dei flash. S114, S146 e S226, con relative portate [kmol/h] e composizioni molari. Confronti ottenuti come differenza fra i valori calcolati e quelli sperimentali.

SIMULAZIONE	Numero della stream		Numero della stream		Numero della stream	
	114		146		226	
	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000808	2.47	0.000000	0.00	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.226824	693.06	0.150969	5.61	0.000000	0.00
CO	0.000010	0.03	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000003	0.01	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.756845	2312.54	0.430032	15.98	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> S	0.000003	0.01	0.398278	14.80	0.000000	0.00
COS	0.000007	0.02	0.019376	0.72	0.000000	0.00
MeOH	0.000085	0.26	0.001346	0.05	0.002117	0.31
H <sub>2</sub> O	0.015415	47.10	0.000000	0.00	0.997883	146.13
TOT	1.000000	3055.50	1.000000	37.16	1.000000	146.44
<b>CONFRONTI</b>						
	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000178	0.65	-0.003118	-0.14	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	-0.012350	1.84	-0.013313	-1.64	0.000000	0.00
CO	-0.000028	-0.08	-0.000002	0.00	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000002	0.01	-0.000002	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.011520	<b>158.52</b>	-0.048893	-5.15	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> S	0.000003	0.01	<b>0.062595</b>	-0.01	0.000000	0.00
COS	0.000006	0.02	0.002723	-0.01	0.000000	0.00
MeOH	0.000000	0.01	0.000011	-0.01	0.001992	0.29
H <sub>2</sub> O	0.000669	4.48	0.000000	0.00	-0.001992	-4.65
TOT	0.000000	165.46	0.000000	-6.96	0.000000	-4.36

Si è osservato che questa prima simulazione forzava i dati ad essere simili a quelli in [25] nel senso che le specifiche assegnate alla gran parte dei *flash* erano sia sulla temperatura che la pressione. In realtà tali separatori di fase sono rappresentati, nei P&ID a disposizione, senza alcun sistema di controllo della temperatura e che perciò debbano ritenersi adiabatici.

Si è quindi eseguita un'altra simulazione dell'intero *flowsheet* fissando il *duty* pari a 0 kW per tutti i *flash*. In questo caso inoltre è stata cambiata *ad hoc* la specifica della colonna 5: la portata di MeOH uscente è stata posta pari a 0,28kmol/h.



Questa modifica è dovuta alla necessità di assicurare che non vi sia un accumulo di metanolo: cioè che la quantità di *make-up* sia superiore a quella persa.

Si è eseguita la medesima procedura descritta in precedenza; i risultati ottenuti sono restituiti nelle seguenti tabelle 4.10 e 4.11.

**Tabella 4.10.** Risultati della simulazione senza integrazione energetica in cui fisso sia la pressione che l'adiabaticità dei flash. S10, S93 e S95, con relative portate [kmol/h] e composizioni molari. Confronti ottenuti come differenza fra i valori calcolati e quelli sperimentali.

	Numero della stream		Numero della stream		Numero della stream	
	10		93		95	
SIMULAZIONE	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.987010	5257.35	0.005002	0.56	0.005047	9.86
N <sub>2</sub>	0.006515	34.70	0.001876	0.21	0.001868	3.65
CO	0.006391	34.04	0.000089	0.01	0.000061	0.12
CH <sub>4</sub>	0.000062	0.33	0.000000	0.00	0.000010	0.02
CO <sub>2</sub>	0.000009	0.05	0.992944	111.17	0.992891	1939.87
H <sub>2</sub> S	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
COS	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
MeOH	0.000013	0.07	0.000089	0.01	0.000123	0.24
H <sub>2</sub> O	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
TOT	1.000000	5326.54	1.000000	111.96	1.000000	1953.76
CONFRONTI	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	-0.000142	-1.11	0.000515	0.02	0.000560	0.47
N <sub>2</sub>	0.000040	0.21	-0.000058	-0.02	-0.000066	-0.40
CO	0.000100	0.53	-0.000173	-0.02	-0.000201	-0.43
CH <sub>4</sub>	-0.000002	-0.01	-0.000006	0.00	0.000004	0.01
CO <sub>2</sub>	0.000006	0.03	-0.000133	-8.02	-0.000186	-139.32
H <sub>2</sub> S	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
COS	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
MeOH	-0.000002	-0.01	-0.000143	-0.02	-0.000109	-0.25
H <sub>2</sub> O	0.000000	0.00	0.000000	0.00	0.000000	0.00
TOT	0.000000	-0.36	0.000002	-8.06	0.000002	-139.92

Si può notare che tale cambiamento, da un punto di vista logico molto importante, non altera l'accuratezza globale della simulazione. Altresì, sia la quantità di anidride carbonica pura ottenuta, sia la purezza della *stream* di gas acidi uscente (S146) raggiungono valori più simili a quelli in [25] rispetto ai risultati della prima simulazione.

Si poteva facilmente prevedere che i risultati non fossero sostanzialmente differenti rispetto ai precedenti perché i valori dei *duty* di questi *flash* erano già prossimi a zero. Il cambiamento attuato rende solo evidenti le disuguaglianze nei VLE simulati nei punti (T,P) corrispondenti ai *flash*.

**Tabella 4.11.** Risultati della simulazione senza integrazione energetica in cui fisso sia la pressione che l'adiabaticità dei flash. S114, S146 e S226, con relative portate [kmol/h] e composizioni molari. Confronti ottenuti come differenza fra i valori calcolati e quelli sperimentali.

SIMULAZIONE	Numero della stream		Numero della stream		Numero della stream	
	114		146		226	
	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000846	2.58	0.000000	0.00	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.227305	693.07	0.149960	5.61	0.000000	0.00
CO	0.000010	0.03	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000003	0.01	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.756322	2306.08	0.432237	16.17	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> S	0.000003	0.01	0.397220	14.86	0.000000	0.00
COS	0.000007	0.02	0.019246	0.72	0.000000	0.00
MeOH	0.000089	0.27	0.001337	0.05	0.001912	0.28
H <sub>2</sub> O	0.015415	47.00	0.000000	0.00	0.998088	146.17
TOT	1.000000	3049.07	1.000000	37.41	1.000000	146.45
<b>CONFRONTI</b>						
	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000216	0.76	-0.003118	-0.14	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	-0.011869	1.85	-0.014322	-1.64	0.000000	0.00
CO	-0.000028	-0.08	-0.000002	0.00	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000002	0.01	-0.000002	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.010997	<b>152.06</b>	-0.046688	-4.96	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> S	0.000003	0.01	<b>0.061537</b>	0.05	0.000000	0.00
COS	0.000006	0.02	0.002593	-0.01	0.000000	0.00
MeOH	0.000004	0.02	0.000002	-0.01	0.001787	0.26
H <sub>2</sub> O	0.000669	4.38	0.000000	0.00	-0.001787	-4.61
TOT	0.000000	159.03	0.000000	-6.71	0.000000	-4.35

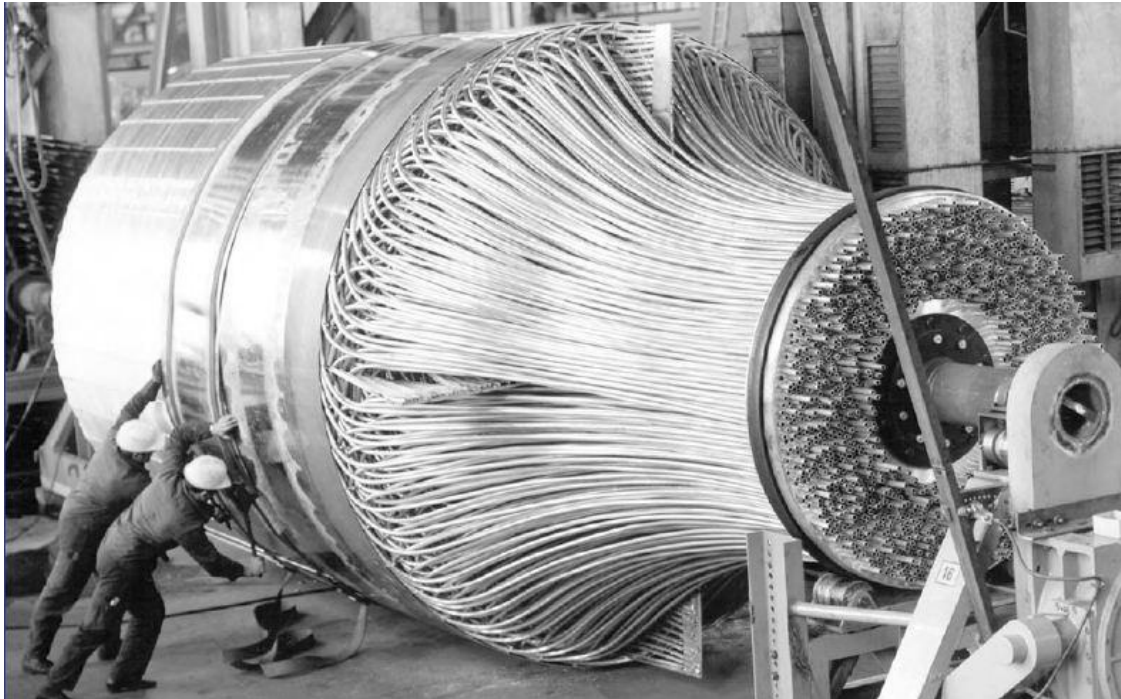
### 4.3 Simulazione con integrazione energetica

Per ultimo si è simulato l'intero *flowsheet* di [25] considerandone anche l'integrazione energetica. Sono stati rimossi e sostituiti gli scambiatori E1Y, E2Y, E6Y, E7Y, E8Y, E9Y, E10Y, E14Y, E16Y, E18Y ed E19Y come si può notare dal *flowsheet* in Appendice A.2.

Gli scambiatori di calore recuperativi in controcorrente sono stati ora rappresentati come dei semplici HE in cui i fluidi sono entrambi di processo.

Gli scambiatori di calore E1, E6 ed E7 necessitano invece di una modellazione specifica dato che, come anticipato, nel precedente capitolo questi sono dei Spiral Wound Heat Exchangers.

Come si può facilmente intuire dalla successiva fotografia, si tratta di sistemi che consentono un ottimo scambio termico grazie all'effetto combinato dell'elevata superficie di scambio termico disponibile (fino a 20000m<sup>2</sup>, [73]) e della geometria appositamente progettata.



**Figura 4.1.** Assemblaggio di uno SWHE [74].

Sono solitamente composti da un mandrino centrale di grande dimensioni avvolto da una serie di piccoli tubi sospesi in maniera tale da sopportare e ridurre al minimo le deformazioni del materiale in fase di *start-up* e *shut-down*. Tale configurazione consente di raggiungere bassissime differenze di temperatura fra le varie *stream*, che scambiano calore sopportando al contempo notevoli gradienti termici radiali.

Si tratta di una tecnologia all'avanguardia (sebbene sia stata ideata nel lontano 1895, [75]) che ha avuto notevole impulso grazie allo sviluppo di appositi programmi di calcolo (Genius, Optimis®) per il loro *design* termodinamico, idraulico e geometrico che ne ha aumentato l'affidabilità.

Sono solitamente adottati in impianti LNG (Liquid Natural Gas) perché in questi circa il 50% dei costi è dato dalla liquefazione del gas ([76]) e gli SWHE garantiscono un risparmio sensibile. Trovano infatti applicazione in tutti gli impianti criogenici in cui le portate in gioco siano sufficienti da giustificare economicamente un loro utilizzo (e.g. hanno un costo specifico pari a 3 volte quello di uno scambiatore plate-fin).

Gli scambiatori SWHE sono stati modellati tramite l'utilizzo di un LNG Heat Exchanger, noto anche come "Cold Box". Questo è rappresentato come una serie di celle corrispondenti alle varie *stream* che scambiano calore: i calcoli non tengono in considerazione la configurazione dello scambiatore.

Vengono inizialmente risolti tutti i bilanci delle celle per cui è assegnata una specifica (come calore scambiato o temperatura di uscita) e solo successivamente si risolve un bilancio di energia semplice per le altre celle.

Le temperature di uscita di quest'ultime (che devono essere tutte dello stesso tipo: *hot* o *cold*) sono assunte coincidenti ed è così rappresentata correttamente una delle caratteristiche peculiari degli SWHE.

Sono riassunte in tabella 4.12 e 4.13 tutte le specifiche assegnate agli scambiatori di calore SWHE ( a 5 o 7 celle) in quest'ultima simulazione.

**Tabella 4.12.** Specifiche assegnate allo scambiatore E1 (SWHE a 7 celle) con i dettagli della stream in ingresso e del tipo di cella .

UNITA'	Cella	Stream IN	Tipo	SPECIFICHE
E1	1	S3A	Hot	$T_{out} = -21.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.03 \text{ MPa}$
	2	S107	Cold	$\Delta P_{car} = 0.00 \text{ MPa}$
	3	S3B	Hot	$T_{out} = -21.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.03 \text{ MPa}$
	4	S232	Cold	$\Delta P_{car} = 0.02 \text{ MPa}$
	5	S3C	Hot	$T_{out} = -21.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.03 \text{ MPa}$
	6	S90	Cold	$\Delta P_{car} = 0.03 \text{ MPa}$
	7	S3D	Hot	$T_{out} = -21.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.03 \text{ MPa}$

**Tabella 4.13.** Specifiche assegnate agli scambiatore SWHE (a 5 celle) E6 ed E7 con i dettagli della stream in ingresso e del tipo di cella .

UNITA'	Cella	Stream IN	Tipo	SPECIFICHE
E6	1	S74A	Cold	$T_{out} = -35.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.16 \text{ MPa}$
	2	S19	Hot	$\Delta P_{car} = 0.00 \text{ MPa}$
	3	S74B	Cold	$T_{out} = -35.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.16 \text{ MPa}$
	4	S17	Hot	$\Delta P_{car} = 0.00 \text{ MPa}$
	5	S74C	Cold	$T_{out} = -35.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.16 \text{ MPa}$
E7	1	S82A	Cold	$T_{out} = -28.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.18 \text{ MPa}$
	2	S50	Hot	$\Delta P_{car} = 0.03 \text{ MPa}$
	3	S82B	Cold	$T_{out} = -28.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.18 \text{ MPa}$
	4	S33	Hot	$\Delta P_{car} = 0.00 \text{ MPa}$
	5	S82	Cold	$T_{out} = -28.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.18 \text{ MPa}$

Si noti come a rigore potrebbero essere affiancate due stream dello stesso tipo (Hot o Cold), ma per favorire la stabilità numerica della simulazione si è deciso di *splittarle* in modo equipercentuale (vedi Tabella 4.14) per assicurare sempre l'alternanza fra una portata che si riscalda (Cold) e una che si raffredda (Hot).

Per ottenere una maggiore accuratezza dei risultati, si è deciso inoltre di inserire degli scambiatore E24 ed E25 dopo E6. Questo perché, da primi confronti nella simulazione di questo SWHE, risultava che la temperatura di uscita delle stream S18 e S23 che leggermente superiore a quella attesa. Tale differenza ha però l'effetto di aumentare l'imprecisione nella modellazione dell'assorbitore, un errore che si ripercuote inevitabilmente su tutto il resto della simulazione.

**Tabella 4.14.** Specifiche assegnate agli split posti prima degli SWHE.

UNITA'	SPECIFICHE
SP10	$Q_{S3A} / Q_{S3} = 0.25$
	$Q_{S3A} / Q_{S3} = 0.25$
	$Q_{S3A} / Q_{S3} = 0.25$
SP11	$Q_{S74A} / Q_{S74} = 0.33333$
	$Q_{S74B} / Q_{S74} = 0.33333$
SP12	$Q_{S82A} / Q_{S82} = 0.33333$
	$Q_{S82B} / Q_{S82} = 0.33333$

Si riportano in Tabella 4.15 le caratteristiche degli scambiatori di calore recuperativi presenti nel processo (oltre a E24 ed E25). In questi si è cercato, come linea guida, di assegnare sempre la specifica sulla *stream* non solo più importante dal punto di vista del processo, ma soprattutto su quella che non aveva in serie alcun sistema di scambio termico mediante fluido di servizio. In tal modo l'eventuale errore, rispetto ai dati in [25], viene scaricato solo sul *duty* dello scambiatore indipendente.

**Tabella 4.15.** Specifiche assegnate agli scambiatore recuperativi con i dettagli della stream in ingresso.

UNITA'	Stream IN	Tipo	SPECIFICHE
E2	S34	Hot	$\Delta P_{car} = 0.10 \text{ MPa}$
	S105	Cold	$T_{out} = -35.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.02 \text{ MPa}$
E8	S72	Cold	$\Delta P_{car} = 0.15 \text{ MPa}$
	S173	Hot	$T_{out} = -57.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.36 \text{ MPa}$
E9	S121	Cold	$T_{out} = -35.6 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.40 \text{ MPa}$
	S169	Hot	$\Delta P_{car} = 0.45 \text{ MPa}$
E10	S131	Cold	$T_{out} = 85.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.15 \text{ MPa}$
	S162	Hot	$\Delta P_{car} = 0.15 \text{ MPa}$
E14	S140	Hot	$T_{out} = 36.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.02 \text{ MPa}$
	S144	Cold	$\Delta P_{car} = 0.02 \text{ MPa}$
E16	S187	Hot	$\Delta P_{car} = 0.13 \text{ MPa}$
	S205	Cold	$T_{out} = 34.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.12 \text{ MPa}$
E18	S52	Hot	$\Delta P_{car} = 0.05 \text{ MPa}$
	S230 <sup>11</sup>	Cold	$T_{out} = -32.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.04 \text{ MPa}$
E19	S217	Cold	$T_{out} = 125.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.05 \text{ MPa}$
	S225	Hot	$\Delta P_{car} = 0.05 \text{ MPa}$
E24	S18Hot	Hot	$T_{out} = -38.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.00 \text{ MPa}$
E25	S23Hot	Hot	$T_{out} = -38.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P_{car} = 0.00 \text{ MPa}$

<sup>11</sup> La S230 è una stream di servizio contenente idrogeno ed azoto in rapporto di 3 a 1, che proviene da una sezione a valle del processo di produzione di ammoniaca. Ha una portata stimata pari a 5108.17kmol/h, una temperatura di -60.9°C e una pressione di 3.18MPa. Questa compare anche nella simulazione, ma la si consideri come un fluido di servizio.

La specifica assegnata alla C5 è in questo caso pari a una portata di 0.28 kmol/h di MeOH uscente dal fondo; mentre tutte le altre specifiche assegnate alle *unit* qui non riportate rimangono coincidenti con quelle in Tabella 4.7.

La simulazione è stata iniziata partendo dai valori delle tolleranze di cui in Tabella 4.6 e escludendo inizialmente non solo i due scambiatori EXCL-INCL-E1 ed EXCL-INCL-E2, ma anche tutti quelli recuperativi e gli SWHE (compresi E24 e E25).

Ottenuta la convergenza della simulazione, si sono inclusi successivamente in questo ordine: E6 (compresi E24 e E25), EXCL-INCL-E1, EXCL-INCL-E2, E1, E7, E19, E16, E18, E14, E8, E9, E2 e per ultimo E10.

La procedura consta di sei ulteriori *step*: si è ridotta al valore di  $10^{-9}$ , la tolleranza della pressione, della temperatura e della composizione dei ricicli e infine nuovamente quella della pressione e della temperatura in questo ordine.

I risultati sono riportati nelle tabelle 4.16 e 4.17.

**Tabella 4.16.** Risultati della simulazione con integrazione energetica in cui fisso sia la pressione che l'adiabaticità dei flash. S10, S93 e S95, con relative portate [kmol/h] e composizioni molari. Confronti ottenuti come differenza fra i valori calcolati e quelli sperimentali.

	Numero della stream		Numero della stream		Numero della stream	
	10		93		95	
SIMULAZIONE	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0,987010	5257,36	0,005000	0,56	0,005040	9,85
N <sub>2</sub>	0,006515	34,70	0,001875	0,21	0,001868	3,65
CO	0,006391	34,04	0,000089	0,01	0,000067	0,13
CH <sub>4</sub>	0,000062	0,33	0,000000	0,00	0,000010	0,02
CO <sub>2</sub>	0,000009	0,05	0,992946	111,20	0,992893	1940,46
H <sub>2</sub> S	0,000000	0,00	0,000000	0,00	0,000000	0,00
COS	0,000000	0,00	0,000000	0,00	0,000000	0,00
MeOH	0,000013	0,07	0,000089	0,01	0,000123	0,24
H <sub>2</sub> O	0,000000	0,00	0,000000	0,00	0,000000	0,00
TOT	1,000000	5326,55	1,000000	111,99	1,000000	1954,35
CONFRONTI	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	-0,000142	-1,10	0,000513	0,02	0,000553	0,46
N <sub>2</sub>	0,000040	0,21	-0,000059	-0,02	-0,000066	-0,40
CO	0,000100	0,53	-0,000173	-0,02	-0,000195	-0,42
CH <sub>4</sub>	-0,000002	-0,01	-0,000006	0,00	0,000004	0,01
CO <sub>2</sub>	0,000006	0,03	-0,000131	-7,99	-0,000184	-138,73
H <sub>2</sub> S	0,000000	0,00	0,000000	0,00	0,000000	0,00
COS	0,000000	0,00	0,000000	0,00	0,000000	0,00
MeOH	-0,000002	-0,01	-0,000143	-0,02	-0,000109	-0,25
H <sub>2</sub> O	0,000000	0,00	0,000000	0,00	0,000000	0,00
TOT	0,000000	-0,35	0,000002	-8,03	0,000002	-139,33

**Tabella 4.17.** Risultati della simulazione senza integrazione energetica in cui fisso sia la pressione che l'adiabaticità dei flash. S114, S146 e S226, con relative portate [kmol/h] e composizioni molari. Confronti ottenuti come differenza fra i valori calcolati e quelli sperimentali.

SIMULAZIONE	Numero della stream		Numero della stream		Numero della stream	
	114		146		226	
	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0,000842	2,57	0,000000	0,00	0,000000	0,00
N <sub>2</sub>	0,227175	693,08	0,150241	5,61	0,000000	0,00
CO	0,000010	0,03	0,000000	0,00	0,000000	0,00
CH <sub>4</sub>	0,000003	0,01	0,000000	0,00	0,000000	0,00
CO <sub>2</sub>	0,755742	2305,67	0,432780	16,16	0,000000	0,00
H <sub>2</sub> S	0,000003	0,01	0,396358	14,80	0,000000	0,00
COS	0,000007	0,02	0,019282	0,72	0,000000	0,00
MeOH	0,000088	0,27	0,001339	0,05	0,001939	0,28
H <sub>2</sub> O	0,016130	49,21	0,000000	0,00	0,998061	144,10
TOT	1,000000	3050,87	1,000000	37,34	1,000000	144,38
<b>CONFRONTI</b>						
	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0,000212	0,75	-0,003118	-0,14	0,000000	0,00
N <sub>2</sub>	-0,011999	1,86	-0,014041	-1,64	0,000000	0,00
CO	-0,000028	-0,08	-0,000002	0,00	0,000000	0,00
CH <sub>4</sub>	0,000002	0,01	-0,000002	0,00	0,000000	0,00
CO <sub>2</sub>	0,010417	<b>151,65</b>	-0,046145	-4,97	0,000000	0,00
H <sub>2</sub> S	0,000003	0,01	<b>0,060675</b>	-0,01	0,000000	0,00
COS	0,000006	0,02	0,002629	-0,01	0,000000	0,00
MeOH	0,000003	0,02	0,000004	-0,01	0,001814	0,26
H <sub>2</sub> O	0,001384	6,59	0,000000	0,00	-0,001814	-6,68
TOT	0,000000	160,83	0,000000	-6,78	0,000000	-6,42

Si conclude che l'effetto dell'integrazione energetica non altera l'accuratezza globale della simulazione. Le maggiori differenze riscontrate sono comunque sempre quelle sulla portata di CO<sub>2</sub> pura ottenuta e sulla composizione della *stream* acida ottenuta da C4. Nonostante la complessità dal punto di vista numerico inserita tramite gli scambiatori LNG e quelli recuperativi, si desume che l'unico effetto sensibile sulla simulazione sia quello di aumentare il tempo necessario per raggiungere la convergenza dell'intero *flowsheet*.

Il modello termodinamico precedentemente regredito descrive quindi con ottima accuratezza il sistema indagato. Ciò è reso possibile non solo dalla corretta scelta del modello e della procedura di regressione, ma anche dalla grande disponibilità di dati sperimentali per le miscele più critiche. Per quanto concerne la simulazione, la possibilità di validare i risultati ottenuti confrontandoli con un riferimento ([25]) ha aumentato l'affidabilità del modello che pertanto è ora applicabile in tutti i casi in cui tali miscele siano presenti.





# **PARTE 2**

## **Processo integrato AGR**



# Capitolo 5

## Processo integrato AGR e modellazione

In questo capitolo è inizialmente descritto un processo integrato AGR (Acid Gas Removal) posto all'interno di un impianto per la produzione di SNG (Synthetic Natural Gas). È proposto l'utilizzo del solvente Genosorb<sup>®</sup>1753 per l'assorbimento dell'anidride carbonica presente nel metano prodotto nell'omonima sezione. Lo stesso solvente è poi utilizzato per la rimozione dei composti a base di zolfo presenti nel *syngas* alimentato alla metanazione.

Di seguito è riassunta la procedura per la modellazione del solvente e di sue miscele.

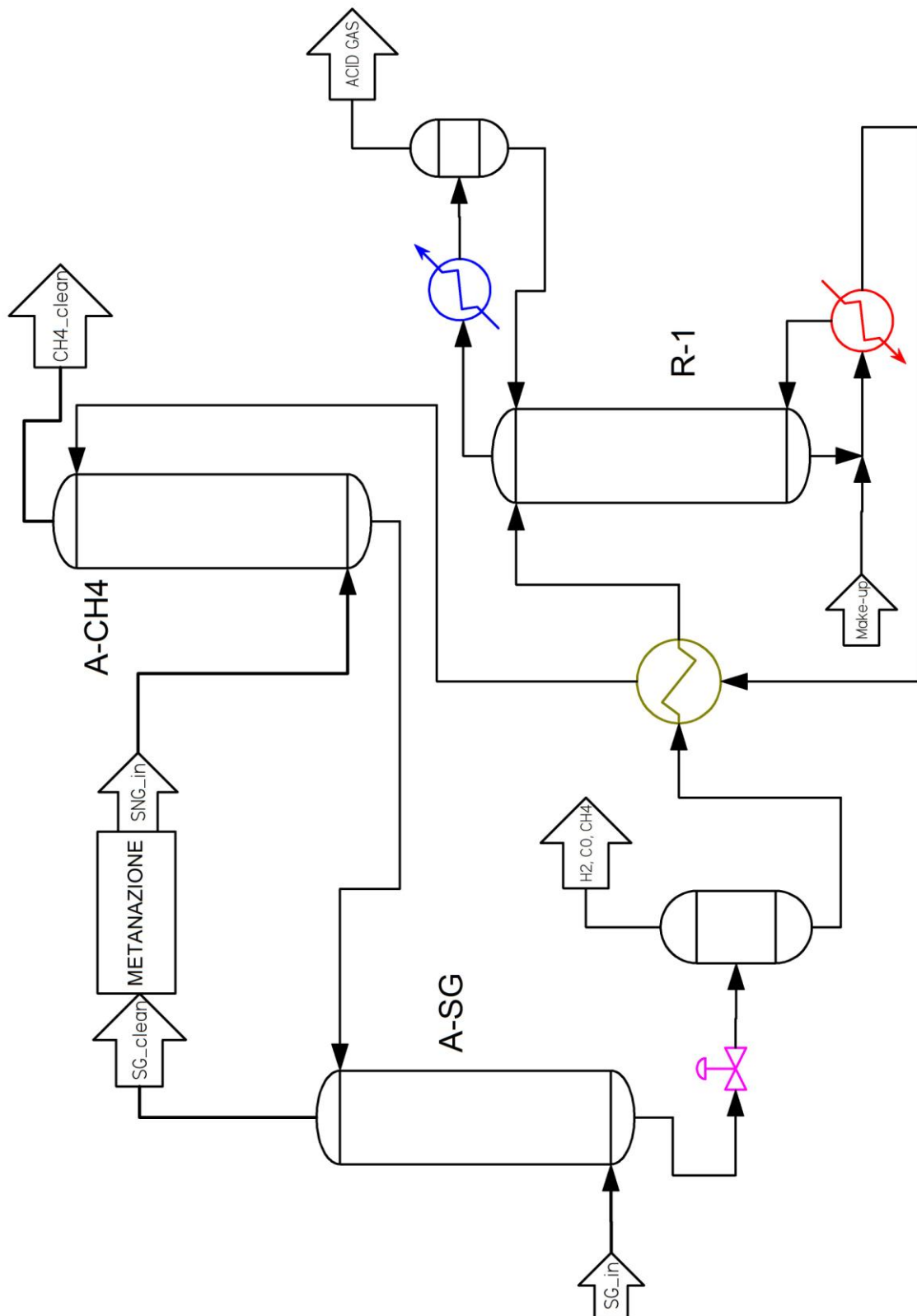
### 5.1 Descrizione generale del processo integrato AGR

Il processo integrato proposto (vedi Figura 5.1) ha lo scopo di assorbire (in A-SG) tutti i composti a base di zolfo presenti nel *syngas* che, dopo essere stato depurato fino ad 1 ppm residuo di composti dello zolfo, è alimentato alla sezione di metanazione. L'SNG prodotto, carico di CO<sub>2</sub>, è a sua volta purificato passando in un successivo assorbitore (A-CH<sub>4</sub>).

Allo stato attuale della tecnologia i due sistemi di assorbimento (e rigenerazione) sono completamente separati. Sono generalmente utilizzati gli impianti di AGR precedentemente descritti in §1.4. Il Selexol<sup>™</sup> solitamente trova impiego nella purificazione del metano. Il Rectisol<sup>®</sup> invece è utilizzato nella prima fase di assorbimento dei composti solforati dal *syngas*. La specifica di purezza può così essere raggiunta e non si riscontra il problema legato al basso assorbimento di COS nel DEPG.

Il nuovo processo si propone di utilizzare una miscela acquosa di Genosorb<sup>®</sup>1753 in un ciclo integrato fra i due assorbitori. Il Genosorb<sup>®</sup>1753 è un solvente fisico molto simile al DEPG (utilizzato nel processo Selexol<sup>™</sup>) ed è prodotto dall'azienda Clariant.

Il solvente proveniente dalla sezione di rigenerazione è inviato inizialmente nell'assorbitore del SNG e riduce così il quantitativo di anidride carbonica a meno del 2.5%mol. Poi il Genosorb<sup>®</sup>1753 carico di CO<sub>2</sub> e di CH<sub>4</sub>, è mandato in A-SG dove libera il metano precedentemente assorbito. In serie a quest'ultima unità, è posto un *flash* in cui si rilascia parte dei componenti leggeri assorbiti per non appesantire il sistema di rigenerazione del solvente.



**Figura 5.1.** Process Flow Diagram (PFD) semplificato del processo AGR integrato in un impianto per la produzione di SNG.

I benefici di questa soluzione sono legati all'utilizzo del solvente in serie nei due assorbitori che consente notevoli risparmi sia in termini di costi operativi che di esercizio. Essendo i due sistemi integrati, i costi di esercizio legati sia al raffreddamento del solvente che del vapore per la sua rigenerazione praticamente si dimezzano. Inoltre la presenza di un unico rigeneratore riduce l'investimento capitale visto che diminuisce il numero di colonne. Infine un notevole vantaggio è quello che gran parte del metano assorbito inizialmente è riciclato alla sezione di metanazione diminuendone così le perdite totali.

La sezione di metanazione esula dall'interesse di questa tesi, e per tale ragione sarà considerata come una "black-box" di cui si conoscono però le caratteristiche del prodotto in uscita. È sufficiente ricordare come questa sfrutti il *syngas* depurato dai composti a base di zolfo per produrre metano in reattori catalitici eserciti ad alta temperatura.

## 5.2 Modellazione del Genosorb®1753

Vista l'assenza nei simulatori di processo del solvente Genosorb®1753, si è deciso di modellarne le proprietà a partire dai dati a disposizione.

Il Genosorb®1753 è una miscela di poli-etilenglicole dimetileteri  $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$  con  $n$  compreso fra tre e otto.

Si sono confrontati inizialmente i dati sperimentali della pressione di saturazione del solvente con quelli di *default* dei singoli componenti della miscela presenti in PRO/II v.9.1. Il puro avente le caratteristiche più simili al Genosorb®1753 è il TETDGME (tetraetilenglicole dimetiletere). Si è deciso quindi di modellarne le proprietà secondo i dati a disposizione.

Il peso molecolare assegnato è pari a 301.1 kg/kmol ed è quello presente nel riferimento fornito dall'azienda produttrice ([77]), come per la gran parte degli altri dati.

### 5.2.1 Proprietà regredite da dati sperimentali

Le proprietà regredite (da [77]) in funzione della temperatura sono la pressione di saturazione, la viscosità, la conducibilità termica e la tensione superficiale.

Per quanto riguarda la tensione di vapore (sebbene sia una miscela) i dati a disposizione sono stati correlati utilizzando la seguente formula (CN20 in [78]):

$$\ln(P^{sat}) = C1 + \frac{C2}{T} + C3 \ln T + C4 T^{C5} + C6 T^3 + C7 T^6 + \frac{C8}{T^2} + \frac{C9}{T^4} + C10 T^2. \quad (5.1)$$

I parametri ricavati sono quelli riportati in Tabella 5.1 ( $P^{sat}$  in Pa e  $T$  in K), i risultati sono quelli in Figura 5.2.

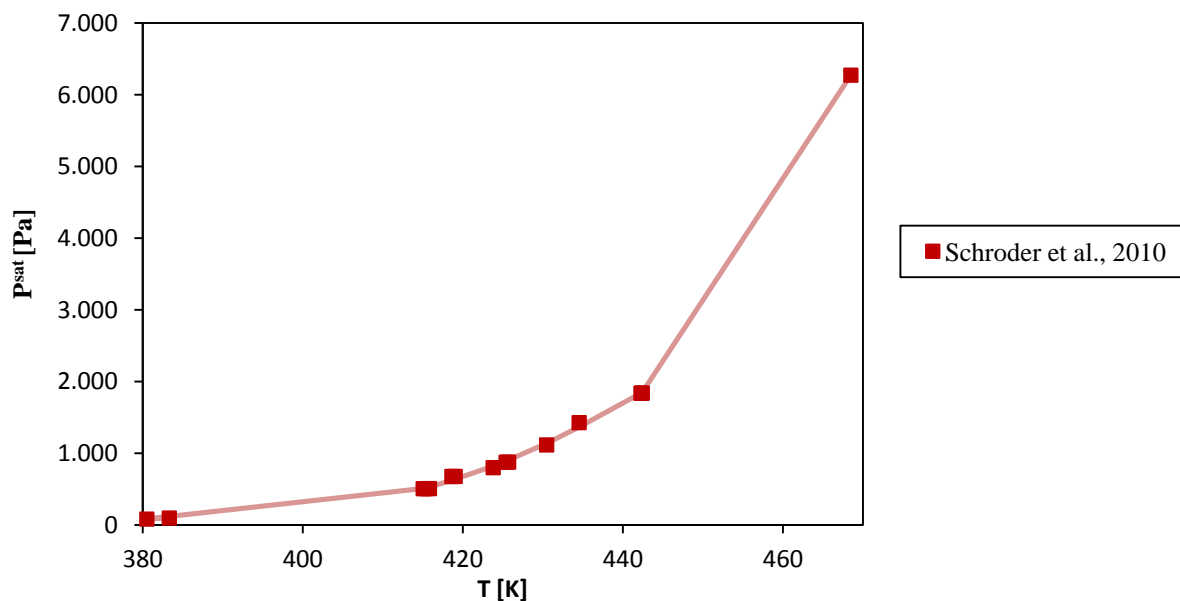
L'errore relativo medio percentuale (ERMP), definito secondo la formula (5.2) nella prossima pagina, è di circa il  $\pm 2\%$ .

La formula con cui è definito l'ERMP è:

$$ERMP = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|Prop_{calc,i} - Prop_{exp,i}|}{Prop_{exp,i}}}{n} * 100. \quad (5.2)$$

**Tabella 5.1.** Parametri regrediti per descrivere l'andamento della pressione di saturazione [Pa] del Genosorb® 1753 in funzione della temperatura [K] mediante PRO/II v9.1.

Parametro	$P^{sat}$ (T)
	valore
C1	1.14133 e+6
C2	-3.37059 e+7
C3	-189269
C4	0.818798
C5	2
C6	-0.000872005
C7	4.24569 e-13
C8	0
C9	0
C10	0



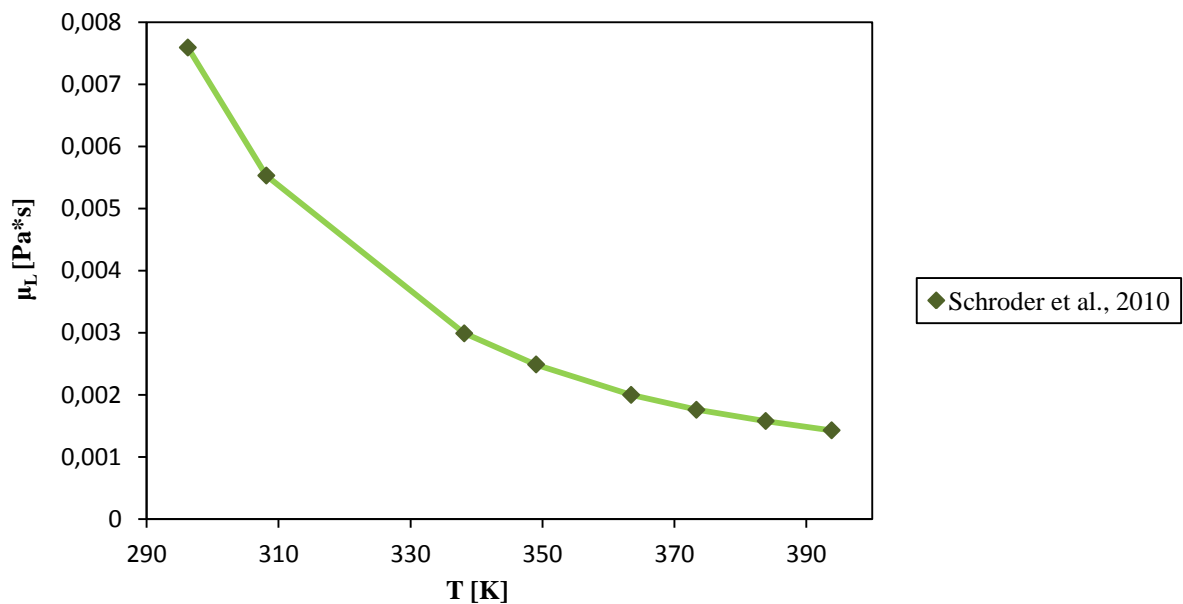
**Figura 5.2.** Andamento della pressione di saturazione del Genosorb® 1753 in funzione della temperatura. I dati sperimentali di Schroder et al. (2010) in [77] sono rappresentati dai (■) mentre la linea continua rappresenta il modello regredito.

Anche la viscosità del solvente allo stato liquido è stata correlata tramite la (5.1) dove al posto della  $P^{sat}$  vi è  $\mu_L$ ; i parametri regrediti sono riportati in tabella 5.2.

**Tabella 5.2.** Parametri regrediti per descrivere l'andamento della viscosità [ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ] del Genosorb<sup>®</sup> 1753 in fase liquida in funzione della temperatura [K].

Parametro	$\mu_L(T)$
	valore
C1	-21272.8
C2	541204
C3	3636.09
C4	-0.02226568
C5	2
C6	2.89255 e-5
C7	-2.40334 e-14
C8	0
C9	0
C10	0

I confronti fra i dati sperimentali in [77] ed i valori calcolati a partire da questi parametri riscontrano un errore relativo medio percentuale inferiore a  $\pm 1\%$ .



**Figura 5.3.** Andamento della viscosità del Genosorb<sup>®</sup> 1753 liquido in funzione della temperatura. I dati sperimentali di Schroder et al. (2010) in [77] sono rappresentati dai (◆) mentre la linea continua rappresenta il modello regredito.

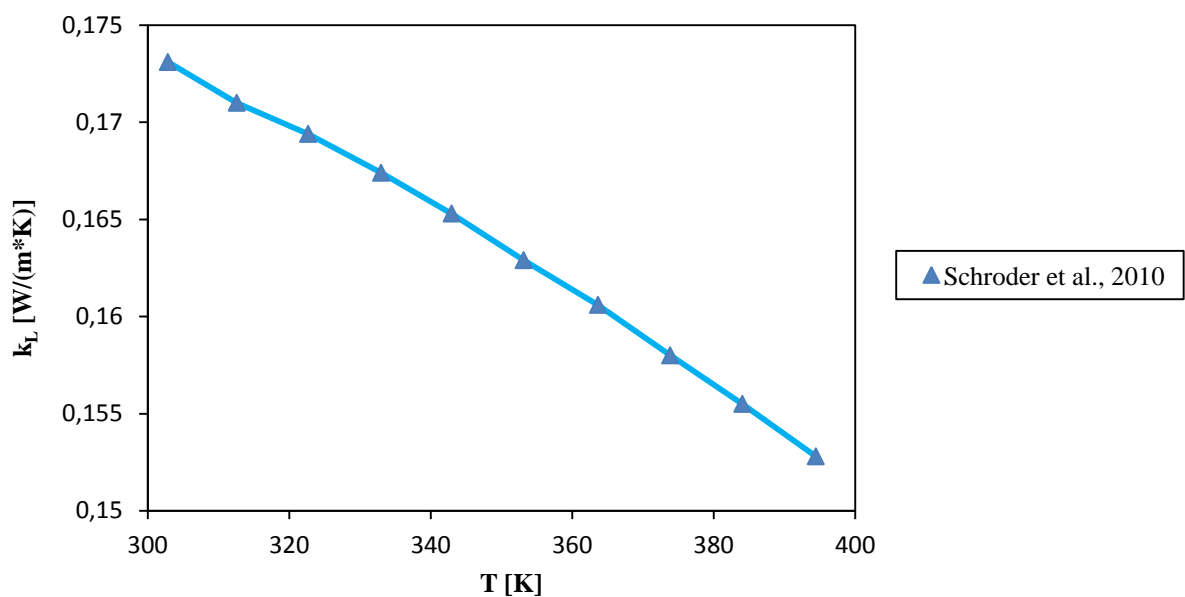
Relativamente alla conducibilità termica del Genosorb<sup>®</sup> 1753 liquido, questa è stata modellata mediante la funzione (CN1 in [78]):

$$k_L = \sum_{i=1}^n C_i T^{i-1} . \quad (5.3)$$

**Tabella 5.3.** Parametri regrediti per descrivere l'andamento della conducibilità termica [W/(m\*K)] del Genosorb®1753 liquido in funzione della temperatura [K].

Parametro	$k_L(T)$
	valore
C1	3.81369 e+6
C2	-99426.2
C3	1150.99
C4	-7.76527
C5	0.03336476
C6	-9.71081e-5
C7	1.86665 e-7
C8	-2.30452 e-10
C9	1.6581 e-13
C10	-5.29731 e-17

I parametri ricavati sono quelli riassunti in Tabella 5.3 ( $k_L$  in W/(m\*K) e T in K); mentre i risultati sono riportati in figura 5.4. L'ERMP è anche in questo caso inferiore a  $\pm 1\%$ .



**Figura 5.4.** Andamento della conducibilità termica del Genosorb®1753 liquido in funzione della temperatura. I dati sperimentali di Schroder et al. (2010) in [77] sono rappresentati dai (▲) mentre la linea continua rappresenta il modello regredito.



L'ultima variabile calcolata da dati sperimentali è la tensione superficiale che viene rappresentata col seguente modello (CN15 in [78]).

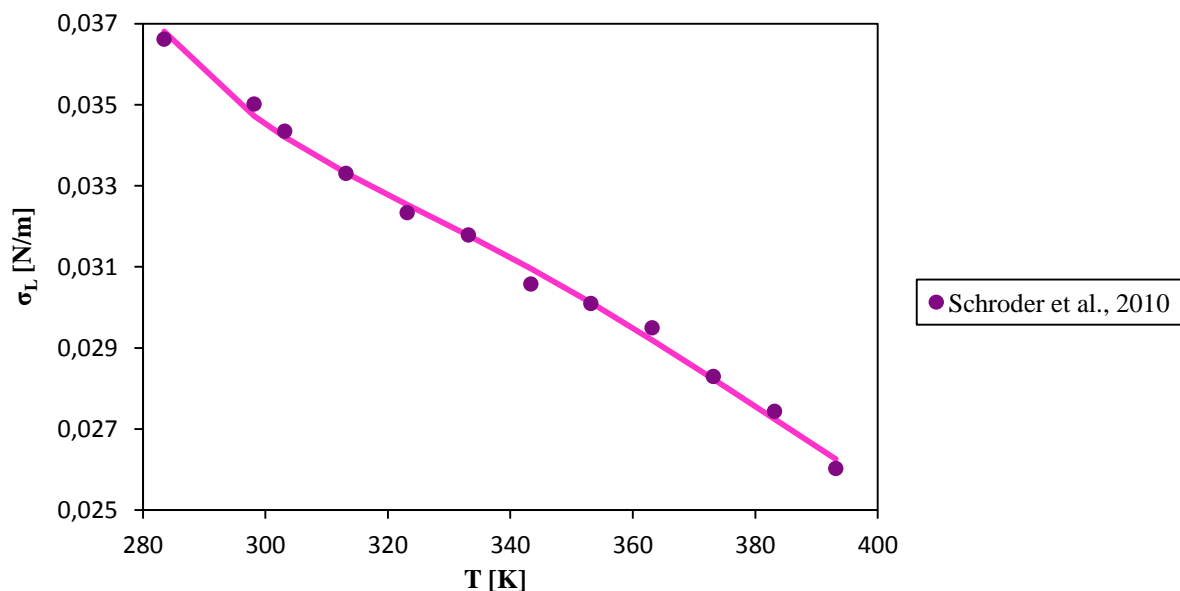
$$\begin{cases} \sigma = C1 (1 - T_r)^X \\ X = C2 + C3 T_r + C4 T_r^2 + C5 T_r^3 \end{cases} \quad (5.4)$$

Si sottolinea che la temperatura critica utilizzata (431.85 K) è quella del componente puro TETGDME non essendo disponibili altri dati sperimentali al riguardo.

**Tabella 5.4.** Parametri regrediti per descrivere l'andamento della tensione superficiale [N/m] del Genosorb<sup>®</sup>1753 in funzione della temperatura [K].

Parametro	$k_L (T)$
	Valore
C1	3.81369 e+6
C2	-99426.2
C3	1150.99
C4	-7.76527
C5	0.03336476

I parametri ricavati sono quelli in Tabella 5.4 e i confronti grafici in Figura 5.5: l'errore relativo medio percentuale corrisponde a circa il  $\pm 1\%$ .



**Figura 5.5.** Andamento della tensione superficiale del Genosorb<sup>®</sup>1753 in funzione della temperatura. I dati sperimentali di Schroder et al. (2010) in [77] sono rappresentati dai (●) mentre la linea continua rappresenta il modello regredito.

### 5.2.2 Regressione dell'entalpia in funzione della temperatura

L'andamento dell'entalpia del solvente liquido in funzione della temperatura non è stato regredito da dati sperimentali. Non sono difatti disponibili valori di questa proprietà né in letteratura né nei riferimenti forniti dall'azienda produttrice.

Si è deciso quindi di generare dei dati di entalpia in funzione della temperatura da ASPEN PLUS<sup>®</sup> perché questo simulatore descrive tale funzione in un intervallo di valori molto più ampio che quello in PRO/II.

Come in precedenza (§5.2), si sono confrontate le caratteristiche del solvente Genosorb<sup>®</sup> 1753 con quelle dei componenti della miscela e anche con quelle del DEPG. Si è riscontrato anche in questa circostanza come il TETGDME sia il componente più simile al solvente analizzato. Per modellare con maggiore accuratezza il *trend* dell'entalpia in funzione della temperatura si è determinato, dai dati sperimentali in [77], l'andamento di  $P^{sat}(T)$  con la seguente formula:

$$\ln(P^{sat}) = C1 + \frac{C2}{T+C3} + C4 T + C5 \ln T + C6 T^{C7} \text{ valida tra } C8 < T < C9 . \quad (5.5)$$

Per completezza si riassumono i parametri derivati e si riferisce l'errore relativo medio percentuale pari al  $\pm 3\%$ .

**Tabella 5.5.** Parametri regrediti per descrivere l'andamento della pressione di saturazione [Pa] del Genosorb<sup>®</sup> 1753 in funzione della temperatura [K] mediante ASPEN PLUS<sup>®</sup>.

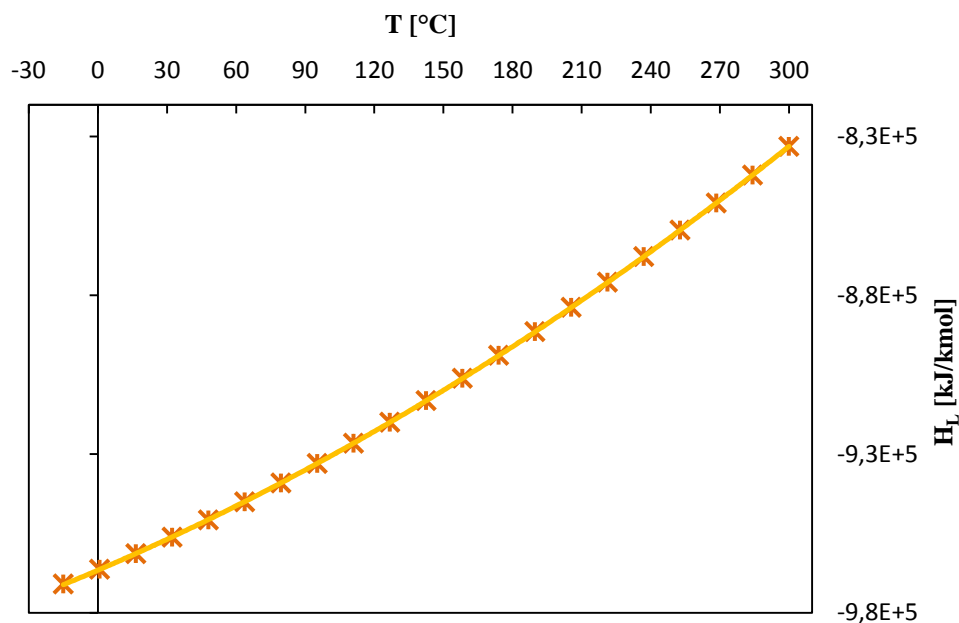
Parametro	$P^{sat}(T)$ valore
C1	64.7747
C2	-12679.4
C3	84.4731
C4	0.0151881
C5	-6.54317
C6	-1.43847 e-17
C7	4.75148
C8	243.5
C9	705

A questo punto, per generare i dati dell'entalpia si deve scegliere il modello termodinamico più idoneo per tale composto che in questa sezione è stato definito come NRTL per la fase liquida e ideale per quella gassosa. Se si inserisce un modello di fugacità per la fase vapore come quello SRK-HV la differenza media fra le entalpie è solo dello 0.1%. Per ogni considerazione inerente alla scelta di questi modelli si rimanda a §5.3.

L'andamento dell'entalpia del solvente che può essere implementato richiede tre funzioni: il calore latente, l'entalpia del liquido saturo e quella del vapore saturo.

La funzione che descrive il calore latente al variare della temperatura è la stessa nei due simulatori qualora in PRO/II si utilizzi quella di *default* del modello Library.

Per quanto invece l'andamento dell'entalpia del liquido saturo è necessaria la generazione dei valori da ASPEN PLUS® (nell'intervallo definito di temperatura tra -15°C e i 300°C). I dati ottenuti sono esposti nel seguente grafico in cui è anche presente la linea di tendenza (ricavata con Excel™) che ne descrive l'andamento.



**Figura 5.6.** Andamento dell'entalpia del Genosorb® 1753 liquido saturo in funzione della temperatura. I dati sperimentali generati con ASPEN PLUS® sono rappresentati dai (\*) mentre la linea continua rappresenta il modello regredito.

La funzione regredita (con  $R^2=1$ ) è la (5.6) e i valori dei parametri calcolati sono riassunti in Tabella 5.6:

$$H_L = \zeta T^2 + \beta T + \vartheta. \quad (5.6)$$

**Tabella 5.6.** Parametri regrediti per descrivere l'andamento dell'entalpia [kJ/kmol] del Genosorb® 1753 liquido saturo in funzione della temperatura [°C] mediante ASPEN PLUS®.

Parametro	H <sub>L</sub> (T)
	valore
$\zeta$	0.4485
$\beta$	310.6
$\vartheta$	-966603

In PRO/II lo stato di riferimento dell'entalpia dei componenti puri non è lo stesso di ASPEN PLUS<sup>®</sup>, bensì è:

$$H^{\text{rif}} = 0 \quad \text{a } (T = 0^\circ\text{C}, P = P^{\text{sat}}(0^\circ\text{C})). \quad (5.7)$$

Per ragioni di uniformità (la temperatura deve essere espressa in K) si è traslata la funzione in modo tale che questo vincolo fosse rispettato. I parametri implementati in PRO/II tramite l'equazione (5.2) sono quindi riportati nella seguente tabella 5.7.

**Tabella 5.7.** Parametri implementati in PRO/II che descrivono l'andamento dell'entalpia [kJ/kmol] del Genosorb<sup>®</sup>1753 liquido saturo in funzione della temperatura [K].

Parametro	$H_L(T)$
	valore
C1	0.4485
C2	65.58445
C3	-51977.9126

L'errore relativo medio sull'andamento dell'entalpia è inferiore a  $\pm 1\%$ .

Infine per quanto riguarda la funzione che descrive  $H_V(T)$ , si è lasciata quella di *default* (Library, PRO/II) perché ha il pregio (in queste circostanze) di considerare l'entalpia del vapore saturo come somma diretta di  $H_L$  e  $\lambda$  (calore latente).

### 5.3 Modellazione di miscele con Genosorb<sup>®</sup>1753

La modellazione dei diagrammi di equilibrio liquido-vapore di miscele contenenti il Genosorb<sup>®</sup>1753 è resa necessaria dalla considerevole differenza fra i valori ottenibili di *default* e quelli sperimentali dei VLE.

Si sono analizzate le miscele binarie composte da Genosorb<sup>®</sup>1753 con CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, *organic sulfur*, H<sub>2</sub>, CO e NH<sub>3</sub>. La carenza di dati sperimentali ha però notevolmente complicato il compito della regressione dei VLE: questo è uno dei limiti maggiori di questo studio.

In tutti i casi in cui erano a disposizione dei dati PTx, si è adottato preferibilmente un approccio  $\gamma$ - $\phi$ . Non si può teoricamente utilizzare un  $\phi$ - $\phi$  poiché le EOS classiche mal descrivono una miscela polimerica e l'utilizzo di una SAFT (o modelli simili) è altamente sconsigliabile. Dati i rari dati sperimentali presenti in letteratura, la gran parte dei parametri di questa equazione non ha validità sufficiente per essere un impiego in sede di progettazione.

Si è quindi optato per un approccio che utilizzi una combinazione di NRTL (per il coefficiente di attività della fase liquida) e SRK-HV (per la fugacità della fase vapore). L'equazione NRTL (vedi le equazioni 2.17 e 2.18) assicura ottime prestazioni nella descrizione di  $\gamma$ , mentre la scelta di questo modello in fase vapore ha il vantaggio di assicurare uniformità al lavoro essendo stata utilizzata la SRK-HV anche nella prima parte di questa tesi. Per tutte le miscele ci si è sempre serviti invece dell'equazione di Henry. Le singole scelte saranno comunque tutte motivate nei prossimi sottoparagrafi.

### 5.3.1 CO<sub>2</sub> - Genosorb<sup>®</sup>1753

La miscela composta da anidride carbonica e Genosorb<sup>®</sup>1753 è modellata secondo un approccio  $\gamma$ - $\phi$ . Sono infatti disponibili dati sperimentali PTx forniti direttamente da Clariant in [79] e la percentuale di CO<sub>2</sub> nel solvente può essere così elevata da rendere inapplicabile la legge di Henry.

In realtà i dati forniti sono del tipo temperatura, frazione molare in fase liquida e pressione parziale del puro che non è il Genosorb<sup>®</sup>1753. In [79] è stata assunta l'approssimazione per cui la pressione di equilibrio della miscela sia data dalla somma della pressione parziale della CO<sub>2</sub> e dalla pressione di saturazione del solvente a quella temperatura. Essendo inferiore a 0.01bar la  $P^{\text{sat}}$  del solvente per tutte le temperature indagate, la pressione totale è stata approssimata con quella parziale del componente non Genosorb<sup>®</sup>1753.

I parametri ottimali, regrediti per mezzo dell'apposito *tool* di PRO/II v.9.1, sono quelli ottenuti dalla serie a 120°C in [79] e sono riassunti in Tabella 5.8 .

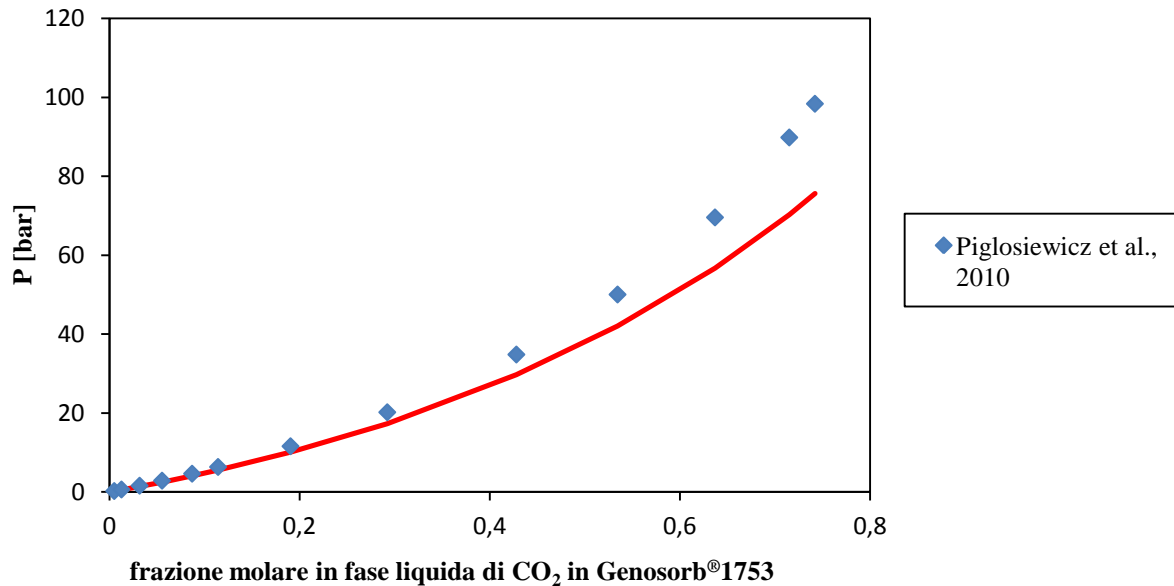
**Tabella 5.8.** Parametri regrediti per mezzo di NRTL-SRKH da dati PTx per la coppia formata da anidride carbonica e Genosorb<sup>®</sup>1753.

Parametro	CO <sub>2</sub> - Genosorb <sup>®</sup> 1753
	valore
<b>a<sub>ij</sub></b>	0.692739
<b>b<sub>ij</sub></b>	1.40099
<b>a<sub>ji</sub></b>	-1.34647
<b>b<sub>ji</sub></b>	39.3974
<b><math>\alpha_{ij}</math></b>	0.104666

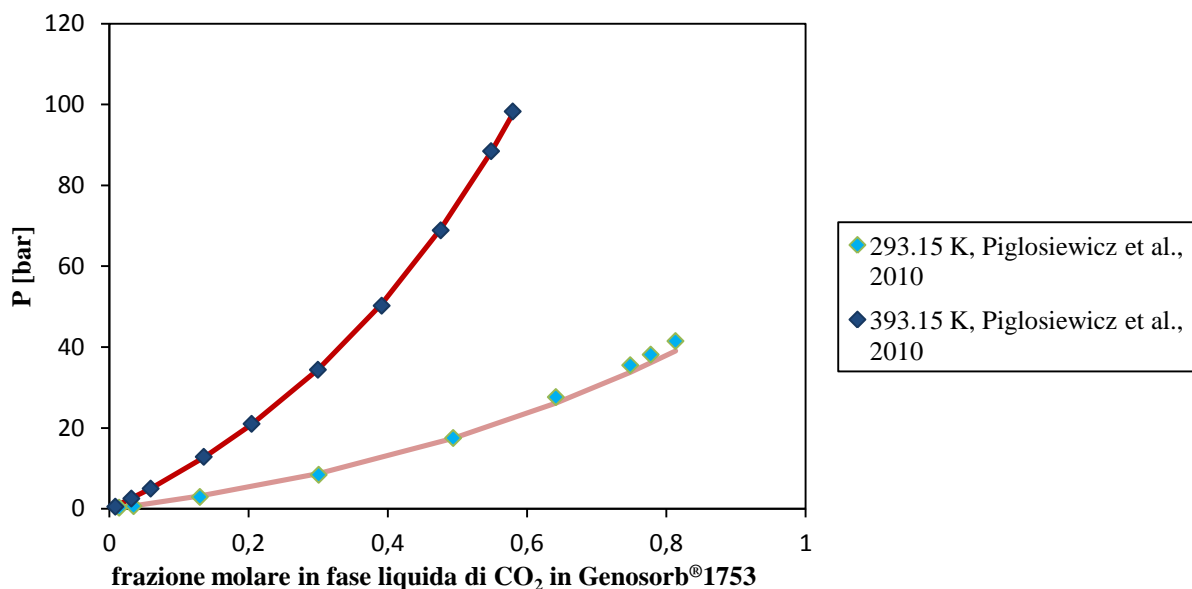
Questi parametri inseriti nel modello precedentemente definito comportano l'errore relativo medio percentuale minore di circa il  $\pm 8\%$  (ERMP calcolato sulla pressione, a  $x$  fissata). Per ciascuna serie sperimentale si è infatti variato il numero di parametri (3, 5 e 8) e calcolato di volta in volta l'ERMP.

Si riportano graficamente in Figura 5.7 l'andamento della frazione molare di CO<sub>2</sub> disciolta nel solvente a 70° e un confronto a differenti temperature (293.15K e 393.15K) in Figura 5.8.

Si nota come il modello tenda a sovrastimare leggermente la solubilità dell'anidride carbonica nel solvente puro a temperature medio basse.



**Figura 5.7.** VLE (solo curva di bolla) isoterma alla temperatura di 343.35 K della miscela CO<sub>2</sub>-Genosorb®1753. I simboli (◆) si riferiscono ai dati presenti in[79] di Piglosiewicz et al. (2010). La linea continua descrive l'equilibrio calcolato col modello NRTL-SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 5.8).



**Figura 5.8.** Diagrammi VLE (solo curva di bolla) isoterma alle temperature di 293.15 K e 393.15K della miscela CO<sub>2</sub>-Genosorb®1753. I simboli (◆) si riferiscono ai dati presenti in[79]di Piglosiewicz et al. (2010) alle relative temperature. Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello NRTL-SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 5.8).

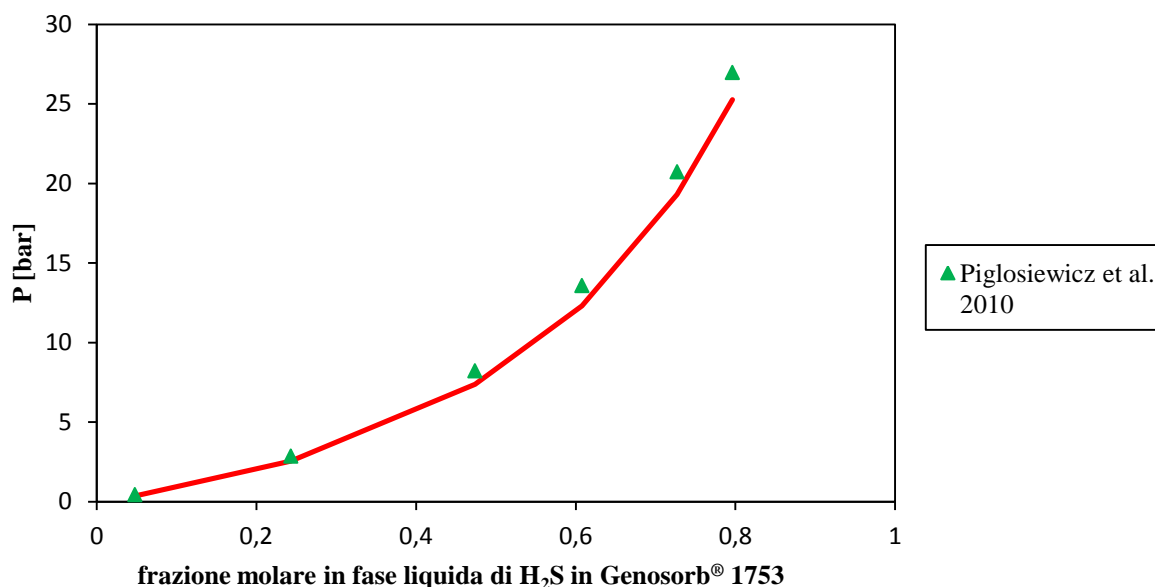
### 5.3.2 H<sub>2</sub>S - Genosorb<sup>®</sup> 1753

Anche la miscela H<sub>2</sub>S-Genosorb<sup>®</sup>1753 è regredita anch'essa secondo un approccio  $\gamma$ - $\phi$  / NRTL-SRKH e i parametri, ottenuti dalla serie corrispondente a 20°C in [79], sono riassunti nella Tabella 5.9.

**Tabella 5.9.** Parametri regrediti per mezzo di NRTL-SRKH da dati PTx per la coppia formata da acido solfidrico e Genosorb<sup>®</sup> 1753.

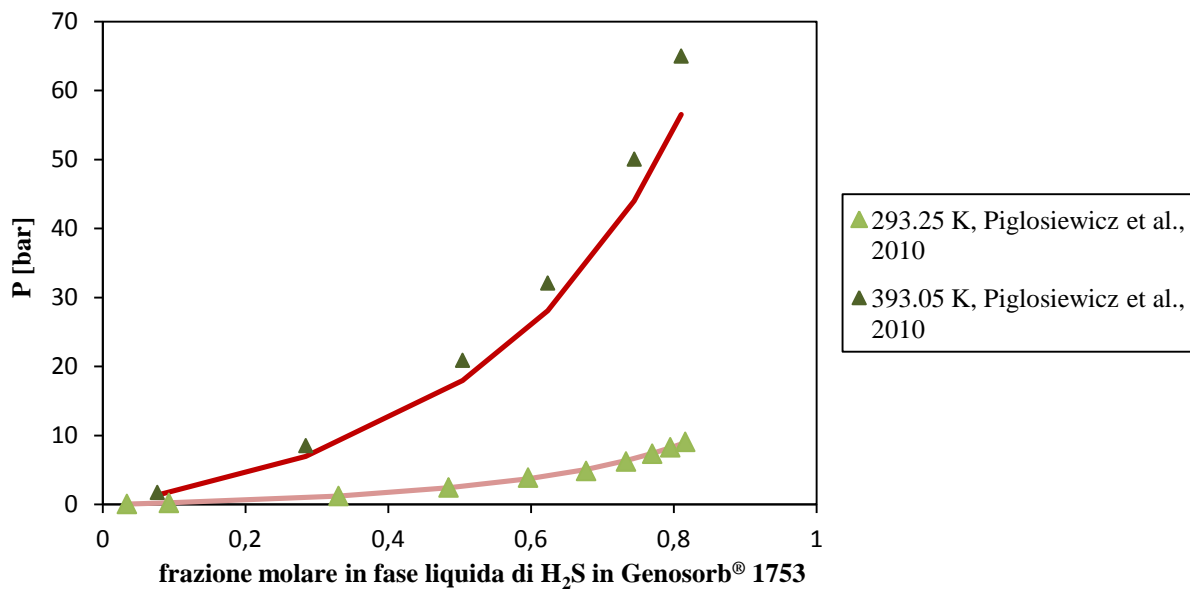
Parametro	H <sub>2</sub> S - Genosorb <sup>®</sup> 1753
	valore
$b_{ij}$	-93.308
$b_{ji}$	-445.205
$\alpha_{ij}$	0.994187

L'errore relativo medio percentuale è del  $\pm 7\%$  circa: l'andamento della solubilità è descritto in modo accettabile sia al variare della temperatura che della pressione.



**Figura 5.9.** VLE (solo curva di bolla) isoterma alla temperatura di 343.15 K della miscela H<sub>2</sub>S-Genosorb<sup>®</sup> 1753. I simboli ( $\blacktriangle$ ) si riferiscono ai dati presenti in [79] di Piglosiewicz et al. (2010). La linea continua descrive l'equilibrio calcolato col modello NRTL-SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 5.9).

Come risulta chiaro sia tramite la Figura 5.9 che soprattutto dal successivo confronto in 5.10, la precisione del modello diminuisce all'aumentare della temperatura e della pressione. Dato che le condizioni di esercizio degli assorbitori (le parti più importanti del processo) implicano solitamente basse pressioni parziali dell'acido solfidrico e basse temperature, ne consegue che l'accuratezza reale sia addirittura superiore al dato precedentemente riferito.



**Figura 5.10.** Diagrammi VLE (solo curva di bolla) isoterme alle temperature di 293.15 K e 393.15K della miscela  $H_2S$ -Genosorb<sup>®</sup>1753. I simboli ( $\blacktriangle$ ) si riferiscono ai dati presenti in [79] di Piglosiewicz et al. (2010) alle relative temperature. Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello NRTL-SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 5.9).

### 5.3.3 $CH_4$ - Genosorb<sup>®</sup>1753

La presenza di un composto apolare e poco solubile nel Genosorb<sup>®</sup>1753 come il metano, porta ad un approccio differente rispetto a quello dei casi precedenti. L'equilibrio liquido-vapore è descritto mediante la legge di Henry che in PRO/II è così definita:

$$H = \frac{P y}{x} \quad (5.8)$$

A sua volta la costante di Henry può essere modellata in funzione della temperatura e della pressione tramite la:

$$\ln H = C1 + \frac{C2}{T} + C3 \ln T + C4 P. \quad (5.9)$$

I dati a disposizione in [79] non riportano però alcun valore di composizione della fase gassosa e quindi teoricamente non si potrebbe calcolare il valore della costante di Henry. Si è quindi assunto che la fase vapore fosse composta solo da metano: ponendo  $y=1$ . Le temperature di ebollizione differiscono infatti di oltre 400°C a pressione atmosferica e perciò il metano è molto più volatile del solvente.



Per confermare tale ipotesi, si sono generati (col modello termodinamico di *default*) i valori di  $y$  nelle condizioni definite dai punti sperimentali. L'effetto della semplificazione è inferiore allo 0.1%.

Nel caso della regressione e del confronto dei risultati con i valori sperimentali si è riscontrato che l'accuratezza del modello cala bruscamente se si considera anche il contributo della pressione sul valore della costante di Henry. Per questo motivo si è deciso di non calcolare mai il parametro C4. Per quanto riguarda gli altri parametri (C1, C2 e C3) si evince come l'ERMP diminuisca al loro aumentare di numero.

Sono inoltre sorti dei dubbi sull'accuratezza dei valori a disposizione per quanto concerne le composizioni inferiori allo 0.5% mol. La frazione molare del metano presente in soluzione non è stata ricavata da misure sperimentali dirette di un campione della fase liquida. In [79] si fa infatti uso del cosiddetto metodo isoterma sintetico che tramite una serie di semplificazioni e di misure di pressioni ottiene la composizione della composizione del liquido.

Tale metodo ha gli indubbi vantaggi di essere molto semplice, rapido e di non alterare l'equilibrio che si viene a creare tra le due fasi, ma questo vale solo per composti poco solubili e molto più volatili del solvente. Purtroppo le misure dei picchi di pressione sono molto sensibili sia al rumore di fondo dello strumento sia ad errore umano.

Si è quindi deciso di regredire i parametri considerando o meno sia la presenza dei valori con  $x < 0.5\%$  mol che quelli con  $x > 5\%$  mol. La legge di Henry vale infatti in un campo ristretto di composizione e tra l'altro concentrazioni superiori al 5% mol sono difficilmente riscontrate nei comuni processi [69].

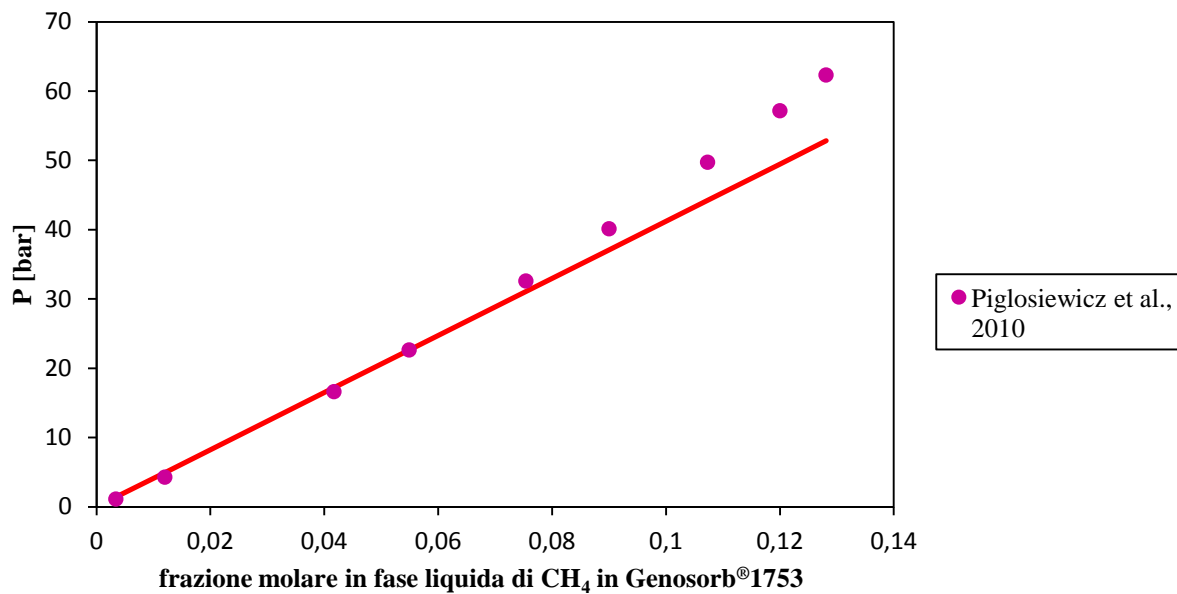
I risultati migliori sono ottenuti con tutte le serie isoterme nell'intervallo di composizione [0.005;0.05].

**Tabella 5.10.** Parametri regrediti per mezzo di NRTL-SRKH da dati PTx per la coppia formata da metano e Genosorb®1753.

Parametro	CH <sub>4</sub> - Genosorb®1753
	valore
C1	1.558783
C2	1.011681
C3	0.763939

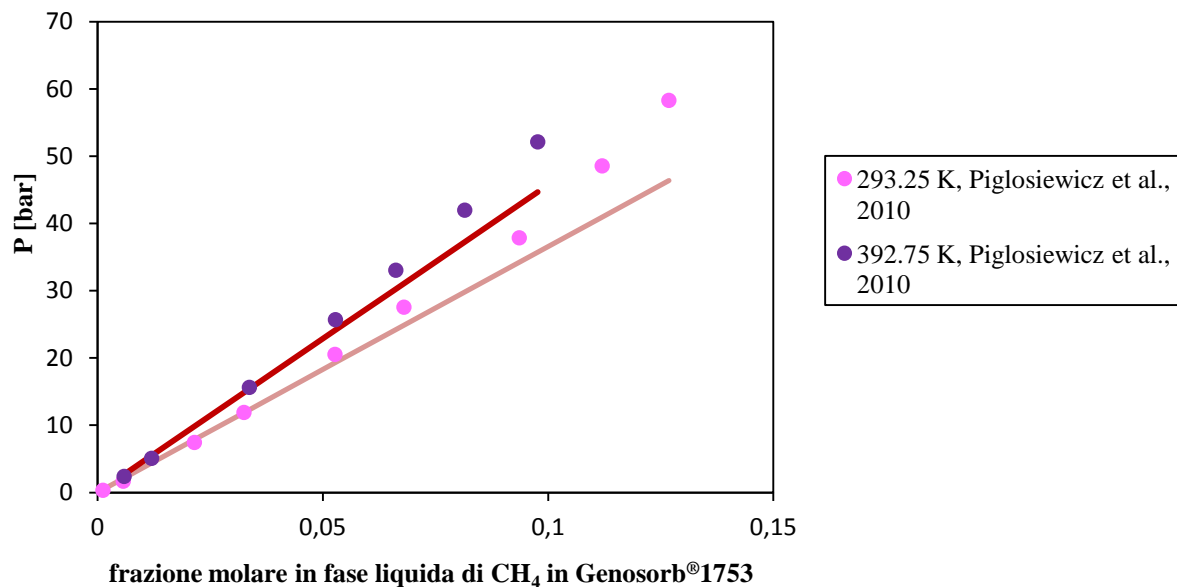
L'ERMP corrispondente è del  $\pm 5\%$  se si considera solo l'intervallo di composizione indagato, in caso contrario si attesta a circa il  $\pm 12\%$ .

L'andamento della solubilità del metano in funzione della pressione a 343.25 K è restituito in Figura 5.11, mentre in Figura 5.12 riguarda le temperature di 293.25 K e 392.75 K.



**Figura 5.11.** VLE (solo curva di bolla) isoterma alla temperatura di 343.25 K della miscela CH<sub>4</sub>-Genosorb®1753. I simboli (●) si riferiscono ai dati presenti in [79] di Piglosiewicz et al. (2010). Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato con la legge di Henry utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 5.10).

Si può notare che per tutte e tre le temperature modello tende a sovrastimare la solubilità del metano ad alte pressioni.



**Figura 5.12.** Diagrammi VLE (solo curva di bolla) isoterme alle temperature di 293.25 K e 392.75 K della miscela CH<sub>4</sub>-Genosorb®1753. I simboli (●) si riferiscono ai dati presenti in [79] di Piglosiewicz et al. (2010) alle relative temperature. Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato con la legge di Henry utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 5.10).

### 5.3.4 H<sub>2</sub>O - Genosorb<sup>®</sup>1753

La miscela di acqua e solvente è modellata secondo un approccio  $\gamma$ - $\phi$  date le caratteristiche dell'H<sub>2</sub>O e alla sua pressoché infinita solubilità nel Genosorb<sup>®</sup>1753.

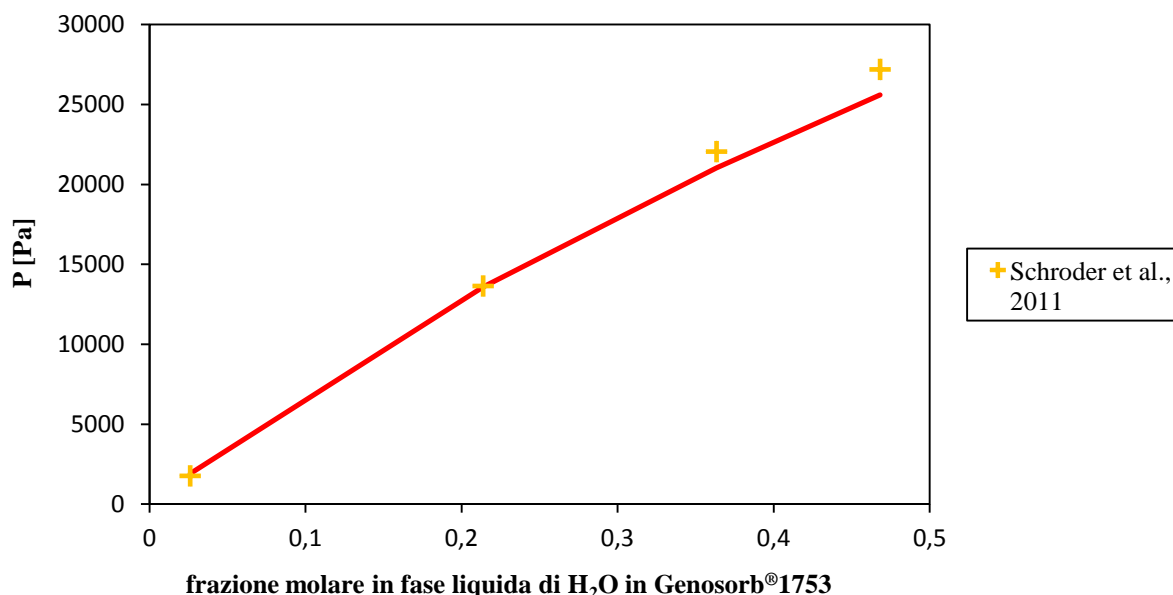
I parametri sono regrediti, mediante l'apposita funzione in PRO/II, a partire dalla serie di dati sperimentali a 40°C in [80] e sono ricapitolati nella Tabella 5.11.

**Tabella 5.11.** Parametri regrediti per mezzo di NRTL-SRKH da dati PTx per la coppia formata da acqua e Genosorb<sup>®</sup>1753.

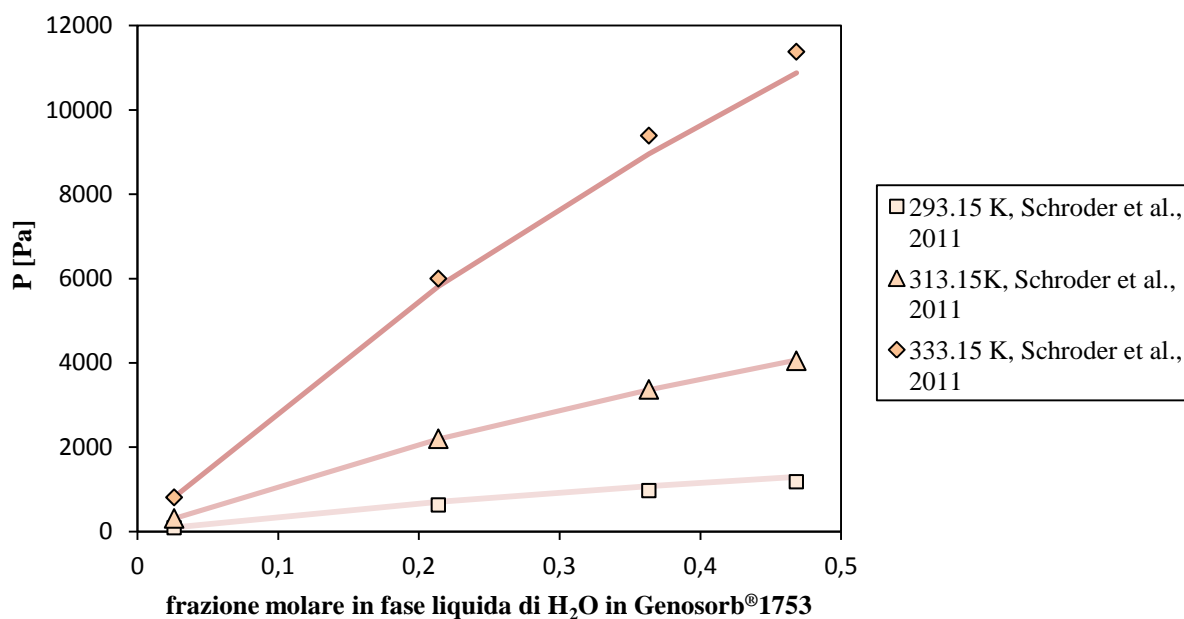
Parametro	H <sub>2</sub> O - Genosorb <sup>®</sup> 1753
	valore
$b_{ij}$	438.502
$b_{ji}$	-241.95
$\alpha_{ij}$	0.0699943

In [80] le serie a disposizione erano maggiori di numero (sei casi isotermi a 20°C, 40°C, 60°C, 80°C, 100°C e 120°C), ma per ciascuna erano forniti solo quattro valori. Il numero di parametri del modello è quindi, in questo caso, obbligatoriamente pari a tre. L'errore relativo medio percentuale si attesta al  $\pm 6\%$ .

Nelle figure 5.13, 5.14 e 5.15 sono riportati gli andamenti della solubilità dell'acqua in Genosorb<sup>®</sup>1753 al variare della temperatura.

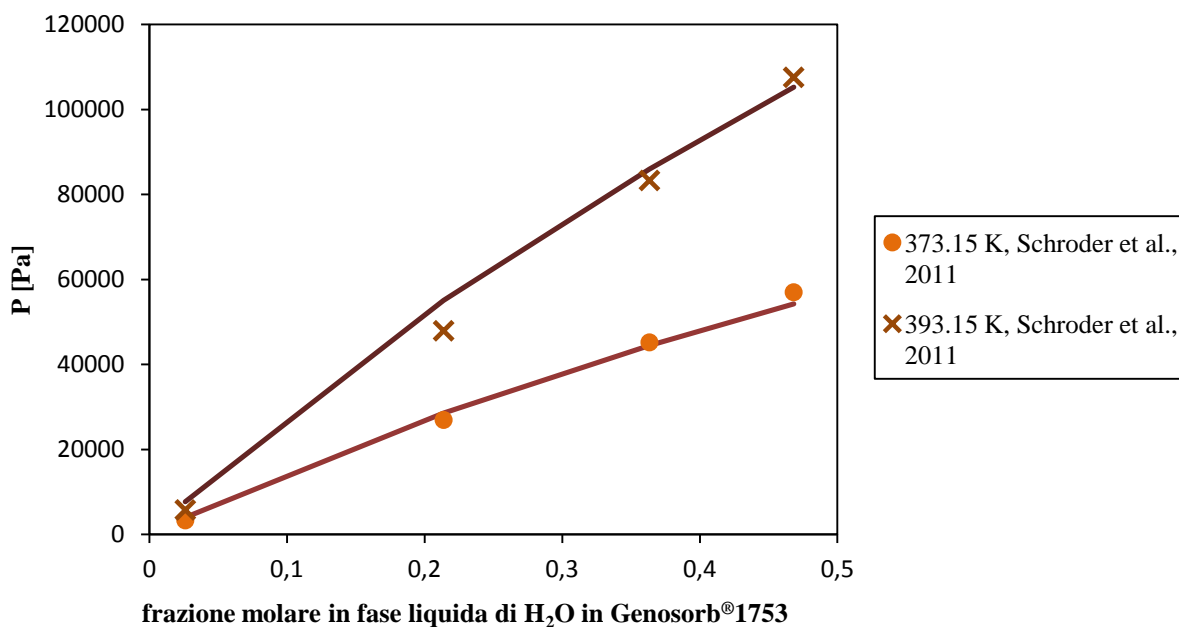


**Figura 5.13.** VLE (solo curva di bolla) isoterma alla temperatura di 353.15 K della miscela H<sub>2</sub>O-Genosorb<sup>®</sup>1753. I simboli (●) si riferiscono ai dati presenti in [80] di Schroder et al. (2011). La linea continua descrive l'equilibrio calcolato col modello NRTL-SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 5.11).



**Figura 5.14.** Diagrammi VLE (solo curva di bolla) isoterme alle temperature di 293.15 K, 313.15K e 333.15K della miscela H<sub>2</sub>O-Genosorb<sup>®</sup>1753. I simboli si riferiscono ai dati presenti in[80] di Schroder et al. (2010): (□) per la serie a 293.15K, (Δ) a 313.15K e (◇) a 333.15K. Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello NRTL-SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 5.11).

Si conclude che la solubilità dell'acqua è accuratamente descritta sia al variare della pressione che della temperatura.



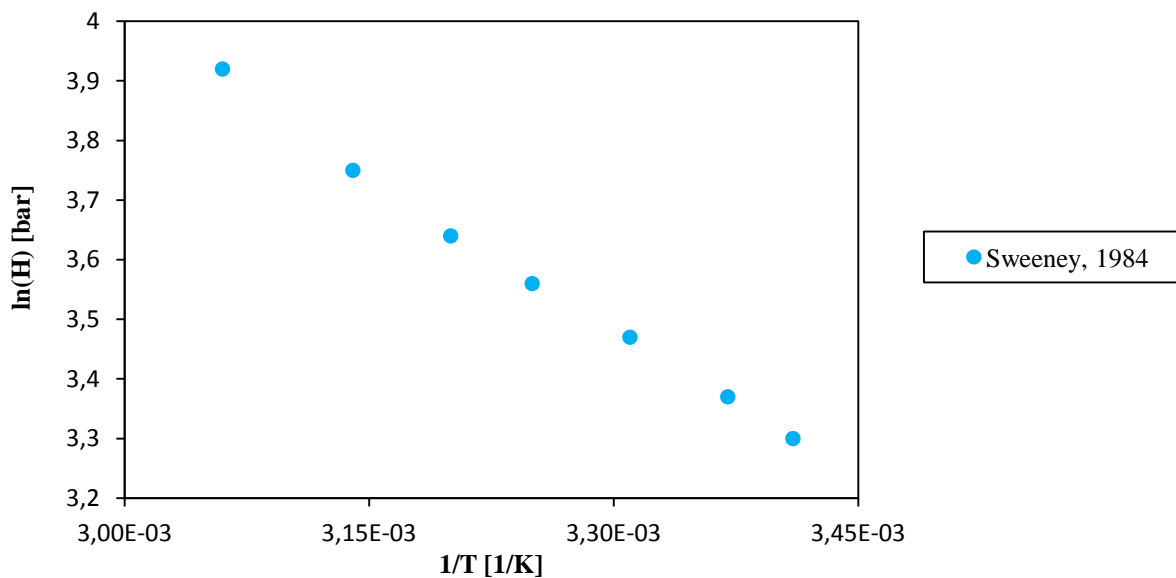
**Figura 5.15.** Diagrammi VLE (solo curva di bolla) isoterme alle temperature di 373.15 K e 393.15K della miscela H<sub>2</sub>O-Genosorb<sup>®</sup>1753. I simboli si riferiscono ai dati presenti in[80] di Schroder et al. (2010): (●) per la serie a 373.15K e (×) a 393.15K. Le linee continue descrivono l'equilibrio calcolato col modello NRTL-SRKH utilizzando i parametri regrediti (vedi Tabella 5.11).

### 5.3.5 Organic sulfur - Genosorb<sup>®</sup> 1753

Per la miscela di *organic sulfur*-Genosorb<sup>®</sup> 1753 non sono disponibili molti dati sperimentali. In letteratura sono pubblicati valori della costante di Henry in funzione della temperatura nell'articolo [81] di Sweeney (1984)<sup>12</sup>. L'azienda produttrice del solvente fornisce una lista di solubilità relative in [82], di non comprovata consistenza. Per descrivere l'equilibrio di fase è quindi vincolati ad utilizzare la legge di Henry.

I dati sperimentali nel primo caso sono stati estratti mediante il *software* Scanit v.1.0 (vedi §2.3). L'andamento del logaritmo naturale della costante di Henry in funzione dell'inverso della temperatura è stato regredito (per mezzo di Excel<sup>™</sup>) tramite una funzione lineare.

$$\ln H = \frac{C1}{T} + C2. \quad (5.10)$$



**Figura 5.16.** Andamento di  $\ln(H)$  al variare di  $1/T$ . Valori sperimentali in [81].

I parametri (ottenuti escludendo un palese *outlier* nemmeno riportato in figura) sono riportati in Tabella 5.12 e garantiscono un'ottima correttezza ( $R^2 > 0.99$ ).

**Tabella 5.12.** Parametri regrediti per mezzo della legge di Henry a partire da dati  $1/T$ -  $\ln H$  per la coppia formata dall'*organic sulfur* e Genosorb<sup>®</sup> 1753.

Parametro	<i>organic sulfur</i> - Genosorb <sup>®</sup> 1753
	valore
<b>C1</b>	-1728.5
<b>C2</b>	9.188

<sup>12</sup> Per completezza bisogna sottolineare come tali dati si riferiscano in realtà alla miscela di TETGDME e COS e non al Genosorb<sup>®</sup> 1753.

Per quanto riguarda i dati di solubilità relativa ( $k$ , definita in 5.11), essendo fornito un solo valore sperimentale, l'unica forma della legge di Henry utilizzabile è la 5.12:

$$k = \frac{x_{\text{new\_comp}}}{x_{\text{rif\_comp}}} ; \quad (5.11)$$

$$\ln H = C3 \ln T. \quad (5.12)$$

Inizialmente è necessario definire la costante di Henry alla temperatura di riferimento (298.15 K) per il metano che è componente di riferimento. I dati sperimentali considerati sono quelli nel *range* da 0.5% mol al 5% mol di metano in Genosorb<sup>®</sup> 1753 in [79]. Da questi si regredisce il valore di  $C3$ , ottenendo  $C3_{\text{rif\_comp}} = 1.028903$ .

Per trasformare il dato di solubilità relativa ( $k$ , dato alla  $T^{\text{rif}}$ ) nel parametro  $C3$  relativo al nuovo componente si è applicata la:

$$C3_{\text{new\_comp}} = \frac{C3_{\text{rif\_comp}} * \ln T^{\text{rif}} - \ln k}{\ln T^{\text{rif}}}. \quad (5.13)$$

Il valore di  $C3$  che si ottiene per il per l'*organic sulfur* è pari a 0.404895 con  $k = 35$ .

### 5.3.6 $H_2$ , $CO$ e $NH_3$ - Genosorb<sup>®</sup> 1753

Analogamente al caso precedente, anche per le miscele tra Genosorb<sup>®</sup> 1753 e idrogeno, monossido di carbonio e ammoniaca sono disponibili pochissimi dati sperimentali di equilibrio liquido-vapore. Si è considerata solo la modellazione dai dati di solubilità relativa in [82] mediante la legge di Henry ad un parametro.

I valori che si ottengono (metano e 298.15 K sono sempre i riferimenti) mediante la 5.13 e utilizzando i valori riportati in §5.3.5 sono sintetizzati nelle tabelle 5.13, 5.14 e 5.15.

**Tabella 5.13.** Parametri regrediti per mezzo della legge di Henry a partire da dati di solubilità relativa per la coppia formata da  $H_2$  e Genosorb<sup>®</sup> 1753.

Parametro	H <sub>2</sub> - Genosorb <sup>®</sup> 1753
	valore
<b>k</b>	0.15
<b>C3</b>	1.361872

**Tabella 5.14.** Parametri regrediti per mezzo della legge di Henry a partire da dati di solubilità relativa per la coppia formata da CO e Genosorb®1753.

Parametro	CO - Genosorb®1753
	valore
<b>k</b>	0.4
<b>C3</b>	1.189724

**Tabella 5.15.** Parametri regrediti per mezzo della legge di Henry a partire da dati di solubilità relativa per la coppia formata da NH<sub>3</sub> e Genosorb®1753.

Parametro	NH <sub>3</sub> - Genosorb®1753
	valore
<b>k</b>	73
<b>C3</b>	0.275874

Una notevole approssimazione dal punto di vista teorico, ma che non ha alcun risvolto sulle considerazioni finali delle successive simulazioni, è legata alla modellazione delle miscele di ammoniaca e acqua. Per questo sistema sarebbe consigliato il ricorso ad un modello elettrolitico, ma per semplicità anche in questo caso si sono applicate le 5.11, 5.12 e 5.13.

Dato che la modellazione di questi equilibri esula dall'interesse di questa tesi, si lasceranno i valori di *default* consci dell'approssimazione effettuata.





# Capitolo 6

## Simulazione del processo base

In questo capitolo si descrive nel dettaglio lo schema base del processo integrato AGR per l'assorbimento di anidride carbonica e composti dello zolfo all'interno di un impianto di metanazione. Si espone inoltre la procedura per la simulazione di tale *flowsheet* e si descrivono i risultati ottenuti.

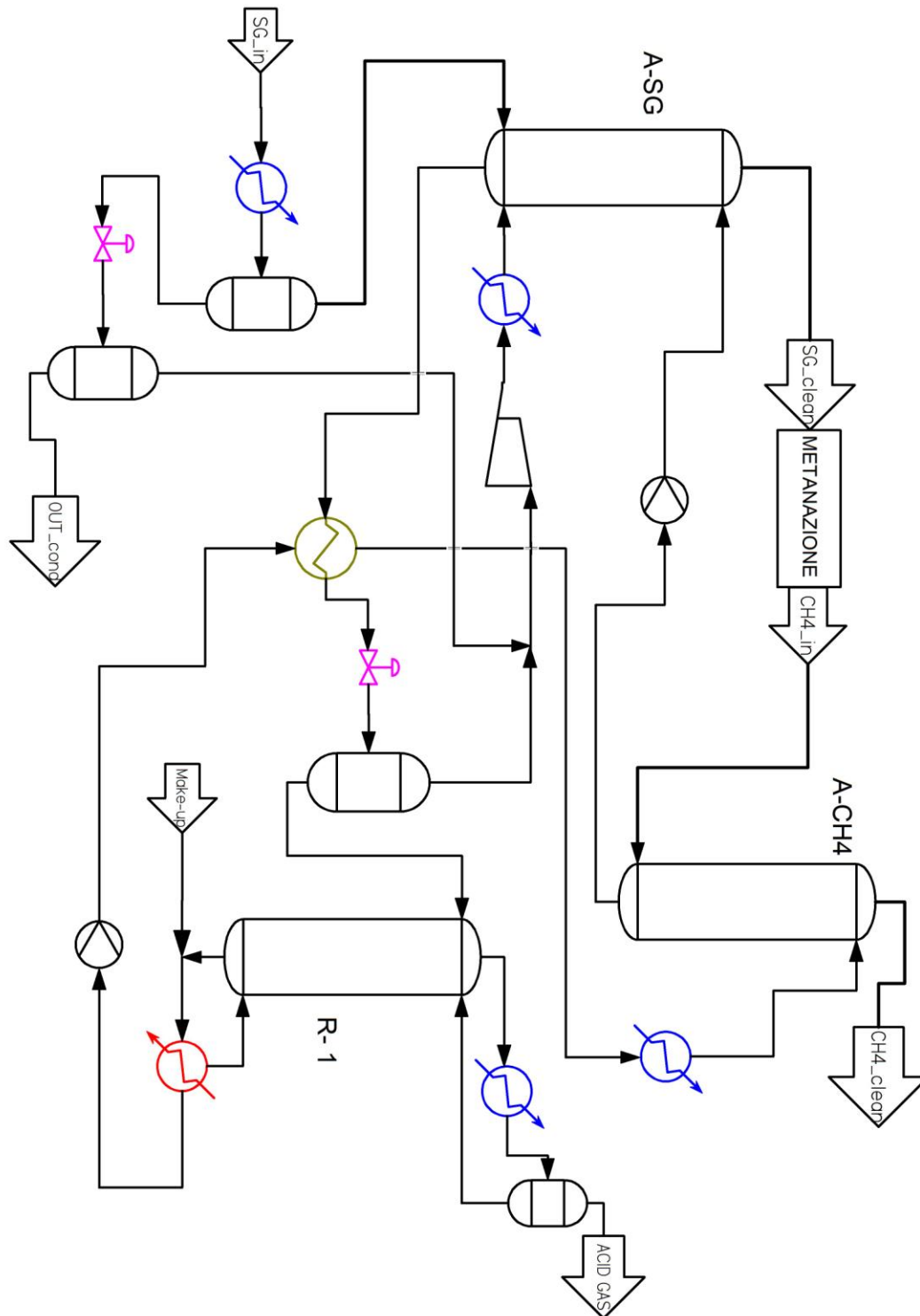
Come già accennato si tratta di uno studio di fattibilità, per cui non è quindi possibile validare i risultati ottenuti con dei dati sperimentali d'impianto. Si sono però ottenuti positivi riscontri in base all'accuratezza dei modelli regrediti dal simulatore e dal successivo confronto con i dati di un impianto AGR di riferimento [83]. Tuttavia questa parte non è riportata nella tesi per ragioni di riservatezza.

### 6.1 Descrizione dello schema base

Il caso simulato fa riferimento al *syngas* e all'SNG prodotto nell'impianto [84] (vedi tabella 6.1). Le specifiche e i vincoli progettuali da rispettare sono quelli ora elencati:

- composizione del *syngas* uscente: massimo contenuto di CO<sub>2</sub> e minimo di composti a base di zolfo (la somma delle loro frazioni molari deve essere inferiore a 1ppm);
- composizione dell'SNG uscente: percentuale molare di anidride carbonica massima ammessa compresa tra il 2% e il 2.5%;
- vanno minimizzate le perdite di CO e H<sub>2</sub>;
- le perdite di metano vanno contenute al massimo del 2-3% di quello alimentato;
- il contenuto di composti acidi nel solvente rigenerato va minimizzato;
- i composti acidi: non hanno alcun valore e tantomeno interessa il loro recupero selettivo;
- nessun vincolo di purezza sulla composizione di *stream* liquide uscenti: per esempio condense o spurghi;
- vanno minimizzati i consumi di energia elettrica e di *utility* termiche (aria, acqua di raffreddamento e vapore);
- l'*utility* al livello termico più basso è acqua di torre (temperatura minima in uscita dagli scambiatori del fluido di processo pari a 35-40°C);
- l'approccio minimo di temperatura di 10°C per gli scambiatori recuperativi;
- la temperatura massima del solvente è di 135°C.

Basandosi sul processo in figura 5.1, lo schema migliore per rispettare tali vincoli è rappresentato in Figura 6.1. Il *flowsheet* corrispondente simulato in PRO/II v.9.1 è riportato invece in appendice A.3. Le modifiche adottate e le specifiche assegnate sono ora motivate.



**Figura 6.1.** Process Flow Diagram (PFD) semplificato del processo AGR integrato base in un impianto per la produzione di SNG.

**Tabella 6.1.** *Composizione, portate relative [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream in ingresso al processo.*

	Nome della stream		Nome della stream	
	SG_FEED		CH4_FEED	
SIMULAZIONE	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.273100	5019.44	0.021503	205.42
N <sub>2</sub>	0.010000	183.79	0.019202	183.44
CO	0.392200	7208.44	0.000500	4.78
Ar	0.002000	36.76	0.003801	36.31
CH <sub>4</sub>	0.014000	257.31	0.341434	3261.82
CO <sub>2</sub>	0.100000	1837.95	0.610761	5834.78
H <sub>2</sub> S	0.010500	192.98	0.000000	0.00
<i>organic sulfur</i>	0.000100	1.84	0.000000	0.00
NH <sub>3</sub>	0.006000	110.28	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> O	0.192100	3530.70	0.002800	26.75
Genosorb®1753	0.000000	0.00	0.000000	0.00
TOT	1.000000	18379.49	1.000000	9553.30
T [°C]	178.0		40.0	
P [bar]	48.6		38.2	
FASE	Gas		Gas	
ORIGINE	Gassificazione		Metanazione	
DESTINAZIONE	A-SG		A-CH4	

### 6.1.1 Descrizione concettuale

Nel processo integrato sono presenti tre colonne: l'assorbitore dei composti a base di zolfo presenti nel *syngas*, quello per l'abbattimento dell'anidride carbonica presente nel metano prodotto nell'omonima sezione e un rigeneratore termico.

Si è deciso di non inserire una sezione di *stripping* prima della rigenerazione termica. Perché, da considerazioni analoghe a quelle che si possono trarre dal processo Rectisol<sup>®</sup>, è noto che i composti a base dello zolfo sono difficilmente desorbibili inviando solo azoto. Le specifiche molto restrittive sulla purezza del solvente rigenerato impediscono inoltre l'utilizzo di una serie di *flash* per rilasciare tutti i composti a base di zolfo assorbiti, a meno di non operare ad una pressione molto inferiore a quella atmosferica.

Nello schema di processo in Figura 6.1 è presente un *flash* a pressione intermedia che rilascia la gran parte dei composti leggeri assorbiti: se questi fossero alimentati al rigeneratore ne aumenterebbero drasticamente i consumi. La pressione di lavoro è inizialmente stata scelta in maniera tale da liberarne una quantità accettabile senza perdere troppo solvente. Si è anche riscontrato che, se la fase vapore uscente da questo *flash* fosse ri-inviata all'assorbitore A-SG, le perdite di H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> sarebbero annullate. Il costo del compressore, inserito per riportare alla pressione di esercizio dell'assorbitore del *syngas*, è quindi giustificato da tale miglioramento.

Nel PFD in Figura 6.1 è presente una sezione per il raffreddamento del *syngas* e la rimozione delle condense ottenute. Si è deciso di raffreddare l'alimentazione perché l'efficienza dell'assorbimento aumenta al diminuire della temperatura. Per di più industrialmente si consiglia, in unità simili a questa, di avere una differenza massima fra le temperature delle alimentazioni di circa 20°C. Vista l'alta pressione di lavoro in A-SG, la solubilità dei composti leggeri nelle condense ottenute nella sezione di raffreddamento non è trascurabile. Poiché non è tollerabile una perdita di questi componenti superiore al 2%, si è inserito in serie al condensatore un *flash* a pressione intermedia, il cui valore è stato definito pari a quello del *flash* intermedio per poter utilizzare un unico compressore e quindi diminuire i costi d'investimento. Si noti che tale soluzione ha il vantaggio di rimuovere un consistente quantitativo di composti acidi (soprattutto H<sub>2</sub>S) che sono solubili in acqua.

Le condense ottenute (OUT-COND) sono poi inviate nella sezione di *sour water stripping* che consente il loro corretto smaltimento: questa sezione esula dall'interesse della tesi e non è stata simulata.

Considerando l'intero *flowsheet* si è valutata la possibilità della presenza di un *make-up* di acqua/solvente persi nella fase di rigenerazione e dello spurgo dei composti acidi che potrebbero accumularsi nel *loop* del Genosorb<sup>®</sup>1753. Vista le specifiche restrittive richieste sul prodotto di fondo nella rigenerazione, i composti acidi sono totalmente rimossi nel condensatore parziale e quindi non è necessario uno spurgo in fase liquida. Si sottolinea che tale considerazione è soggetta all'approssimazione adottata di trascurare la presenza di carbonili in soluzione. Poiché questi sono difficilmente desorbibili completamente dal solvente potrebbe essere comunque necessario uno spurgo in fase liquida.

Sul *layout* completo è stato infine inserito il sistema di scambio termico, in particolare un *recuperative heat exchanger* tra la sezione di assorbimento e quella di rigenerazione. A tal proposito si noti che la posizione di questo scambiatore è cambiata rispetto allo schema in Figura 5.1. La posizione iniziale era definita per ridurre le perdite di solvente nel *flash* ed al contempo ridurre il *duty* del *reboiler*. Scegliendo invece di riciclare tutto il vapore prodotto nel *flash* intermedio, è preferibile porlo prima di questo. In questo modo le frazioni di H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> persi nella sezione di rigenerazione diminuiscono ancora e si ottiene inoltre un risparmio consistente del vapore utilizzato nella sezione di rigenerazione.

### 6.1.2 Assegnazione delle specifiche

La logica con cui sono state assegnate le specifiche al processo è strettamente collegata alla procedura di simulazione e quindi viene descritto in questo paragrafo con lo stesso ordine.

Si precisa che la scelta del numero di piatti (ideali) delle colonne è descritta da un confronto con [83].

Si è simulato per primo A-CH4: di questo si conosce l'alimentazione in uscita dalla sezione di metanazione e si possono ricavare le caratteristiche della soluzione acquosa assorbente da [83]. Il rapporto molare fra acqua e Genosorb<sup>®</sup> 1753 è di 45 a 55; la portata totale di H<sub>2</sub>O e solvente è circa metà, in base molare, di quella del *syngas* alimentato dalla sezione di gassificazione. La temperatura con cui è alimentato il solvente è la minore possibile (35°C) dato che il grado di assorbimento aumenta al suo diminuire. Si nota che non c'è un aumento sensibile della temperatura (inferiore a 5°C) lungo tale colonna (come atteso da confronti col Rectisol<sup>®</sup>). Per questo si è ipotizzato che, per incrementi di questo ordine di grandezza, non è necessario raffreddare nuovamente il prodotto di fondo.

Come secondo passo si è utilizzata tale portata (opportunamente pompata alla pressione di esercizio di A-SG) per assorbire i composti acidi contenuti nel *syngas*. Si sottolinea, come per ogni *step* delle simulazioni, si regoli la quantità di solvente alimentato cosicché tutte le specifiche siano contemporaneamente rispettate.

Le pressioni di esercizio dei due assorbitori sono mantenute uguali a quelle delle alimentazioni in fase gas perché se si riducono si abbassa l'efficienza dell'assorbimento. È comunque bene sottolineare fin da ora come non siano considerate (in nessuna unità) le perdite di carico. Si segnala inoltre che il positivo rilascio nel *syngas* pulito del metano assorbito in A-CH4, è favorito dalla differenza di pressione parziale/solubilità di questo componente nelle *stream* S12 e S5.

A questo punto si è ottimizzata la pressione del *flash* intermedio tra l'A-SG e il rigeneratore in maniera tale da limitare il rapporto di compressione (di K1) e al tempo stesso di rilasciare il maggior quantitativo possibile di leggeri.

In seguito si è modellato R1, il cui sistema di scambio termico è simulato da due *flash* preceduti da altrettanti scambiatori di calore e non nella modalità di *default* (condensatore parziale e *kettle*) poiché questa comporta notevoli problemi di origine numerica. La logica con cui sono selezionate le specifiche di queste unità è la seguente: per prima cosa assicurare il minor consumo di vapore al *reboiler* nel rispetto della specifica sulla composizione del solvente rigenerato. Inoltre il condensatore di testa deve essere esercito ad una temperatura superiore ai 40°C e contemporaneamente non avere eccessive perdite di solvente (e acqua) che dovranno essere inevitabilmente reintegrati col *make-up*.

Si è riscontrato poi che è soprattutto l'eccessivo incremento del *duty* (in valore assoluto) al condensatore ad avere un effetto deleterio.

La quantità di composti acidi uscenti dal fondo difatti aumenta e si è costretti ad innalzare (anche notevolmente) la quantità di *steam* alimentato al *reboiler*. Ciò comporta inevitabilmente maggiori portate di vapore in testa che quindi richiedono un *duty* ancora più elevata al condensatore.

La pressione di esercizio di R1 è stata definita in maniera tale che il residuo (di composizione nota) abbia una temperatura inferiore ai 135°C.

Dopo la simulazione delle singole colonne e di loro combinazioni con il *flash*, si è modellata la sezione di rimozione delle condense prodotte nel raffreddamento del gas di sintesi e della loro conseguente laminazione/compressione.

Quindi si è chiuso il *loop* del solvente (inserendo l'apposita pompa) rinviando il fondo del rigeneratore all'assorbitore A-CH4. A questo punto si è riscontrata la necessità di introdurre la portata di *make-up* per reintegrare l'acqua e il solvente persi. La quantità di H<sub>2</sub>O in uscita dal condensatore di R1 è stata fissata in maniera tale da assicurare un ottimo compromesso fra il costo dell'aumento della condensazione e quello del reintegro.

È stato inoltre inserito uno scambiatore di calore che riporti il solvente rigenerato a 35°C ed infine si è aggiunto lo scambiatore rigenerativo fra il fondo del rigeneratore (che deve essere raffreddato) e quello dell'assorbitore del *syngas* (da riscaldare). La specifica è assegnata in modo tale che la differenza minima fra le temperature delle due *stream* sia circa 10°C.

## 6.2 Simulazione dello schema base

Lo schema base è stato simulato considerando quattro casi differenti in base ai dati di equilibrio liquido-vapore per le miscele di *organic sulfur*, H<sub>2</sub>, CO e NH<sub>3</sub> con il Genosorb<sup>®</sup>1753.

Queste considerazioni sono legate al fatto che, per quanto concerne la solubilità dell'*organic sulfur*, sono presenti due riferimenti in letteratura e non si può escludere a priori uno dei *set* di parametri non essendo disponibili altri dati sperimentali affidabili per il loro confronto. Riguardo alle altre miscele, si è riscontrata una consistente differenza nella solubilità fra i dati di *default* e quelli ottenuti dai valori di solubilità relativa in [82] e quindi si sono considerati entrambi i modelli. Sono quindi indagati i seguenti quattro combinazioni:

- A. Parametri della legge di Henry della tabella 5.12 per l'*organic sulfur*-Genosorb<sup>®</sup>1753, mentre quelli di *default* per le miscele con H<sub>2</sub>, CO e NH<sub>3</sub> e solvente;
- B. Parametri della legge di Henry della tabella 5.12 per l'*organic sulfur* - Genosorb<sup>®</sup>1753, mentre quello ottenuto da [82] per le miscele con H<sub>2</sub>, CO e NH<sub>3</sub> e solvente;
- C. Parametro della legge di Henry da [82] per l'*organic sulfur* -Genosorb<sup>®</sup>1753, mentre valori di *default* per le miscele con H<sub>2</sub>, CO e NH<sub>3</sub> e solvente;
- D. Il parametro della legge di Henry (C3) di tutte le miscele sono ricavate da [82].

Per tutti i casi esaminati si sono applicate le tolleranze (generali e dei ricicli) riassunte in Tabella 6.2. Queste sono state ridotte rispetto ai valori di *default* per ottimizzare l'accuratezza sui bilanci di materia ed energia globali. Si sono ristrette sin dall'inizio della simulazione anche tutte le tolleranze dei ricicli: ciò è possibile vista la maggiore semplicità del *layout* del processo qui considerato rispetto al Rectisol<sup>®</sup> (vedi Tabella 4.5).

**Tabella 6.2.** Tolleranze generali sul flowsheet e sulle stream di riciclo.

	<i>FLWSHEET TOLERANCE</i>		<i>RECYCLE TOLERANCE</i>
<b>Temperatura</b>	0.0056°C - Assoluta	<b>Temperatura</b>	0.056°C – Assoluta
<b>Pressione</b>	0.0005 - Relativo	<b>Pressione</b>	0.001 – Relativa
<b>Duty</b>	0.0001 - Relativo	<b>Componente</b>	0.001 – Relativa
<b>Flash</b>	3E-07	<b>Escluso sotto</b>	x = 1e-9
<b>Miscellaneous</b>	0.0003 - Relativo	<b>Numero di tentativi</b>	50 - All streams

Il confronto fra i vari casi è stato eseguito regolando la portata di solvente (e i valori annessi a questa) in modo che tutte le specifiche siano rispettate contemporaneamente. Questa metodologia consente di mantenere pressoché fissi i costi di investimento del processo e di variare solo quelli operativi. L'altro parametro modificabile teoricamente senza conseguenze (rilevanti) sui costi d'investimento è la temperatura a cui il solvente può essere raffreddato dopo la rigenerazione. La filosofia che però si è tenuta nella fase di assegnazione delle specifiche (come anticipato in §6.1.2) è quella di alimentarlo alla minima temperatura possibile e quindi tale regolazione è vincolata.

Si riassumono nel seguito tutte le caratteristiche delle colonne: numero di piatti e pressione in Tabella 6.3, mentre le *stream* in ingresso o in uscita in Tabella 6.4 per l'A-SG, in Tabella 6.5 per A-CH4 e in Tabella 6.6 per R-1.

**Tabella 6.3.** Caratteristiche della colonne A-SG, A-CH4 e R-1: numero di piatti totali ideali e pressione della colonna (uguali in tutti i casi esaminati).

	<b>A-SG</b>	<b>A-CH4</b>	<b>R-1</b>
<b>NP<sub>ideali</sub></b>	15	15	10
<b>P<sub>colonna</sub> [bar]</b>	45	35	1.5

**Tabella 6.4.** Ingressi e uscite della colonna A-SG, con specificati i piatti di alimentazione/estrazione (uguali in tutti i casi esaminati).

<b>A-SG</b>	<i>Stream</i>	<b>NP<sub>ideale</sub></b>
<b>IN</b>	5	15
	8	14
	12	1
<b>OUT</b>	13	15
	SG_CLEAN	1

**Tabella 6.5.** Ingressi e uscite della colonna A-SNG, con specificati i piatti di alimentazione/estrazione (uguali in tutti i casi esaminati).

A-SNG	Stream	NP <sub>ideale</sub>
IN	10	15
	26	1
OUT	11	15
	CH4_CLEAN	1

**Tabella 6.6.** Ingressi e uscite della colonna R-1, con specificati i piatti di alimentazione/estrazione (uguali in tutti i casi esaminati).

R-1	Stream	NP <sub>ideale</sub>
IN	17	1
	20	10
	21	1
OUT	15	1
	18	10

La *stream* ottenuta dal raffreddamento della portata di gas compressa dopo il *flash* (S8) è bifasica e per questo motivo è stata alimentata al penultimo piatto di A-SG. Inoltre l'alimentazione del solvente da rigenerare è fatta in testa all'omonima colonna, perché la specifica più importante è di avere un'elevata purezza nel *loop* del Genesorb<sup>®</sup> 1753 anche a discapito di perdite superiori di acqua (e solvente).

### 6.2.1 Caso A

Le specifiche assegnate ai *flash* e agli scambiatori di calore nel caso A sono riportate nella Tabella 6.7; l'unico valore che differisce di caso in caso è quello del *duty* del *reboiler* ( $Q_R$ ).

**Tabella 6.7.** Specifiche assegnate agli scambiatori di calore e ai *flash* (uguali in tutti i casi esaminati eccetto per il valore del *Duty* al *reboiler*).

UNITA'	SPECIFICHE
COND1	$Duty = -4.50 \text{ MW}$
COND_AFTER	$T_{out} = 40 \text{ °C}$
E_ALIM	$T_{out} = 40 \text{ °C}$
E_A-CH4	$T_{out} = 35.0 \text{ °C}$
E_INT-EN	$T_{out.S25} = 51.0 \text{ °C}$
REBOILER	$Duty = 23.5 \text{ MW}$
F1	$\Delta P_{car} = 0.0 \text{ MPa} ; Duty = 0.00 \text{ MW}$
F2	$P = 5.0 \text{ MPa} ; Duty = 0.00 \text{ MW}$
F3	$\Delta P_{car} = 0.0 \text{ MPa} ; Q_{H2O.ACID.GAS} = 80 \text{ kmol/h}$
F4	$\Delta P_{car} = 0.0 \text{ MPa} ; Duty = 0.00 \text{ MW}$
FLASH_INTERM	$P = 0.28 \text{ MPa} ; Duty = 0.00 \text{ MW}$



La temperatura di uscita del fluido di processo è sempre stata mantenuta al di sotto di 135°C; si è scelto il valore minimo di temperatura concesso solo per il solvente alimentato in A-CH4. Tale decisione è dovuta al fatto che non solo l'assorbimento aumenta al diminuire di questo parametro, ma anche che la temperatura del solvente si alza (lungo A-CH4) di circa solo 2°C. La capacità termica del Genosorb®1753 è notevolmente superiore (come restituito in Tabella 6.8) a quella del metanolo che è per questo motivo soggetto a consistenti raffreddamenti intermedi nel Rectisol® in modo da non diminuire l'effetto assorbente.

**Tabella 6.8.** Calore specifico alla temperatura di 20°C del Genosorb®1753, del metanolo e dell'acqua (inserita come riferimento) [77].

Composto	$c_{p,20^{\circ}\text{C}}$ [J/(mol*K)]
Genosorb®1753	617.3
Metanolo	79.5
Acqua	75.4

Partendo dal livello termico più basso, è confermata l'ipotesi (in §6.1.2) secondo cui non è necessario un ulteriore scambiatore fra i due assorbitori.

Le specifiche assegnate ai *flash* (uguali in tutti quattro i casi) sono ora motivate nel dettaglio:

- F1: separatore di fase inserito per separare le condense acide ottenute da E-ALIM;
- F2: *flash* adiabatico alla medesima pressione di FLASH\_INTERM inserito per ridurre le perdite di H<sub>2</sub> e CO nelle condense;
- F3: posto dopo COND1 per consentire la rimozione in fase vapore di 80 kmol/h di acqua. In realtà il condensatore posto prima di questo *vessel* esegue l'intero raffreddamento, mentre viene posto in serie un barilotto (adiabatico) per scaricare le condense e rilasciare la fase vapore.
- F4: inserito per separare la fase vapore ottenuta nello scambiatore di calore precedente. In realtà è presente un unico *reboiler*.
- FLASH\_INTERM: *flash* adiabatico alla pressione di 5 bar definita in maniera tale da assicurare un ottimo compromesso fra la percentuale di componenti di valore persi e il rapporto di compressione.

La modellazione del condensatore parziale in testa, e del *reboiler* al fondo di R-1, è così definita solo per ragioni di natura numerica come anticipato nel precedente sottoparagrafo.

Il vincolo assegnato su F3 comporta la necessità del reintegro di parte dell'acqua persa tramite l'apposita portata di *make-up* (vedi Tabella 6.9), affinché la composizione della soluzione acquosa di solvente alimentato in A-CH4 sia quella prestabilita. È inoltre necessario reintegrare il Genosorb®1753 perso in fase di assorbimento: il valore assegnato è da ritenersi altamente indicativo, nella pratica ci si aspetta che il quantitativo richiesto sia superiore ma comunque trascurabile sul totale.

**Tabella 6.9.** *Composizione, portate relative [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream di make-up nel caso A.*

<b>CASO A</b>	<i>Nome della stream</i>	
	<b>MAKE-UP</b>	
<b>SIMULAZIONE</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	0.000000	0.00
<b>N<sub>2</sub></b>	0.000000	0.00
<b>CO</b>	0.000000	0.00
<b>Ar</b>	0.000000	0.00
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.000000	0.00
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.000000	0.00
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0.000000	0.00
<i>organic sulfur</i>	0.000000	0.00
<b>NH<sub>3</sub></b>	0.000000	0.00
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.999632	27.15
<b>Genosorb®1753</b>	0.000368	0.01
<b>TOT</b>	1.000000	27.16
<b>T [°C]</b>	20.0	
<b>P [bar]</b>	1.5	
<b>FASE</b>	Liquido	
<b>ORIGINE</b>	Make-up	
<b>DESTINAZIONE</b>	A-CH4	

Sono infine restituite in Tabella 6.10 le specifiche alle altre unità presenti nella simulazione.

**Tabella 6.10.** *Specifiche assegnate al compressore, alle pompe e alle valvole (uguali in tutti i casi esaminati).*

<b>UNITA'</b>	<b>SPECIFICHE</b>
K1	P <sub>out</sub> = 45.0 bar; Efficienza adiabatica = 85%
PUMP-HP-VHP	P <sub>out</sub> = 45.0 bar
PUMP-LP-HP	P <sub>out</sub> = 35.0 bar
V1	P <sub>out</sub> = 45.0 bar
V2	P <sub>out</sub> = 35.0 bar

L'efficienza adiabatica ( $\eta_{iso}$ ) assegnata al compressore è descritta da [83] ed è definita come:

$$\eta_{iso} = \frac{W_{ideale}}{W_{reale}}. \quad (6.1)$$

Le pompe sono considerate come unità ideali ( $\eta_{iso} = 100\%$ ) poiché il loro consumo reale non influenza le considerazioni generali sul processo, essendo inferiore di un ordine di grandezza rispetto alla potenza richiesta dal compressore.

La simulazione è stata eseguita escludendo inizialmente E\_A-CH<sub>4</sub> e poi includendolo: le caratteristiche delle uscite dal processo sono riportate in Tabella 6.11 e 6.12.

**Tabella 6.11.** Risultati della simulazione del processo base nel caso A. Stream in uscita: SG\_CLEAN e CH<sub>4</sub>\_CLEAN con relative portate [kmol/h], composizioni molari, temperatura e pressione.

<b>CASO A</b>	Nome della stream		Nome della stream	
	<b>SG_CLEAN</b>		<b>CH<sub>4</sub>_CLEAN</b>	
<b>SIMULAZIONE</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	0.250124	5031.51	0.051417	179.68
<b>N<sub>2</sub></b>	0.010230	205.78	0.046083	161.04
<b>CO</b>	0.357220	7185.87	0.001168	4.08
<b>Ar</b>	0.002085	41.94	0.008877	31.02
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.020193	406.20	0.890792	3112.91
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.359087	7223.44	0.000003	0.01
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0.000000	0.01	0.000000	0.00
<i>organic sulfur</i>	0.000001	0.02	0.000000	0.00
<b>NH<sub>3</sub></b>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.001060	21.32	0.001660	5.80
<b>Genosorb®1753</b>	0.000000	0.01	0.000000	0.00
<b>TOT</b>	1.000000	20116.10	1.000000	3494.54
<b>T [°C]</b>	37.3		35.0	
<b>P [bar]</b>	45.0		35.0	

**Tabella 6.12.** Risultati della simulazione del processo base nel caso A. Stream in uscita: ACID\_GAS e OUT\_COND con relative portate [kmol/h], composizioni molari, temperatura e pressione.

<b>CASO A</b>	Nome della stream		Nome della stream	
	<b>ACID_GAS</b>		<b>OUT_COND</b>	
<b>SIMULAZIONE</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	0.012377	7.42	0.001660	6.24
<b>N<sub>2</sub></b>	0.000317	0.19	0.000061	0.23
<b>CO</b>	0.017481	10.48	0.003402	12.79
<b>Ar</b>	0.000083	0.05	0.000016	0.06
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.000033	0.02	0.000000	0.00
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.519732	311.59	0.036625	137.69
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0.260225	156.01	0.009826	36.94
<i>organic sulfur</i>	0.002102	1.26	0.000146	0.55
<b>NH<sub>3</sub></b>	0.054210	32.50	0.020689	77.78
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.133440	80.00	0.927575	3487.20
<b>Genosorb®1753</b>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
<b>TOT</b>	1.000000	599.52	1.000000	3759.48
<b>T [°C]</b>	60.6		37.7	
<b>P [bar]</b>	1.5		5.0	

Per rispettare tutti i vincoli progettuali (§6.1) si è calcolato che la portata di solvente in soluzione acquosa al 45%mol fosse deve essere a circa 9504kmol/h con soli 3 ppm di H<sub>2</sub>S disciolti.

Dall'analisi dei risultati si riscontra una perdita di metano pari allo 0.01% di quello entrante nel *syngas* e di circa lo 0.001% se si considera anche quello prodotto nella sezione di metanazione. Anche le perdite degli altri composti di valore sono un ordine di grandezza inferiori rispetto a quelle massime ammesse: sia per l'idrogeno che il monossido di carbonio ammontano allo 0.3% circa. È confermato inoltre il rilascio nell'assorbitore A-SG del CH<sub>4</sub> assorbito nell'omonima colonna dal solvente.

La frazione molare di acido solfidrico nella *stream* ACID\_GAS è circa il 26% mol. Qualora fosse richiesta una concentrazione maggiore sarebbe necessario inserire un'ulteriore colonna di stripping della CO<sub>2</sub> residua e rivedere eventualmente tutta la sezione a valle di A-SG.

I consumi di *utility*, espressi mediante i relativi *duty* degli scambiatori di calore<sup>13</sup> sono riassunti in tabella 6.13.

**Tabella 6.13.** Risultati della simulazione del processo base nel caso A: *duty*, in MW, di F3 e degli scambiatori di calore.

UNITA'	<i>Duty</i> [MW]
F3	-1.39
COND_AFTER	-28.07
E_ALIM	-73.75
E_A-CH4	-9.54
REBOILER	23.50

Il notevole risparmio conseguito mediante E-INT-EN, in cui l'approccio di temperatura è di 11°C, è pari a 110.72 MW (per metà riferito ai fluidi refrigeranti e per il resto al vapore altrimenti utilizzati).

Per quanto riguarda il consumo di energia elettrica sono riportate le potenze richieste dalle singole unità, in cui quella del compressore è circa 10 volte la somma di quella delle pompe.

**Tabella 6.14.** Risultati della simulazione del processo base nel caso A: potenza elettrica [kW] richiesta da K1, PUMP-LP-HP e PUMP-HP-VHP.

UNITA'	P <sub>el</sub> [kW]
K1	17743
PUMP-LP-HP	1292
PUMP-HP-VHP	495

<sup>13</sup> Non è riportato in nessun caso il valore del *duty* di COND1 essendo una specifica.

### 6.2.2 Caso B

Per rispettare tutte le specifiche assegnate, nel secondo caso esaminato si sono variate la portata di *make-up* (vedi tabella 6.15) e il *duty* al *reboiler* fissato pari a 22MW.

**Tabella 6.15.** *Composizione, portate relative [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream di make-up nel caso B.*

<b>CASO A</b>	<i>Numero della stream</i>	
	<b>MAKE-UP</b>	
<b>SIMULAZIONE</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	0.000000	0.00
<b>N<sub>2</sub></b>	0.000000	0.00
<b>CO</b>	0.000000	0.00
<b>Ar</b>	0.000000	0.00
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.000000	0.00
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.000000	0.00
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0.000000	0.00
<i>organic sulfur</i>	0.000000	0.00
<b>NH<sub>3</sub></b>	0.000000	0.00
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.999755	40.78
<b>Genosorb®1753</b>	0.000245	0.01
<b>TOT</b>	1.000000	40.79
<b>T [°C]</b>	20.0	
<b>P [bar]</b>	1.5	
<b>FASE</b>	Liquido	
<b>ORIGINE</b>	Make-up	
<b>DESTINAZIONE</b>	A-CH4	

La portata di solvente è la medesima del caso A e la quantità di H<sub>2</sub>S disciolto nel Genosorb®1753 è anche in questo caso trascurabile (4ppm).

I risultati della simulazione sono riassunti nelle Tabelle 6.16 e 6.17 per le *stream* in uscita al processo, in Tabella 6.18 per i *duty* degli scambiatori di calore e in Tabella 6.19 per le potenze elettriche richieste.

Rispetto al caso precedente si nota che la quantità di CO e H<sub>2</sub> assorbiti dal solvente diminuisca: ne consegue un minor consumo elettrico del compressore. Si ricorda che l'implementazione della costante di Henry di H<sub>2</sub>, CO e NH<sub>3</sub> con Genosorb®1753 altera (visto che è regredita anche la coppia H<sub>2</sub>O-Genosorb®1753) di riflesso quelle tra questi componenti e l'acqua.

Le perdite di leggeri si riducono, sia in ACID\_GAS che in OUT\_COND, di oltre un ordine di grandezza rispetto al caso A.

Tutte le considerazioni sul sistema di scambio termico restano valide: nello scambiatore E\_INT-EN si risparmia una quantità di calore pressoché identica al caso A, con lo stesso approccio di temperatura.

**Tabella 6.16.** Risultati della simulazione del processo base nel caso B. Stream in uscita: SG\_CLEAN e CH4\_CLEAN con relative portate [kmol/h], composizioni molari, temperatura e pressione.

<b>CASO B</b>	<i>Nome della stream</i>		<i>Nome della stream</i>	
	<b>SG_CLEAN</b>		<b>OUT_CH4</b>	
<b>SIMULAZIONE</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	0.252703	5022.71	0.057438	202.08
<b>N<sub>2</sub></b>	0.010272	204.16	0.045776	161.05
<b>CO</b>	0.362667	7208.35	0.001327	4.67
<b>Ar</b>	0.002089	41.53	0.008820	31.03
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.020410	405.66	0.884950	3113.45
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.350695	6970.39	0.000003	0.01
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0.000001	0.01	0.000000	0.00
<i>organic sulfur</i>	0.000001	0.02	0.000000	0.00
<b>NH<sub>3</sub></b>	0.000017	0.34	0.000020	0.07
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.001145	22.75	0.001666	5.86
<b>Genosorb®1753</b>	0.000001	0.01	0.000000	0.00
<b>TOT</b>	1.000000	19875.93	1.000000	3518.22
<b>T [°C]</b>	37.3		35.0	
<b>P [bar]</b>	45.0		35.0	

**Tabella 6.17.** Risultati della simulazione del processo base nel caso B. Stream in uscita: ACID\_GAS e OUT\_COND con relative portate [kmol/h], composizioni molari, temperatura e pressione.

<b>CASO B</b>	<i>Nome della stream</i>		<i>Nome della stream</i>	
	<b>ACID_GAS</b>		<b>OUT_COND</b>	
<b>SIMULAZIONE</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	0.000077	0.05	0.000003	0.01
<b>N<sub>2</sub></b>	0.000433	0.28	0.000442	1.74
<b>CO</b>	0.000263	0.17	0.000005	0.02
<b>Ar</b>	0.000108	0.07	0.000112	0.44
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.000031	0.02	0.000000	0.00
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.637372	412.08	0.073799	290.24
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0.212256	137.23	0.014173	55.74
<i>organic sulfur</i>	0.001655	1.07	0.000191	0.75
<b>NH<sub>3</sub></b>	0.024067	15.56	0.023978	94.30
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.123737	80.00	0.887297	3489.59
<b>Genosorb®1753</b>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
<b>TOT</b>	1.000000	646.53	1.000000	3932.83
<b>T [°C]</b>	60.6		37.7	
<b>P [bar]</b>	1.5		5.0	

**Tabella 6.18.** Risultati della simulazione del processo base nel caso B: duty, in MW, di F3 e degli scambiatori di calore.

UNITA'	Duty [MW]
F3	-3.02
COND_AFTER	-16.86
E_ALIM	-73.75
E_A-CH4	-9.54
REBOILER	22.00

**Tabella 6.19.** Risultati della simulazione del processo base nel caso B: potenza elettrica [kW] richiesta da K1, PUMP-LP-HP e PUMP-HP-VHP.

UNITA'	P <sub>el</sub> [kW]
K1	9682
PUMP-LP-HP	1320
PUMP-HP-VHP	494

### 6.2.3 Caso C

Nel caso C, la portata di solvente ottimale è pari a 7500 kmol/h,  $Q_R=22\text{MW}$  mentre le caratteristiche del *make-up* sono quelle in Tabella 6.20.

**Tabella 6.20.** Composizione, portate relative [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream di *make-up* nel caso C.

CASO C	Numero della stream	
	MAKE-UP	
SIMULAZIONE	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.000000	0.00
CO	0.000000	0.00
Ar	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> S	0.000000	0.00
<i>organic sulfur</i>	0.000000	0.00
NH <sub>3</sub>	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> O	0.999732	33.72
Genosorb®1753	0.000268	0.01
TOT	1.000000	33.73
T [°C]	20.0	
P [bar]	1.5	
FASE	Liquido	
ORIGINE	Make-up	
DESTINAZIONE	A-CH4	

Per questo *set* di parametri, la specifica limitante diventa quella sull'anidride carbonica residua nell'SNG: le caratteristiche delle *stream* in uscita sono riportate nelle Tabelle 6.21 e 6.22.

**Tabella 6.21.** Risultati della simulazione del processo base nel caso C. Stream in uscita: SG\_CLEAN e CH4\_CLEAN con relative portate [kmol/h], composizioni molari, temperatura e pressione.

<b>CASO C</b>	Nome della stream		Nome della stream	
	SG_CLEAN		OUT_CH4	
<b>SIMULAZIONE</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>
H <sub>2</sub>	0.250100	5023.94	0.051946	188.16
N <sub>2</sub>	0.009873	198.33	0.046524	168.52
CO	0.357781	7187.00	0.001190	4.31
Ar	0.001999	40.16	0.009055	32.80
CH <sub>4</sub>	0.018524	372.10	0.868810	3147.02
CO <sub>2</sub>	0.360645	7244.53	0.020838	75.48
H <sub>2</sub> S	0.000000	0.01	0.000000	0.00
<i>organic sulfur</i>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
NH <sub>3</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> O	0.001078	21.65	0.001637	5.93
Genosorb®1753	0.000000	0.01	0.000000	0.00
TOT	1.000000	20087.73	1.000000	3622.22
T [°C]	37.3		35.0	
P [bar]	45.0		35.0	

**Tabella 6.22.** Risultati della simulazione del processo base nel caso C. Stream in uscita: ACID\_GAS e OUT\_COND con relative portate [kmol/h], composizioni molari, temperatura e pressione.

<b>CASO C</b>	Nome della stream		Nome della stream	
	ACID_GAS		OUT_COND	
<b>SIMULAZIONE</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>
H <sub>2</sub>	0.013003	6.51	0.001660	6.24
N <sub>2</sub>	0.000320	0.16	0.000061	0.23
CO	0.018176	9.10	0.003402	12.79
Ar	0.000080	0.04	0.000016	0.06
CH <sub>4</sub>	0.000020	0.01	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.429473	215.02	0.036625	137.69
H <sub>2</sub> S	0.311649	156.03	0.009826	36.94
<i>organic sulfur</i>	0.002577	1.29	0.000146	0.55
NH <sub>3</sub>	0.064914	32.50	0.020689	77.78
H <sub>2</sub> O	0.159789	80.00	0.927575	3487.20
Genosorb®1753	0.000000	0.00	0.000000	0.00
TOT	1.000000	500.66	1.000000	3759.48
T [°C]	60.6		37.7	
P [bar]	1.5		5.0	



Le perdite di componenti di valore sono simili a quelle del caso A.

La solubilità dell'*organic sulfur* nel Genosorb<sup>®</sup>1753 aumenta rispetto ai dati di solubilità in [82]: è quindi necessaria una minore portata di solvente per ottenere la specifica di purezza del *syngas* desiderata. Di conseguenza si riducono il *duty* richiesto nel *reboiler* di R-1 e la potenza assorbita dalle pompe. Per quanto riguarda i *duty* degli scambiatori e l'energia elettrica si rimanda alle tabelle 6.23 e 6.24.

**Tabella 6.23.** Risultati della simulazione del processo base nel caso C: *duty*, in MW, di F3 e degli scambiatori di calore.

UNITA'	<i>Duty</i> [MW]
F3	-0.71
COND_AFTER	-20.50
E_ALIM	-73.75
E_A-CH4	-7.53
REBOILER	18.50

**Tabella 6.24.** Risultati della simulazione del processo base nel caso C: potenza elettrica [kW] richiesta da K1, PUMP-LP-HP e PUMP-HP-VHP.

UNITA'	$P_{el}$ [kW]
K1	12911
PUMP-LP-HP	1023
PUMP-HP-VHP	419

La potenza assorbita dal compressore è leggermente inferiore rispetto al caso A, non perché cambia la solubilità di H<sub>2</sub> e CO nel Genosorb<sup>®</sup>1753 (sono lasciati i parametri di *default* come nel primo caso), ma perché riducendo la portata di solvente diminuisce il quantitativo di non solforati assorbiti.

Lo scambiatore recuperativo assicura in queste circostanze un risparmio di 43.71 MW con un  $\Delta T_{min}$  di circa 10°C.

#### 6.2.4 Caso D

Nell'ultimo caso si sono modellate le miscele (*organic sulfur*, H<sub>2</sub>, CO e NH<sub>3</sub>) - Genosorb<sup>®</sup>1753 sulla base dei dati di solubilità relativa in [82].

Per soddisfare tutte le specifiche assegnate, la portata di *make-up* ideale deve essere quella restituita in tabella 6.25, mentre quella di solvente deve essere pressoché identica a quella del caso C (7502kmol/h). Il *duty* del *reboiler* di R-1 è leggermente inferiore a quello in §6.2.4 (18MW), in analogia con il rapporto fra il caso A e B. Tale decremento risulta dal fatto che sono inferiori le quantità di composti non acidi assorbiti in A-SG.

La specifica limitante è la stessa del caso C.

**Tabella 6.25.** Composizione, portate relative [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream di make-up nel caso D.

<b>CASO D</b>	<i>Numero della stream</i>	
	<b>MAKE-UP</b>	
<b>SIMULAZIONE</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	0.000000	0.00
<b>N<sub>2</sub></b>	0.000000	0.00
<b>CO</b>	0.000000	0.00
<b>Ar</b>	0.000000	0.00
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.000000	0.00
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.000000	0.00
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0.000000	0.00
<i>organic sulfur</i>	0.000000	0.00
<b>NH<sub>3</sub></b>	0.000000	0.00
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.999757	41.21
<b>Genosorb®1753</b>	0.000243	0.01
<b>TOT</b>	1.000000	41.22
<b>T [°C]</b>	20.0	
<b>P [bar]</b>	1.5	
<b>FASE</b>	Liquido	
<b>ORIGINE</b>	Make-up	
<b>DESTINAZIONE</b>	A-CH4	

I risultati di questa simulazione sono ricapitolati nelle tabelle 6.16, 6.27, 6.28 e 6.29.

**Tabella 6.26.** Risultati della simulazione del processo base nel caso D. Stream in uscita: SG\_CLEAN e CH4\_CLEAN con relative portate [kmol/h], composizioni molari, temperatura e pressione.

<b>CASO D</b>	<i>Nome della stream</i>		<i>Nome della stream</i>	
	<b>SG_CLEAN</b>		<b>OUT_CH4</b>	
<b>SIMULAZIONE</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>	<b>Frazione molare</b>	<b>Portata</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	0.252883	5022.02	0.055638	202.78
<b>N<sub>2</sub></b>	0.009904	196.69	0.046244	168.54
<b>CO</b>	0.362975	7208.34	0.001290	4.70
<b>Ar</b>	0.002002	39.76	0.009002	32.81
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.018714	371.64	0.863593	3147.47
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.352347	6997.28	0.022584	82.31
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
<i>organic sulfur</i>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
<b>NH<sub>3</sub></b>	0.000011	0.21	0.000011	0.04
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.001164	23.11	0.001638	5.97
<b>Genosorb®1753</b>	0.000001	0.01	0.000000	0.00
<b>TOT</b>	1.000000	19859.06	1.000000	3644.62
<b>T [°C]</b>	37.3		35.0	
<b>P [bar]</b>	45.0		35.0	

**Tabella 6.27.** Risultati della simulazione del processo base nel caso D. Stream in uscita: ACID\_GAS e OUT\_COND con relative portate [kmol/h], composizioni molari, temperatura e pressione.

CASO D	Nome della stream		Nome della stream	
	ACID_GAS		OUT_COND	
SIMULAZIONE	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000093	0.05	0.000003	0.01
N <sub>2</sub>	0.000502	0.27	0.000442	1.74
CO	0.000279	0.15	0.000005	0.02
Ar	0.000112	0.06	0.000112	0.44
CH <sub>4</sub>	0.000037	0.02	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.563527	302.89	0.073799	290.24
H <sub>2</sub> S	0.255335	137.24	0.014173	55.74
<i>organic sulfur</i>	0.002028	1.09	0.000191	0.75
NH <sub>3</sub>	0.029247	15.72	0.023978	94.30
H <sub>2</sub> O	0.148840	80.00	0.887297	3489.59
Genosorb®1753	0.000000	0.00	0.000000	0.00
TOT	1.000000	537.49	1.000000	3932.83
T [°C]	60.6		37.7	
P [bar]	1.5		5.0	

Si vede che le perdite d'idrogeno, monossido di carbonio e metano sono paragonabili a quelle del caso B.

**Tabella 6.28.** Risultati della simulazione del processo base nel caso D: duty, in MW, di F3 e degli scambiatori di calore.

UNITA'	Duty [MW]
F3	-2.88
COND_AFTER	-11.19
E_ALIM	-73.75
E_A-CH4	-7.53
REBOILER	18.00

**Tabella 6.29.** Risultati della simulazione del processo base nel caso D: potenza elettrica [kW] richiesta da K1, PUMP-LP-HP e PUMP-HP-VHP.

UNITA'	P <sub>el</sub> [kW]
K1	6288
PUMP-LP-HP	1051
PUMP-HP-VHP	418

Inoltre, i consumi di tutte le *utility* diminuiscono rispetto agli altri casi esaminati a causa della diminuzione della solubilità dell'idrogeno e del monossido di carbonio e al contemporaneo aumento di quella dell'*organic sulfur*.

### 6.3 Confronti

Purtroppo, come già anticipato, non sono disponibili dati sperimentali d'impianto per validare il modello e definire quale sia la *set* ottimale di parametri. Dato che in tutti i casi analizzati sono rispettate contemporaneamente le specifiche assegnate: come criterio di scelta si sono confrontati i consumi specifici delle *utility*. I costi d'investimento sono infatti confrontabili: la maggiore differenza è legata alle dimensioni delle apparecchiature. Inoltre la spesa dell'acqua di *make-up* è irrisoria rispetto agli altri costi di esercizio.

I consumi totali di fluidi refrigeranti ( $Q_{FR}$  espressa in MW?, di vapore ( $Q_V$  in MW) e la potenza elettrica ( $P_{el,TOT}$  in kW) sono stati calcolati mediante le seguenti formule:

$$Q_{FR} = |Duty_{COND1} + Duty_{COND\_AFTER} + Duty_{E\_ALIM} + Duty_{E\_A-CH4} + Duty_{F3}|; \quad (6.2)$$

$$Q_V = Q_R = Duty_{REBOILER}; \quad (6.3)$$

$$P_{el,TOT} = P_{el,K1} + P_{el,PUMP-LP-HP} + P_{el,PUMP-HP-VHP}. \quad (6.4)$$

I membri di queste addizioni sono quelli corrispondenti alle tabelle di riassunto presenti in ogni sottoparagrafo da §6.2.1 a §6.2.4. I consumi specifici rispetto a  $1000 \text{ Nm}^3$  di metano, in testa ad A-CH<sub>4</sub>, sono così ottenuti:

$$Q_{FR,spec} = (Q_{FR} * 1000 * 3600)/(Q_{CH4,CH4-CLEAN} * 22.414 * 4.186); \quad (6.5)$$

$$Q_{V,spec} = (Q_V * 1000 * 3600)/(Q_{CH4,CH4-CLEAN} * 22.414 * 4.186); \quad (6.6)$$

$$P_{el,TOT,spec} = (Q_V * 1000)/(Q_{CH4,CH4-CLEAN} * 22.414). \quad (6.7)$$

**Tabella 6.30.** Confronti fra i vari casi del processo base. Consumi di fluidi refrigeranti e vapore in termini di Duty richiesto e potenza elettrica assorbita; espressi sia in valore assoluto, in [MW] o in [kW], che su base specifica in [Mcal/(1000Nm<sup>3</sup><sub>CH4</sub>)] o in [kWh/(1000Nm<sup>3</sup><sub>CH4</sub>)].

	A	B	C	D
$Q_{FR}$ [MW]	117	108	107	100
$Q_{FR,spec}$ [Mcal/(1000*Nm <sup>3</sup> <sub>CH4</sub> )]	1445	1327	1305	1218
$Q_V$ [MW]	23,5	22	18,5	18
$Q_{V,spec}$ [Mcal/(1000*Nm <sup>3</sup> <sub>CH4</sub> )]	290	271	225	219
$P_{el,TOT}$ [kW]	19530	11496	14353	7757
$P_{el,TOT,spec}$ [kWh/(1000*Nm <sup>3</sup> <sub>CH4</sub> )]	280	165	203	110

Dall'analisi dei risultati della Tabella 6.30 si calcola che il caso A ha i consumi specifici maggiori e il caso D quelli minori.

Infatti, qualora si utilizzino i parametri ottenuti da [81], la solubilità dell'*organic sulfur* nel Genosorb<sup>®</sup>1753 è inferiore a quella ricavata partendo dai dati di solubilità relativa forniti dall'azienda Clariant. Questa caratteristica comporta la richiesta di maggiori portate di solvente a parità di specifica, il che implica un incremento nella quantità di composti non solforati assorbiti. Ciò ovviamente va ad aumentare il consumo sia del compressore che di vapore nel *reboiler*. Inoltre il modello di *default* per le miscele fra idrogeno, monossido di carbonio e solvente, riporta una maggiore solubilità di questi componenti nel Genosorb<sup>®</sup>1753. Anche questo fatto comporta una maggiore potenza elettrica assorbita dal compressore. In sostanza questo duplice effetto è il motivo per cui il caso A presenta il maggiore consumo specifico per tutte le voci.

A questo punto si è deciso di proseguire nella successiva ottimizzazione del *layout* proprio con il caso A che è il più conservativo. In accordo al fatto che si sta eseguendo uno studio di fattibilità.

D'altra parte il caso A sembra dare risultati realistici per il fatto che la specifica limitante è la quantità di zolfo rimossa dal *syngas*, come si riscontra tipicamente nel processo Selexol<sup>™</sup> che utilizza un solvente (DEPG) molto simile al Genosorb<sup>®</sup>1753 (vedi Tabella 1.6).



# Capitolo 7

## Simulazione del processo avanzato

Nel capitolo 7 è descritta l'ottimizzazione del processo base simulato in capitolo 6.

Si è modificato il *layout* in maniera tale da minimizzare i consumi di energia elettrica del compressore. È stata inoltre attuata un'integrazione energetica di massima per diminuire i *duty* richiesti. I risparmi globali ottenuti sono consistenti.

Al termine del capitolo sono proposti ulteriori sviluppi al processo da perseguire in una fase successiva dello studio, evidenziando al contempo le limitazioni del lavoro svolto nella tesi.

### 7.1 Modifiche concettuali allo schema base

Le modifiche principali implementate sullo schema base del processo integrato di AGR all'interno di un impianto di metanazione (vedi Appendice A.4) sono:

- il numero di piatti della colonna A-SG viene aumentato;
- FLASH\_INTERM è sostituito con due *flash* posti tra l'assorbitore dei composti solforati nel *syngas* e il rigeneratore;
- si aggiunge un apposito sistema di scambio termico per diminuire i consumi dei compressori nel rispetto delle specifiche del progetto;
- vengono inserite due pompe opportunamente posizionate al posto di PUMP-LP-HP;
- viene integrato energeticamente l'intero processo simulato.

La riduzione del numero di piatti dell'assorbitore di composti a base di zolfo nel *syngas* ha il pregio di abbassare il riciclo di solvente.

La sostituzione di FLASH\_INTERM è spinta dal fatto che l'alto rapporto di compressione di K1 ( $r$ , definito secondo l'equazione 7.1) vincola nella pratica il suo dimensionamento ad una unità multistadio con refrigerazione intermedia.

$$r = \frac{P_{in}}{P_{out}}; \quad (7.1)$$

Nel caso base  $r$  è pari a 9 (45/5); si rileva inoltre da [85] come il numero di stadi del compressore multistadio, per rapporti compresi fra 4 e 15, sia pari a 2.

Come dimostrato in [86], è conveniente che il rapporto fra i singoli stadi sia costante. Ne consegue che la formula per calcolare il valore della pressione del primo dei due *flash* sia:

$$N_{stadi} = \frac{\ln r_{tot}}{\ln r_1}. \quad (7.2)$$

Si ricava che il rapporto fra i singoli stadi è pari a 3. Essendo la pressione inferiore definita già nel caso base pari a 5 bar e quella della colonna a 45 bar si ottiene che la pressione del primo *flash* deve essere pari a 15 bar. Questa soluzione non solo consente un notevole risparmio di energia elettrica, ma diminuisce anche il riciclo dei composti acidi (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e l'*organic sulfur*) all'A-SG favorendo nel contempo il rilascio di quelli leggeri (H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>). Questo duplice effetto è ottenuto sfruttando la loro solubilità relativa nel solvente e le differenti caratteristiche dei corrispondenti VLE.

La portata di gas uscente dai *flash* è ricca di vapore acqueo: la sua circolazione in A-SG tramite i compressori ha l'effetto negativo di aumentare la potenza elettrica totale assorbita. Per di più l'aumento dell'acqua in colonna diminuisce la solubilità dei composti acidi nella soluzione acquosa di Genosorb<sup>®</sup>1753. Si è quindi deciso di raffreddare le *stream* inviate alla sezione di compressione. La logica nella scelta della temperatura di condensazione è stata di utilizzare l'*utility* più economica possibile massimizzando la percentuale di vapore condensato. A valle di tali scambiatori sono posti dei separatori liquido-vapore per evitare che giunga del liquido nei compressori.

La *stream* compressa è in seguito raffreddata per aumentare l'efficienza di A-SG. Si ricordi infatti che è buona pratica industriale di non alimentare un assorbitore con portate a temperature che differiscano più di 10°C circa. Le condense acide che si formano in questo scambiatore sono rimosse da un apposito *knock-out drum*, mentre la fase vapore può essere inviata direttamente sul fondo dell'assorbitore.

La PUMP-LP-HP è sostituita da due (in realtà saranno quattro, a coppie in parallelo) pompe che eseguono lo stesso salto di pressione totale, ma in due *step*. Queste unità saranno poste a monte e a valle di E-INT-EN per assicurare un risparmio nello scambiatore di calore che da questo lato dovrà sopportare una pressione minore.

Si è eseguita inoltre l'integrazione energetica del processo considerando il fatto che l'alimentazione di *syngas* caldo può essere utilizzata come fluido di servizio nel *reboiler*. Infine si è sfruttata la necessità di riscaldare il *syngas* pulito prima di inviarlo alla metanazione per raffreddare quello in ingresso all'assorbitore mediante un cosiddetto FEHE (Feed Effluent Heat Exchanger).



## 7.2 Simulazione del processo avanzato

La simulazione del *flowsheet* finale del processo (riportato in Appendice A.4) è stata eseguita con le medesime tolleranze di cui alla Tabella 6.2 per il caso base.

Le specifiche di tutte le unità (anche di quelle che sono rimaste uguali al caso base A) sono riassunte nelle prossime tabelle e motivate nel dettaglio le modifiche introdotte.

Le caratteristiche delle colonne e dei *flash* F1 e F2 sono riportate in Tabella 7.1, mentre le alimentazioni/estrazioni in Tabella 7.2.

**Tabella 7.1.** Caratteristiche assegnate alle colonne A-CH4, A-SG e R-1e ai flash F1 e F2 nel processo avanzato.

UNITA'	CARATTERISTICHE
A-SG	$NP_{ideali} = 20$ ; $P_{colonna} = 45$ bar
A-CH4	$NP_{ideali} = 15$ ; $P_{colonna} = 35$ bar
R-1	$NP_{ideali} = 10$ ; $P_{colonna} = 1.5$ bar
F1	$\Delta P_{car} = 0.0$ MPa ; <i>Duty</i> = 0.00 MW
F2	$P = 5.0$ MPa ; <i>Duty</i> = 0.00 MW

**Tabella 7.2.** Ingressi e uscite della colonna A-SG, A-CH4 e R-1 con specificati i piatti di alimentazione/estrazione nel processo avanzato.

COLONNA	IN/OUT	Stream	$NP_{ideale}$
A-SG	IN	5	20
		8	20
		12	1
	OUT	13	15
		SG_CLEAN	1
A-CH4	IN	10	15
		26	1
	OUT	11	15
		CH4_CLEAN	1
R-1	IN	17	1
		20	10
		21	1
	OUT	15	1
		18	10

La modifica più importante introdotta in queste unità è stata l'aggiunta di altri cinque piatti alla colonna A-SG caratterizzata dall'aver la specifica limitante dell'intero processo. Inoltre si segnala che la S8, proveniente dall'ultimo stadio del compressore, viene inviata sul ventesimo piatto e non sul penultimo come nel caso base. Questo perché la *stream* in questione non è più bifasica e non causa problemi di origine numerica come nel caso precedente.

In Tabella 7.3 sono riportate le caratteristiche (calcolate come anticipato in §7.1) dei due *flash* posti fra A-SG e R-1 e dei compressori.

**Tabella 7.3.** Specifiche assegnate a FLASH\_5BAR, FLASH\_15BAR, COMPR\_5-15 e COMPR\_15-45 nel processo avanzato.

UNITA'	SPECIFICHE
FLASH_5BAR	$P = 5.0 \text{ MPa}$ ; $Duty = 0.00 \text{ MW}$
FLASH_15BAR	$P = 15.0 \text{ MPa}$ ; $Duty = 0.00 \text{ MW}$
COMPR_5-15	$P_{\text{out}} = 15.0 \text{ bar}$ ; Efficienza adiabatica = 85%
COMPR_15-45	$P_{\text{out}} = 45.0 \text{ bar}$ ; Efficienza adiabatica = 85%

Per quanto riguarda il sistema di raffreddamento posto a valle dei compressori e il sistema della rimozione delle condense ottenute i valori delle specifiche sono tabulati in 7.4.

**Tabella 7.4.** Specifiche assegnate a E\_POSTK15B, E\_POSTK45B, E\_POSTF5B, E\_PREK15, SEP\_LV\_5BAR, SEP\_LV\_15BAR e SEP\_LV\_45BAR nel processo avanzato.

UNITA'	SPECIFICHE
E_POSTK15B	Hot Product Liquid Fraction = 0
E_POSTK45B	$T_{\text{out}} = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$
E_POSTF5B	$T_{\text{out}} = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$
E_PREK15	$T_{\text{out}} = 61 \text{ }^{\circ}\text{C}$
SEP_LV_5BAR	$\Delta P_{\text{car}} = 0.0 \text{ MPa}$ ; $Duty = 0.00 \text{ MW}$
SEP_LV_15BAR	$\Delta P_{\text{car}} = 0.0 \text{ MPa}$ ; $Duty = 0.00 \text{ MW}$
SEP_LV_45BAR	$\Delta P_{\text{car}} = 0.0 \text{ MPa}$ ; $Duty = 0.00 \text{ MW}$

Dal confronto con la simulazione del processo base si riscontra come l'acqua presente nell'alimentazione sia eliminata per il 99% nell'apposita sezione. In S31 non è quindi presente una frazione di vapore che giustifichi una sua condensazione per ridurre i consumi del secondo stadio di compressore. Si è deciso quindi di utilizzare solo aria nello scambiatore di interrefrigerazione (E\_POSTK15B): la temperatura minima di uscita del fluido di processo in questi *air cooler* è di 60°C. Essendo la temperatura di rugiada della miscela di poco superiore a questo valore (poco meno di 61°C) si è fissata come specifica quella di ottenere tali condizioni di equilibrio risparmiando così un *knock-out drum*.

A partire da questa considerazione si è imposto che la temperatura di uscita della *stream* gassosa in uscita dal *flash* a 15 bar fosse pari a 61°C, cosicché la S33 sta al di sopra del punto di rugiada. In questo modo non si utilizza acqua di servizio per il raffreddamento e si ottiene comunque una condensazione di circa l'80% del vapore. Da uno studio di sensitività preliminare si evince che, qualora in entrambi gli scambiatori si utilizzi acqua di torre (con temperatura di uscita nel lato di processo di 40°C), il consumo del compressore diminuisce del 4% circa con però un aumento del *duty* richiesto dagli scambiatori in questione del 70%.

La specifica assegnata a E\_POST45B è decisa in modo da rispettare il vincolo impiantistico secondo cui la differenza massima ammessa fra le temperature è di 10°C. Nell'ultimo scambiatore riportato in Tabella 7.4, E\_POSTF5B, si è utilizzata acqua di raffreddamento poiché il vapore residuo va ad aumentare in serie i consumi dei *loop* del riciclo dei componenti leggeri all'assorbitore A-SG.

Tutti i *flash* precedentemente riassunti hanno il mero scopo di separare le condense prodotte negli scambiatori di calore posti a monte.

Le caratteristiche delle valvole simulate nel *flowsheet* sono riassunte in Tabella 7.5.

**Tabella 7.5.** Specifiche assegnate a tutte le valvole simulate nel processo avanzato.

UNITA'	SPECIFICHE
V1	$P_{out} = 45.0$ bar
V2	$P_{out} = 35.0$ bar
V3	$P_{out} = 5.0$ bar
V4	$P_{out} = 5.0$ bar
V5	$P_{out} = 1.5$ bar
V6	$P_{out} = 1.5$ bar
V7	$P_{out} = 15.0$ bar
V8	$P_{out} = 1.5$ bar
V9	$P_{out} = 15.0$ bar

Con riferimento al sistema di valvole che lamina le *stream* inviate al rigeneratore, si noti che le condense uscenti dal condensatore posto dopo COMPR\_15-45 vengono laminate alla pressione di 15 bar. Questo valore perché se tutto il salto (da 45 bar a 1.5 bar) fosse eseguito in un'unica valvola la temperatura in uscita simulata sarebbe di circa -20°C. A queste temperature, vi è un reale pericolo di formazione di ghiaccio e di idrati del metano che possono agglomerare fino ad ostruire il flusso o ad alterare gli strumenti posti lungo la tubazione. La pressione pari a 15 bar è uguale a quella di S48. Si è preferito inoltre inserire sia V5 che V6 per facilitare il controllo di tale sezione.

Per quanto riguarda le pompe, le specifiche sono definite in Tabella 7.6.

**Tabella 7.6.** Specifiche assegnate a tutte le pompe simulate nel processo avanzato.

UNITA'	SPECIFICHE
PUMP-LP-MP	$P_{out} = 10.0$ bar
PUMP-MP-HP	$P_{out} = 35.0$ bar
PUMP-HP-VHP	$P_{out} = 45.0$ bar

Sono riassunte in Tabella 7.7 tutte le unità annesse al rigeneratore termico del solvente.

**Tabella 7.7.** Specifiche assegnate a COND1, REB-RIGEN, REB-CONTR, F3 e F4 (unità accessorie a R-1) nel processo avanzato.

UNITA'	CARATTERISTICHE
COND1	$Duty = -4.50 \text{ MW}$
REB-RIGEN	$T_{out,S27} = 153 \text{ °C}$
REB-CONTR	$Duty = 2.00 \text{ MW}$
F3	$\Delta P_{car} = 0.0 \text{ MPa}$ ; $Q_{H_2O.ACID\_GAS} = 70 \text{ kmol/h}$
F4	$\Delta P_{car} = 0.0 \text{ MPa}$ ; $Duty = 0.00 \text{ MW}$

Nel condensatore parziale la specifica di F3 è stata variata in valore (nel caso avanzato sono 70 kmol/h di acqua che escono nella *stream* acida), ma il modello con cui è simulato (scambiatore più *flash*) è identico al caso base.

Il *duty* al fondo della colonna è fornito da un doppio sistema di scambio termico: si utilizza sia vapore che il gas di sintesi caldo alimentato. Lo scambiatore di calore rigenerativo REB-RIGEN ha il duplice vantaggio di consentire risparmio di vapore e di ridurre il consumo di fluidi refrigeranti utilizzati in E-ALIM. Teoricamente il *syngas* avrebbe la capacità da solo di fornire tutto il *duty* necessario per garantire la specifica di purezza richiesta sul fondo. Si è preferito però aggiungere nella simulazione anche un altro scambiatore (riscaldato da vapore) per assicurare comunque la presenza di una variabile da poter utilizzare per la regolazione del processo. La specifica assegnata a REB-RIGEN assicura che la differenza di temperatura minima fra i fluidi sia di almeno 20°C, mentre quella fissata su REB-CONTR consente di raggiungere il livello di purezza desiderato. Nella pratica non saranno presenti due scambiatori distinti, bensì un solo *reboiler* del tipo *kettle* con due serpentine. In una sarà inviato il *syngas* caldo alimentato, nell'altra vapore di bassa pressione.

Per tutti gli altri scambiatori presenti nel *layout* avanzato in Tabella 7.8 sono riportate le specifiche assegnate<sup>14</sup>.

**Tabella 7.8.** Specifiche assegnate a E\_ALIM, E\_A-CH4, E\_INT-EN e a E\_SGIN\_SGOU nel processo avanzato.

UNITA'	SPECIFICHE
E_ALIM	$T_{out} = 40 \text{ °C}$
E_A-CH4	$T_{out} = 35 \text{ °C}$
E_INT-EN	$T_{out,S25} = 51 \text{ °C}$
E_SGIN-SGOU	$T_{out,S25} = 143 \text{ °C}$

<sup>14</sup> È bene sottolineare come, oltre alle specifiche riportate in tabella, si sia attivata la funzione per rilevare in automatico la presenza di *temperature crossover*.

Lo scambiatore FEHE (E\_SGIN-SGOU) sfrutta il *syngas* purificato in A-SG per raffreddare quello alimentato dalla gassificazione e passato nel *reboiler* di R-1: il  $\Delta T_{\min}$  è fissato pari a 10°C. Questa soluzione ha il doppio vantaggio di riscaldare l'alimentazione alla sezione di metanazione riducendone i consumi e al contempo di diminuire il *duty* di E\_ALIM.

Infine è bene sottolineare come E\_ALIM nella realtà non è un unico scambiatore di calore bensì due unità: un *air cooler* con in serie uno scambiatore raffreddato ad acqua. Questa scelta è obbligata perché il salto termico da eseguire è notevole (oltre 100°C) e l'utilizzo di entrambi i fluidi riduce il costo totale.

L'intero *flowsheet* è simulato a partire dal caso A (descritto in §6.2.1) in cui sono inserite le nuove unità. La portata di solvente e le condizioni operative riportate in questo paragrafo sono state adottate con lo scopo di minimizzare i consumi nel rispetto delle specifiche di progetto.

La procedura di regressione è la medesima del caso base: inizialmente si ottiene la convergenza escludendo lo scambiatore E\_ALIM, poi quella globale includendolo.

Le caratteristiche ottimali del *make-up* di acqua (e solvente) introdotto nel processo avanzato sono riassunte in Tabella 7.9.

**Tabella 7.9.** *Composizione, portate relative [kmol/h], temperatura, pressione, fase, origine e destinazione delle stream di make-up nel processo avanzato.*

SIMULAZIONE	Numero della stream	
	MAKE-UP	
	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.000000	0.00
N <sub>2</sub>	0.000000	0.00
CO	0.000000	0.00
Ar	0.000000	0.00
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> S	0.000000	0.00
<i>organic sulfur</i>	0.000000	0.00
NH <sub>3</sub>	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> O	0.999632	21.15
Genosorb®1753	0.000368	0.01
TOT	1.000000	21.16
T [°C]	20.0	
P [bar]	1.5	
FASE	Liquido	
ORIGINE	Make-up	
DESTINAZIONE	A-CH4	

Le caratteristiche delle uscite dal processo sono ricapitolate nelle tabelle 7.10 e 7.11.

**Tabella 7.10.** Risultati della simulazione del processo avanzato. Stream in uscita: *HOT\_SG\_CLEAN* e *CH4\_CLEAN* con relative portate [kmol/h], composizioni molari, temperatura e pressione.

SIMULAZIONE	Numero della stream		Numero della stream	
	HOT_SG_CLEAN		CH4_CLEAN	
	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.251144	5028.91	0.052761	186.62
N <sub>2</sub>	0.009977	199.77	0.047260	167.16
CO	0.359157	7191.78	0.001207	4.27
Ar	0.002023	40.51	0.009183	32.48
CH <sub>4</sub>	0.018944	379.33	0.887689	3139.80
CO <sub>2</sub>	0.357679	7162.17	0.000240	0.85
H <sub>2</sub> S	0.000000	0.00	0.000000	0.00
<i>organic sulfur</i>	0.000001	0.02	0.000000	0.00
NH <sub>3</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
H <sub>2</sub> O	0.001075	21.53	0.001660	5.87
Genosorb®1753	0.000000	0.01	0.000000	0.00
TOT	1.000000	20024.03	1.000000	3537.05
T [°C]	143.0		35.0	
P [bar]	45.0		35.0	

**Tabella 7.11.** Risultati della simulazione del processo avanzato. Stream in uscita: *ACID\_GAS* e *OUT\_COND* con relative portate [kmol/h], composizioni molari, temperatura e pressione.

SIMULAZIONE	Numero della stream		Numero della stream	
	ACID_GAS		OUT_COND	
	Frazione molare	Portata	Frazione molare	Portata
H <sub>2</sub>	0.004817	3.08	0.001660	6.24
N <sub>2</sub>	0.000109	0.07	0.000061	0.23
CO	0.006850	4.38	0.003402	12.79
Ar	0.000031	0.02	0.000016	0.06
CH <sub>4</sub>	0.000000	0.00	0.000000	0.00
CO <sub>2</sub>	0.581851	372.03	0.036625	137.69
H <sub>2</sub> S	0.244045	156.04	0.009826	36.94
<i>organic sulfur</i>	0.001986	1.27	0.000146	0.55
NH <sub>3</sub>	0.050830	32.50	0.020689	77.78
H <sub>2</sub> O	0.109479	70.00	0.927575	3487.20
Genosorb®1753	0.000000	0.00	0.000000	0.00
TOT	1.000000	639.39	1.000000	3759.48
T [°C]	56.4		37.7	
P [bar]	1.5		5.0	

La circolazione di Genosorb®1753 in soluzione acquosa è pari a 7900 kmol/h con una percentuale totale di tutti gli inquinanti di 1ppm.

Si vede che la percentuale d'idrogeno e monossido di carbonio persi in ACID\_GAS e OUT\_COND è circa lo 0.2% di quelli alimentati nel *syngas* e che mentre le perdite di metano sono inferiori allo 0.001%. Si riscontra anche come circa il 78% dell'anidride carbonica alimentata alla colonna A-SG non sia assorbita dal Genosorb®1753; inoltre se ci si riferisce a quella alimentata al processo solo il 6.6% della CO<sub>2</sub> esce nelle condense e nella *stream* acida. Le specifiche relative alla minimizzazione delle perdite di questi componenti sono quindi ottimamente rispettate.

La frazione molare di acido solfidrico nella *stream* ACID\_GAS è del 24.4% mol.

I *duty* (in MW) degli scambiatori di calore simulati nel processo avanzato sono riassunti in Tabella 7.12: non sono riportati i valori relativi al *reboiler* e a COND1 perché sono delle specifiche.

**Tabella 7.12.** Risultati della simulazione del processo avanzato. *Duty* richiesti in F3 e negli scambiatori E\_ALIM, E\_A-CH4, E\_PREK15, E\_POSTF5B, E\_POSTK15B e E\_POSTK45B.

UNITA'	<i>Duty</i> [MW]
F3	-3.39
E_ALIM	-21.52
E_A-CH4	-8.66
E_PREK15	-3.01
E_POSTF5B	-2.04
E_POSTK15B	-1.60
E_POSTK45B	-7.87

I valori della potenza elettrica (in kW) di tutti i compressori e le pompe sono restituiti in Tabella 7.13.

**Tabella 7.13.** Risultati della simulazione del processo avanzato: potenza elettrica [kW] assorbita dalle pompe e dai compressori.

UNITA'	P <sub>el</sub> [kW]
COMPR_5-15	2003
COMPR_15-45	6248
PUMP-LP-MP	272
PUMP-MP-HP	730
PUMP-HP-VHP	435

### 7.3 Considerazioni finali

I consumi totali di fluidi refrigeranti ( $Q_{FR}$ ) espressi in MW, di vapore ( $Q_V$ ) in MW e la potenza elettrica ( $P_{el,TOT}$ ) [kW] sono stati calcolati per il processo avanzato secondo:

$$Q_{FR} = |Duty_{COND1} + Duty_{EALIM} + Duty_{EA-CH4} + Duty_{EPREK15} + Duty_{EPOSTF5B} + Duty_{E\_POSTK15B} + Duty_{E\_POSTK45B} + Duty_{F3}|; \quad (7.3)$$

$$P_{el,TOT} = P_{el,COMPR_{5-15}} + P_{el,COMPR_{15-45}} + P_{el,PUMP-LP-MP} + P_{el,PUMP-MP-HP} + P_{el,PUMP-HP-VHP}. \quad (7.4)$$

I membri di queste addizioni sono quelli presenti in §7.2; i valori specifici sono ottenuti mediante le formule corrispondenti del capitolo 6.

**Tabella 7.14.** Confronto del caso A del processo base con quello avanzato. Consumo di fluidi refrigeranti e vapore in termini di Duty e potenza elettrica richiesti. Espressi sia in valore assoluto, in [MW] o in [kW], che su base specifica in [Mcal/(1000Nm<sup>3</sup><sub>CH4</sub>)] o in [kWh/(1000Nm<sup>3</sup><sub>CH4</sub>)].

	BASE-A	AVANZATO
$Q_{FR}$ [MW]	117	53
$Q_{FR,spec}$ [Mcal/(1000*Nm <sup>3</sup> <sub>CH4</sub> )]	<b>1445</b>	<b>643</b>
$Q_V$ [MW]	23,5	2
$Q_{V,spec}$ [Mcal/(1000*Nm <sup>3</sup> <sub>CH4</sub> )]	<b>290</b>	<b>24</b>
$P_{el,TOT}$ [kW]	19530	9688
$P_{el,TOT,spec}$ [kWh/(1000*Nm <sup>3</sup> <sub>CH4</sub> )]	<b>280</b>	<b>138</b>

Dall'analisi dei risultati di cui alla Tabella 7.14 si riscontra che nel caso avanzato i consumi vengono notevolmente ridotti. Si ha difatti un risparmio del 55.5% dei fluidi refrigeranti, di oltre il 90% del vapore e di circa il 50% dell'energia elettrica.

Il *duty* dei condensatori diminuisce perché la portata di solvente è ridotta rispetto al processo base di circa il 17%, ma soprattutto per il risparmio sul raffreddamento del *syngas* di oltre 50MW.

Il consumo di vapore ha un calo notevole data l'introduzione di REB-RIGEN e comunque si ricorda come la presenza di REB-CONTR sia giustificata solo per ragioni di controllo.

La diminuzione della potenza elettrica richiesta è legata all'introduzione dei due compressori in serie con refrigerazione intermedia. La condensazione del vapore presente nelle alimentazioni a queste unità pressoché dimezza le portate di esercizio, con corrispondenti modesti consumi di aria ed acqua.

Si sottolinea anche la riduzione del 27% dell'acqua di *make-up*.



### 7.3.1 Limitazioni e possibili sviluppi dello studio

La limitazione maggiore di questo studio di fattibilità è legata alla carenza di dati sperimentali relativamente alle miscele simulate e all'impossibilità di validare il modello ottenuto con dati di impianto.

Sin dai confronti sui VLE del capitolo 5, si è evidenziato come la solubilità dell'anidride carbonica nel Genosorb<sup>®</sup> 1753 sia leggermente sovrastimata all'aumentare della pressione. Ne consegue che la portata di solvente richiesta per ottenere l'assorbimento della CO<sub>2</sub> nell'SNG potrebbe essere superiore a quello atteso. È bene però sottolineare che la specifica controllante è legata ai composti solforati nel *syngas* pulito e che quindi c'è del margine sull'assorbimento dell'anidride carbonica in A-CH<sub>4</sub>. La specifica richiesta è pari al 2-2.5%mol di CO<sub>2</sub> nell'SNG, mentre quella simulata è solo  $x_{CO_2,CH_4\_CLEAN} = 240\text{ppm}$ .

Per quanto riguarda la solubilità del metano nel solvente si è riscontrato in §5.3.3 come sia anch'essa sovrastimata ad alte temperature e pressioni. Assumendo di assorbire più CH<sub>4</sub> nell'omonima colonna, ne deriva un consumo superiore di energia elettrica dei compressori. Queste due considerazioni sembrano bilanciarsi avendo effetti globali opposti dal punto di vista dei costi operativi.

L'accuratezza globale della simulazione potrebbe aumentare se si riuscisse a modellare non solo le coppie binarie fra i composti acidi con il solvente, ma anche quelle con l'acqua visto che il Genosorb<sup>®</sup> 1753 è alimentato in soluzione acquosa al 55%mol. Da analogie con le miscele analizzate, si è riscontrato come la portata di solvente richiesta potrebbe aumentare poiché i dati di *default* tendono a sovrastimare la solubilità dei composti leggeri nel Genosorb<sup>®</sup> 1753.

Di senso opposto sono invece le valutazioni che si possono trarre dalle quantità relative di idrogeno e monossido di carbonio assorbite. Queste sono superiori di quasi un ordine di grandezza a quelle solitamente riscontrate industrialmente in colonne di assorbimento simili, per cui la potenza dei compressori simulata restituisce un valore conservativo.

Possibili sviluppi dello schema avanzato proposto possono essere quelli di sostituire la V9 con una turbina per diminuire i consumi specifici di energia elettrica. Si potrebbe inoltre splittare parte del solvente rigenerato direttamente in A-SG. Questa soluzione avrebbe il vantaggio teorico di ridurre la portata di solvente circolato facilitando al contempo il controllo del processo. Queste modifiche esulano dall'interesse di questo studio di fattibilità, ma sono da ritenersi degne di ulteriori approfondimenti in fasi successive dello sviluppo del processo.

Si conclude sottolineando come tutte le osservazioni sviluppate abbiano come comune denominatore la necessità di confronti con dati sperimentali. Questo potrebbe essere superata mediante l'analisi di dati provenienti da un impianto pilota, la cui costruzione potrebbe essere motivata dai vantaggi economici relativi a tale processo evidenziati in questo studio di fattibilità.



# Conclusioni

L'obiettivo di questa tesi era quello di sviluppare dei modelli di simulazione per i processi di purificazione del gas di sintesi mediante un ciclo di assorbimento fisico rigenerativo a base di metanolo o Genosorb<sup>®</sup> 1753.

Per quanto riguarda la prima sezione, vista l'ampia disponibilità di dati sperimentali, è stato possibile regredire accuratamente tutti i parametri delle miscele in questione. La successiva validazione dei risultati ottenuti con i dati sperimentali dell'impianto Rectisol<sup>®</sup> di riferimento rende il modello un concreto strumento operativo aziendale.

La simulazione dell'intero *flowsheet* ha consentito inoltre uno studio di fattibilità sulle variabili chiave del processo. La conclusione principale ricavata è circa la scala di importanza relativa dei parametri operativi dell'assorbitore del Rectisol<sup>®</sup>. La temperatura del solvente, la sua portata, la pressione di esercizio della colonna e il numero dei piatti della stessa sono a tal proposito riportati in ordine di rilevanza decrescente.

La seconda parte della tesi riguarda uno studio di fattibilità circa un processo di *Acid Gas Removal* inserito all'interno di un impianto per la produzione di SNG. Il ciclo combinato del solvente consente notevoli risparmi, sia in termini di costi operativi che capitali, rispetto ai processi attualmente utilizzati. Sono inizialmente modellate le proprietà del Genosorb<sup>®</sup> 1753 e di sue miscele con i componenti presenti nel sistema assorbente, dal momento che tali parametri non sono riportati nel simulatore di processo PRO/II v.9.1.

La maggiore limitazione di tale procedura è relativa alla carenza di dati sperimentali (in questa sezione) necessari per la regressione del modello e, in seguito, per la sua validazione. La correttezza dei modelli regrediti è stata confermata solo mediante un confronto di massima con un impianto AGR di riferimento. Questo passo non è riportato nella tesi per ragioni di segretezza.

Si è poi simulato lo schema base del processo AGR integrato all'impianto di metanazione in modo tale da rispettare tutte le specifiche di progetto assegnate. Dopo aver indagato quattro combinazioni dei modelli a disposizione, si è deciso di proseguire nello studio col caso più conservativo.

Si è infine eseguita un'ottimizzazione del processo per minimizzare i consumi di *utility* ed energia elettrica. Si è ottenuto un risparmio di circa il 55% dei fluidi refrigeranti, di oltre il 90% del vapore e del 50% della potenza elettrica assorbita. Sono inoltre state esposte delle possibili migliorie da apportare in una fase successiva dello studio.

Nonostante la carenza di dati sperimentali a disposizione e la corrispondente incertezza nei risultati ottenuti, è bene sottolineare come il processo risulti essere economicamente interessante.



# Ringraziamenti

Questa tesi è dedicata a mia mamma. Non ci sono parole per descrivere appieno tutto quello che lei abbia fatto per me. Chiunque la conosca davvero, capirà quanto una persona speciale come lei si meriti questo piccolo segno da parte mia.

Voglio inoltre ringraziare tutta la famiglia che è stata sempre al mio fianco: mio fratello Jacopo, i miei nonni Maria e Toni, gli zii Sandra e Max e il giovane Marco. Un grazie sincero va anche ai miei migliori amici Ily e Gilbo, per tutte le mie sfuriate che si sono sorbirti in questi anni. Esprimo tutta la mia riconoscenza alla mitica squadra dell'Evansalus, in particolare al piccolo grande coach Evans, e a tutti gli amici e coinquilini padovani (tra cui ricordo con particolare affetto Lorenzo) e milanesi (le Silvie).

Un ringraziamento vero va al mio relatore, il professor Bertucco, che mi è stato vicino in questi mesi supportandomi in ogni fase della tesi e mi ha dato la speranza per un futuro migliore.

Esprimo infine la mia gratitudine agli Ing. Bressan, Ing. Collodi e Ing. Ruggeri per avermi dato la possibilità di sviluppare questa tesi in Foster Wheeler Italiana S.r.l. e ai fantastici colleghi che mi hanno accolto calorosamente durante lo *stage*.



# Appendice

In questa sezione sono presentati i *flowsheet* del Rectisol<sup>®</sup> e del processo AGR integrato in un impianto per la produzione di SNG. Questi sono posti nella forma di *screen-shot* dello schema simulato in PRO/II v.9.1.

In appendice A.1 è raffigurato il Rectisol<sup>®</sup> di riferimento senza integrazione energetica, mentre in A.2 sono compresi anche gli scambiatori recuperativi e gli SWHE.

Per quanto riguarda A.3 in questa è riportato il *layout* di base del processo integrato a base di Genosorb<sup>®</sup>1753; infine A.4 rappresenta lo schema avanzato dello stesso.







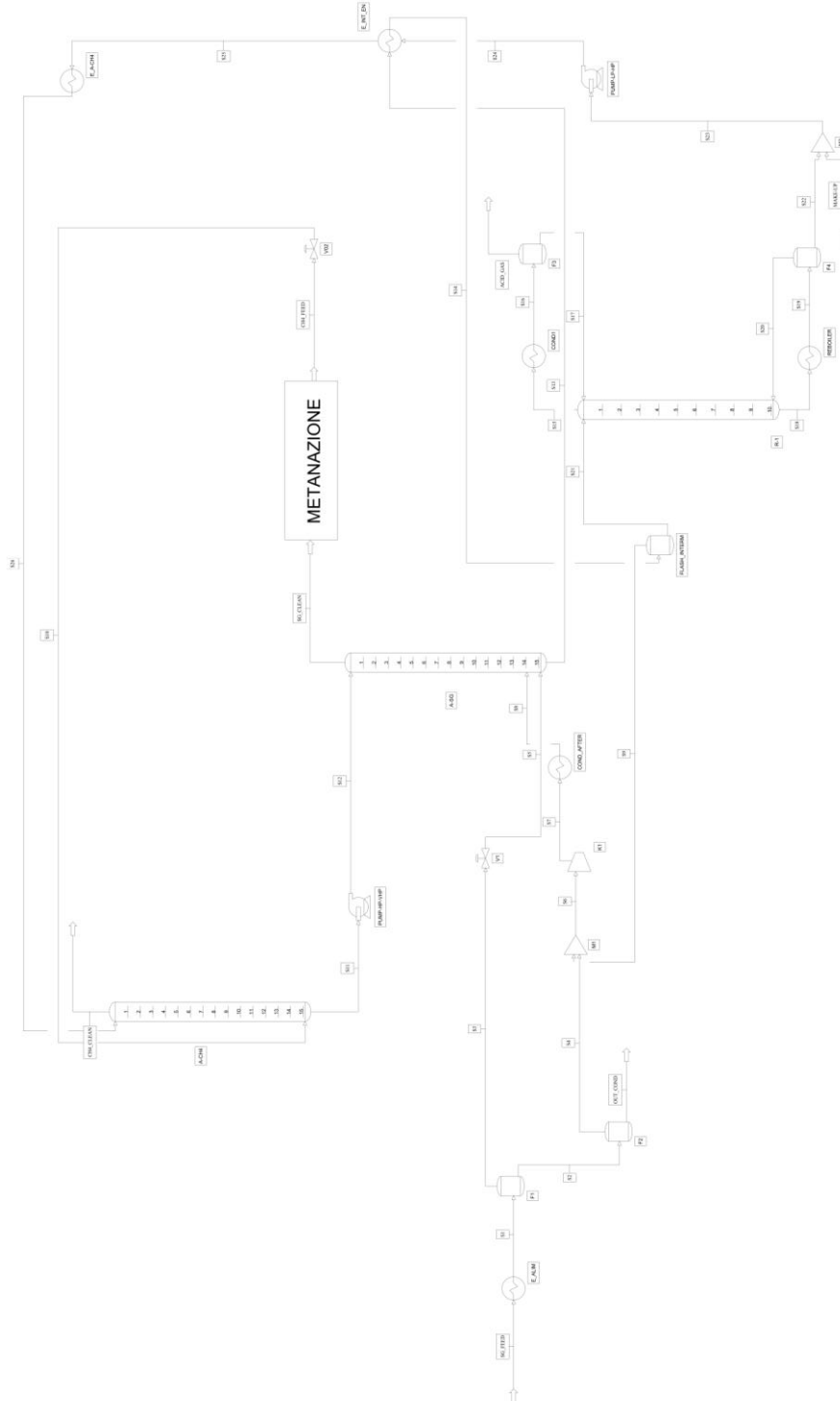
**Appendice A.1.** *Flowsheet del Rectisol<sup>®</sup> senza integrazione energetica.*





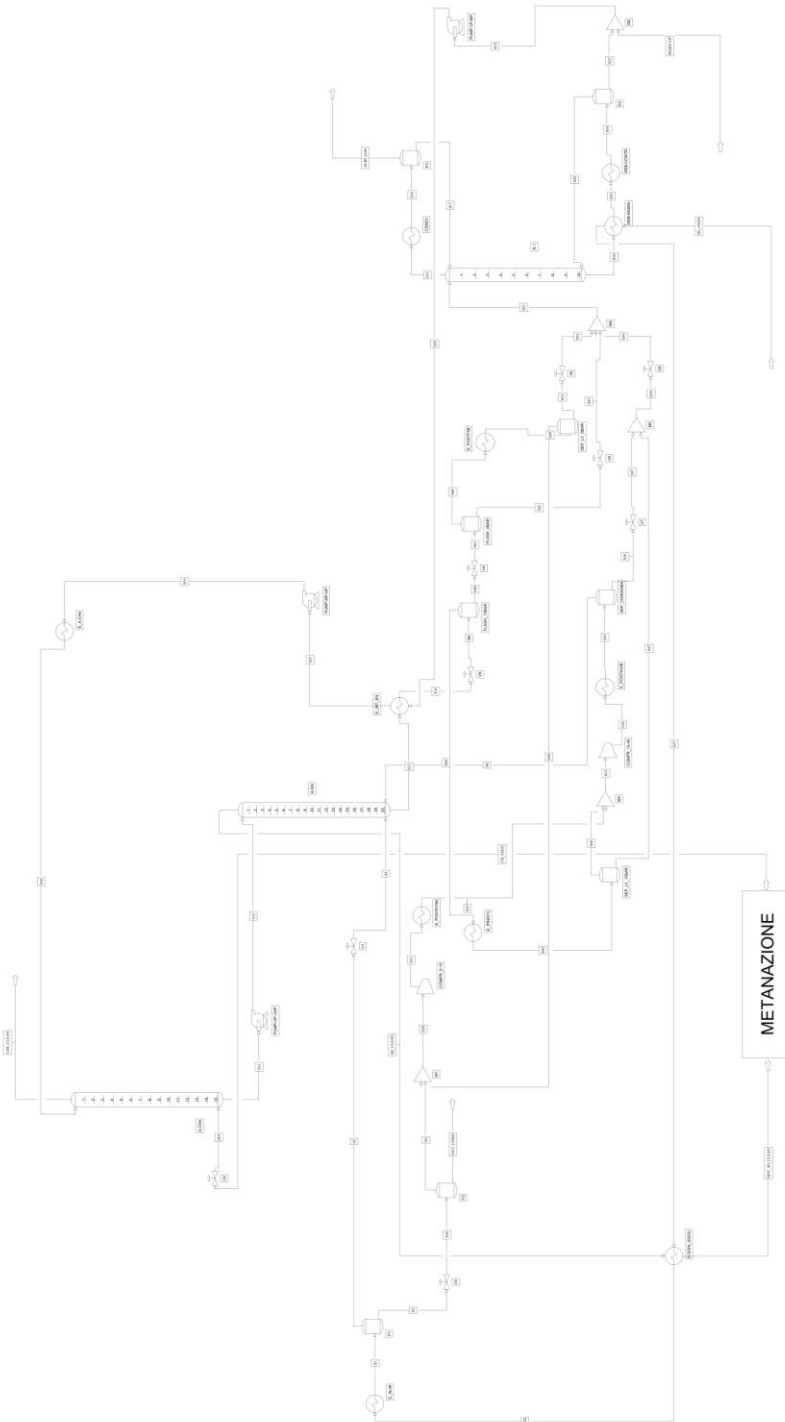
**Appendice A.2.** *Flowsheet del Rectisol® con integrazione energetica.*





**Appendice A.3.** *Flowsheet del processo AGR integrato nella configurazione base.*





**Appendice A.4.** Flowsheet del processo AGR integrato avanzato.





# Nomenclatura

A = Assorbitore

a = parametro attrattivo nelle EOS

$a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_{cij}$  = parametri generici in funzione della temperatura

b = parametro repulsivo nelle EOS

C = Colonna

CN = *Correlation Number*

$c_p$  = calore specifico a pressione costante

E = scambiatore di calore (heat Exchanger)

$E_{i,n}^M$  = efficienza di Murphree per il componente i-esimo nel piatto n

ERMP = Errore Relativo Medio Percentuale

$E_{tot}$  = efficienza totale

F = *flash* (o separatore liquido-vapore)

$\Delta H_{298}^o$  = differenza di entalpia in condizioni standard alla temperatura di 298 K [kJ/mol]

$\Delta P_{car}$  = perdite di carico lungo la colonna [MPa]

$\Delta Q_{Sx,N2}$  = differenza fra le portate  $Sx$  di azoto simulate e quelle nel caso base [kmol/h]

$\Delta Q_{Sx,N2}^*$  = differenza percenuale fra le portate  $Sx$  di azoto simulate e quelle nel caso base [%]

$\Delta T_{min}$  = differenza di temperatura minima fra due *stream* in uno scambiatore recuperativo

$\Delta x_{i,max}$  = differenza massima fra la frazione molare calcolata e sperimentale del componente i-esimo

$g_{ii}$ ,  $g_{ji}$  = parametri di interazione fra le molecole definite [J/mol]

$g_{\infty}^E$  = energia libera di Gibbs a pressione infinita [J/mol]

H = costante di Henry [bar]

$H_L$  = entalpia del liquido saturo [kJ/kmol]

$H^{rif}$  = entalpia di riferimento [kJ/kmol]

$H_V$  = entalpia del vapore saturo [kJ/kmol]

k = solubilità relativa [-]

K = compressore

$k_{ij}$  = parametro di interazione binaria per la coppia formata dai componenti i e j esimi

$K_j$  = rapporto fra la composizione in fase vapore ( $y_j$ ) e quella in fase liquida ( $x_j$ ) del componente j-esimo

$k_L$  = conducibilità termica del liquido [W/(m\*K)]

M = *Mixer* simulato

N = numero di serie di dati a disposizione

$N_{stadi}$  = numero di stadi di un compressore

$NP_{ideali}$  = Numero di Piatti ideali

$NP_{reali}$  = Numero di Piatti reali

$NP_{simulati}$  = Numero di Piatti simulati

$P$  = pressione [bar] o [MPa]

$P_c$  = pressione critica [bar] o [MPa]

$P_{colonna}$  = pressione della colonna assumendo che non vi siano perdite di carico lungo questa [bar]

$P_{el,TOT}$  = potenza elettrica totale [kW]

$P_{el,TOT,spec}$  = potenza elettrica specifica a  $1000 \text{ Nm}^3$  di metano prodotti [kWh/]

$P_{i,calc}$  = pressione i-esima calcolata [bar] o [MPa]

$P_{i,exp}$  = pressione i-esima sperimentale [bar] o [MPa]

$P_{in}$  = pressione in ingresso al compressore [bar] o [MPa]

$P_{out}$  = pressione in uscita alla pompa o al compressore [bar] o [MPa]

$Prop_{calc,i}$  = valore i-esimo calcolato di una proprietà definita

$Prop_{exp,i}$  = valore i-esimo sperimentale di una proprietà definita

$P^{sat}$  = pressione di saturazione [bar] o [Pa]

$Q$  = portata [kmol/h]

$Q_{FR}$  = *duty* totale relativo ai fluidi refrigeranti [MW]

$Q_{FR,spec}$  = *duty* relativo ai fluidi refrigeranti, specifico a  $1000 \text{ Nm}^3$  di metano prodotti [Mcal/( $1000 * \text{Nm}^3_{CH4}$ )]

$Q_R$  = *duty* del *reboiler* [MW]

$Q_{Sx}$  = portata Sx-esima

$Q_{Sx,cb}$  = portata Sx-esima di azoto del caso base

$Q_{Sx,sim}$  = portata Sx-esima di azoto simulata

$Q_V$  = *duty* totale relativo al vapore [MW]

$Q_{V,spec}$  = consumo di vapore relativo a  $1000 \text{ Nm}^3$  di metano prodotti [Mcal/( $1000 * \text{Nm}^3_{CH4}$ )]

$r$  = rapporto di compressione

$R$  = costante universale dei gas =  $8.314 \text{ [J/(K mol)]}$

$R$ - = rigeneratore termico

$R^2$  = coefficiente di determinazione

$S$  = funzione obiettivo

$S$  = *stream*

$SP$  = *split*

$SxLAM$  = *stream* x-esima laminata

$T$  = temperatura [K] o [°C]

$T_c$  = temperatura critica [K] o [°C]

$T_{out,Sx}$  = temperatura della *stream* x-esima in uscita da uno scambiatore rigenerativo [K] o [°C]

$T_r$  = temperatura ridotta [-]

$T^{rif}$  = temperatura di riferimento [K]

$U$  = overall heat transfer coefficient [W/(m<sup>2</sup>\*K)]

$v$  = volume molare [m<sup>3</sup>/mol]

$V$  = valvola

$x_i$  = frazione molare del componente i-esimo in fase liquida

$x_{new\_comp}$  = solubilità del componente analizzato alla pressione e temperatura di riferimento

$x_{rif\_comp}$  = solubilità del componente di riferimento alla pressione e temperatura di riferimento

$x_{i,Sx}$  = frazione molare del componente i-esimo nella stream  $S_x$

$W_{ideale}$  = lavoro ideale richiesto da un compressore

$W_{reale}$  = lavoro reale compiuto da un compressore

$y_i$  = frazione molare del componente i-esimo in fase vapore

$y_{i,n}$  = frazione molare del componente i-esimo in fase vapore al piatto n

$y_{i,n}^*$  = frazione molare del componente i-esimo in fase vapore al piatto n in equilibrio con quella in fase liquida

$y_{ijcalc}$  = frazione mol. calcolata del componente j-esimo in fase vapore per la serie i-esima

$y_{ijexp}$  = frazione mol. sperimentale del componente j-esimo in fase vapore per la serie i-esima

### Lettere greche

$\alpha$  = fattore correttivo di Soave

$\alpha_{ij}^*$  = parametro di non-randomness nella NRTL

$\alpha_{ij}, \beta_{ij}$  = parametri che descrivono l'andamento di  $\alpha_{ij}^*$  in funzione della temperatura

$\gamma$  = coefficiente di attività

$\eta_{iso}$  = efficienza adiabatica

$\lambda$  = calore latente [kJ/kmol]

$\mu_L$  = viscosità del liquido [Pa\*s]

$\zeta, \beta, \vartheta$  = costanti che descrivono l'entalpia del Genosorb<sup>®</sup> 1753 liquido saturo in funzione della temperatura in ASPEN PLUS<sup>®</sup>

$\sigma$  = tensione superficiale [N/m]

$\varphi$  = coefficiente di fugacità

$\omega$  = fattore acentrico

## Acronimi

AGE = *Acid Gas Enrichment*

AGR = *Acid Gas Removal*

ASU = *Air Separation Unit*

BFW = *Boiler Feed Water*

BGL = *British Gas Lurgi*

BTX = *Benzene Toluene e isomeri dello Xylene*

CCS = *Carbon Capture and Storage*

CFB = *Circulating Fluidized Bed*

CO-SHIFT = *sezione di Water Gas Shift del monossido di carbonio con acqua*

DEA = *Di Etanol Ammina*

DEPG = *Dimetil Etere Polietilen Glicole*

DGA = *Di Glicol Ammina*

EOR = *Enhanced Oil Recovery*

EOS = *Equation Of State*

FR = *Fluido Refrigerante*

HE = *Heat Exchanger*

HTW = *High Temperature Winkler*

HV = *Huron-Vidal*

IGCC = *Integrated Gasification Combined Cycle*

IFP = *Istitut Francais du Pétrole*

KT = *Koppers Totzek*

LNG = *Liquid Natural Gas*

MDEA = *Metil Di Etanol Ammina*

MEA = *Mono Etanol Ammina*

MeOH = *metanolo*

NGCC = *Natural Gas Combined Cycle*

NMP = *N-Metil-2-Pirrolidone*

NOC = *Number Of Components*

NRTL = *Non Random Two Liquids model*

NWU = *Nitrogen liquid Wash Unit*

PC = *Propilen Carbonato*

PFD = *Process Flow Diagram*

P&ID = *Piping and Instrumentation Diagram*

PO = *Partial Oxidation (gasifier)*

PR = *Peng-Robinson EOS*

SAFT = *Statistical Association Fluid Theory*

SCOT = *Shell Claus Off-gas Treating*

SNG = *Synthetic Natural Gas*

SR = *Split Ratio*

SRK = Soave-Redlich-Kwong EOS

SRKH = SRK-HV = SRK con regole di miscela di Huron-Vidal

SRKM = SRK Modified Panagiotopoulos-Reid

SRKS = SRK SimSci

SWHE = *Spiral Wound Heat Exchanger*

UOP = *Universal Oil Product*

TETGDME = Tetra Etilen Glicole Di Metil Etere

TGT = *Tail Gas Treatment*

VLE = *Vapor Liquid Equilibrium*

WGS = *Water Gas Shift*

WSA = *Wet gas Sulphuric Acid*



# Bibliografia

1. Aboudheir, A. e McIntyre, G. (2007). Industrial design and optimization of CO<sub>2</sub> capture, dehydration, and compression facilities.
2. Collodi, G. e Sanfilippo, D. Gassificazione. *Enciclopedia Treccani*. Vol. 2- Raffinazione e petrolchimica.
3. Higman, C. e van der Burgt, M. (2003). The thermodynamics of Gasification. *Gasification*. Gulf Professional Publishing. pp. 10-11.
4. Bartone, L.M. e White, J. (2007). Industrial Size Gasification for Syngas. Substitute Natural Gas and Power Production. National Energy Technology Laboratory.
5. Moulijn, J.A. et al. (2008). Process in the Oil Refinery. *Chemical Process Technology*. John Wiley & Sons.Ltd. Chichester (England). pp. 78-87 e pp. 157-160.
6. CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gas- Part 1: Solvents. *The contactor*. vol.3 iss.3 (2009).
8. Kohl, A.L e Nielsen, R. (1997). Physical Solvents for Acid Gas Removal. *Gas purification*. Gulf Professional Publishing. Cap.14. pp 1187-1237.
9. Burr, B. e Lyddon, L. (2008). A comparison of physical solvents for acid gas removal. Bryan Research & Engineering. Inc. Bryan (USA).
10. Korens, N. et al. (2002). Process screening analysis of alternative gas treating and sulfur removal for gasification. SFA Pacific. Inc. Engineering & Economic Consultant. Mountain View (USA).
11. UOP Technical presentation: "UOP Selexol™ Technology for Acid Gas Removal". (2009). *Brochure*.
12. Kerestecioglu, U. e Haberle, T. (2008). Handling of Trace Components for Rectisol Wash Units. *Brochure*.
13. Weiss, H. (1988) Rectisol wash for purification of partial oxidation gases. Linde Aktiengesellschaft. (GER).
14. Collodi, G. (2013). *Comunicazione personale*.

15. Kasper, M. (2009). Syngas Conditioning by Lurgi Rectisol for IEA Task Meeting. *Brochure*. Lurgi GmbH- Air Liquide Engineering & Construction.
16. Lurgi GmbH Technical presentation: “ The Rectisol Process- Lurgi’s leading technology for purification and conditioning of synthesis gas”. (2004). *Brochure*.
17. Sun, L. e Smith, R. (2013). Rectisol wash process simulation and analysis. *Journal of Cleaner Production*. **39**, 321-328.
18. Amarnath, A. (1999). Enhanced Oil Recovery Scoping Study. *EPRI Chemicals, Petroleum and Natural Gas Center*. Palo Alto (U.S.A.).
19. Forbes, S.M. et al. (2008). Guidelines for Carbon Dioxide Capture. Transport and Storage. *World Resources Institute*. Washington (U.S.A.). pp33.
20. Conti, P. (2008). Tecnopomodori sostenibili. *Nòva*.
21. Kent, A. (1992). Riegel’s Handbook of Industrial Chemistry. 10<sup>th</sup> edition. *Plenum Publishers*. New York (USA). pp 487.
22. Ballaguet, J.P. e Barrere-Tricca, C. Ciclo dello zolfo. *Enciclopedia Treccani*. Vol. 2- Raffinazione e petrolchimica.
23. LO-CAT<sup>®</sup> process. For cost effective desulfurization of all types of gas stream. *Brochure*.
24. Kristen-Laursen, J. Details advances in sulfur recovery by the WSA process. *Haldor Topsoe A/S* (DEN).
25. Impianto di riferimento n.1, *Foster Wheeler Italiana*. (2013).
26. Zarantonello, D. (2011). Produzione di metanolo da petcoke via gassificazione. Ottimizzazione della qualità del syngas e simulazione del loop di sintesi. *Tesi di laurea magistrale in ingegneria chimica e dei processi industriali*. DIPIC. Università di Padova.
27. Kariznovi, M. et al. (2013). Experimental measurements and predictions of density, viscosity and carbon dioxide solubility in methanol, ethanol, and 1-propanol. *J. Chem. Thermodynamics*. **57**. 408-415.
28. Banca dati del simulatore di processo PRO/II v.9.1.



29. Chang, T. et al. (1982). Use of the Soave Modification of the Redlich-Kwong Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. *Systems Containing Methanol. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1963**. 22. 462-468.
30. Camy, S. et al. Fluid phase equilibria of the reacting mixture in the dimethyl carbonate synthesis for supercritical CO<sub>2</sub>.
31. Secuianu, C. et al. (2009). Phase equilibria experiments and calculations for carbon dioxide + methanol binary system. *Central European Journal of Chemistry*. **7**. 1-7.
32. Keshtar, A. et al. (1997). Evaluation of vapor-liquid equilibrium of CO<sub>2</sub> binary systems using UNIQUAC-based Huron-Vidal mixing rules. *Fluid Phase Equilibria*. **140**. 107-128.
33. Tochigi, K. et al. (2010). Measurement and prediction of high-pressure vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide + n-octane, methanol, ethanol and perfluorohexane. *The Journal Of Supercritical Fluids*. **55**. 682-689.
34. Oliveira, M. B. et al. (2010). Evaluation of the CO<sub>2</sub> behavior in binary mixtures with alkanes, alcohols, acids and esters using the Cubic-Plus-Association Equation of State. *The Journal Of Supercritical Fluids*.
35. Component and Thermophysical Properties. *PRO/II 8.1 Reference manual volume I*.
36. Rate-Based Model of the CO<sub>2</sub> Capture Process by MEOH using Aspen Plus. *Aspentech manual*. (2008).
37. Berger, T. A. (1991). Density of Methanol-Carbon Dioxide Mixtures at Three Temperatures: Comparison with Vapor-Liquid Equilibria Measurement and Results Obtained from Chromatography. *Journal of high Resolution Chromatography*. **14**. 312-316.
38. Leu, A.D. et al. (1991). The equilibrium phase properties of (carbon dioxide+methanol). *J. Chem. Thermodynamics*. **23**. 979-985.
39. Reighard, T.S. et al. (1996). Determination of methanol/CO<sub>2</sub> and acetonitrile/CO<sub>2</sub> vapor-liquid phase equilibria using a variable-volume view cell. *Fluid Phase Equilibria*. **123**. 215-230.
41. Dreyer, M.P. (2011). Evaluation of Chilled Methanol Process for Acid Gas Removal. *Master Thesis*. Department of Energy and Process Engineering. Norwegian University of Science and Technology.

42. Prausnitz, J. M. et al. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. (3<sup>rd</sup> edition). Prentice Hall International Series. Upper Saddle River (U.S.A.). pp 677-678.
43. Green, D.W. e Perry. R.H. (2007). *Perry's chemical engineers' handbook (8<sup>th</sup> edition)*. Mac Graw-Hill Book Co.. New York (U.S.A.).
44. Khalfaoui, B. et al. (1997). Thermodynamic properties of the water + normal alcohols and vapor-liquid equilibria for binary systems of methanol or 2-propanol with water. *Fluid Phase Equilibria*. **127**. 181-190.
45. Soujanya, J. et al. (2010). Experimental (vapor + liquid) equilibrium data of (methanol + water), (water + glycerol) and (methanol + glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures. *J. Chem. Thermodynamics*. **42**. 621-634.
46. Bezanehtak, K. et al. (2002). Vapor – Liquid Equilibrium for Binary Systems of Carbon Dioxide + Methanol. Hydrogen + Methanol. and Hydrogen + Carbon Dioxide at High Pressure. *J. Chem. Eng. Data*. **47**. 161-168.
47. Hong, J.H. et al. (1987). The Measurement and Interpretation of the Fluid-Phase Equilibria of a Normal Fluid in a Hydrogen Bonding Solvent: The Methane – Methanol System. *Fluid Phase Equilibria*. **38**. 83-96.
48. Weber, W. et al. (1947). Gas Solubilities in Liquid Solvents at High Pressure: Apparatus and Results for Binary and Ternary Systems of N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>OH. *Fluid Phase Equilibria*. **18**. 253-278.
49. Krichevskii, I. R. e Lebedeva E. S. (1947). Solubility of Nitrogen and Carbon Monoxide in Methanol under Pressure. *Zh. Fiz. Khim.* **21**. 715-718.
50. Regress. *PRO/II 8.1 Keyword manual*.
52. Preuss, H. e Moerke. K. (1990). Determination of the Vapor (gas)- liquid Equilibrium in the System Hydrogen Sulfide-Methanol. *FIZ report*. 8301.
53. Oscarson, J. L. et al. (1987). Phase Equilibria for Ten Binary Systems. *AICHE Symp. Ser.*. **83**. 1-17.
54. Krichevskii, I. R. e Efremova, G.D. (1951). Phase and Volume Relations in Liquid-gas Systems at High Pressure. III. *Zh. Fiz. Khim.* **25**. 577-583.

55. Brunner, E. et al. (1987). Fluid Mixtures at High Pressures. IV. Isothermal Phase Equilibria in Binary Mixtures Consisting of (Methanol + Hydrogen or Nitrogen or Methane or Carbon Monoxide or Carbon Dioxide). *J. Chem. Thermodyn.* **19**. 273-291.
56. *Collection of experimental data by:* Takenouchi, S. e Kennedy, G. C. (1964). *Am. J. Sci.* **262**. 1055.
57. *Collection of experimental data by:* Toedheide, K. e Franck, E. U. (1963). *Z. Phys. Chem. Frank.* **37**. 387.
58. *Collection of experimental data by:* Berrick, P. L. et al. (1966). *Tech. Rep. AFML*. 66-390.
59. Valtz, A. et al. (2004). Vapour-liquid equilibria in the carbon dioxide-water system. measurment and modelling from 278.2 to 318.2 K. *Fluid Phase Equilibria*. **226**. 333-344.
60. Chang, T. e Rousseau, R. W. (1985). Solubilities of Carbon Dioxide in Methanol and Methanol – Water at High Pressure: Experimental data and Modelling. *Fluid Phase Equilibria*. **23**. 243-258.
61. Chang, C. J. et al. (1997). Densities and P-x-y diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol. ethanol. and acetone mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. **131**. 243-258.
62. Hassan, A. (1997). Phase behaviour of multicomponent misture of complex molecules in supercritical fluids. *PhD thesis*. Oregon State University. p 138.
63. Takeuchi, K. e Inoue, I. (1980). Present Status of the Studies on deuterium Enrichment by Lasers. *Kagaku Kogaku*. **44**. 292-300.
64. Shenderei, E. R. et al. (1959). Solubility of Carbon Dioxide in Methanol at Low Temperature under Pressure. *Khim. Promst. Moscow*. **4**. 328-331.
65. Schneider, R. (1978). Experimental Determination of the Dynamic Viscosity of Mixtures of Methanol with CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. *Dissertation*. Technical University of Berlin.
66. Yorizane, M. et al. (1969). Gas Solubilities in Methanol at High Pressures. *Kogyo Kagaku Zasshi*. **72**. 2171-2177.
67. Choudhary, V. R. et al. (1986). Solubility of Hydrogen in Methanol Containing Reaction Species for Hydrogenation of o-Nitrophenol. *J. Chem. Eng. Data*. **31**. 294-296.
68. Poiling, B. E. et al. (2007). *The Properties of Gases and Liquids*. 5<sup>th</sup> edition. Mac Graw-Hill Book Co. New York (U.S.A.). pp 8.149-8.150.

69. Ruggeri, F. (2013). *Comunicazione personale*.
70. Guarise, G. B. (2005). *Lezioni di impianti chimici. Distillazione, Assorbimento, Estrazione liquido-liquido*. CLEUP Editrice Padova (Italia).
71. Unit operations. *PRO/II 8.1 Reference manual volume II*.
72. *Supplemento ordinario alla GAZZETTA UFFICIALE 14-4-2006*. Serie generale n.88.
73. Looking Inside...Plate-Fin versus Coil-Wound Heat Exchangers. *Brochure*. Linde AG.
74. Kaupp, E. (2009). Cryogenic Heat Exchanger for LNG Plants. *Brochure*. Linde AG, Engineering Division.
75. Bach, W. et al. (2001). Spiral wound heat exchangers for LNG baseload plants. *Brochure*. Linde AG, Process Engineering and Contracting Division.
76. Molnvik, M. J. (2003). Compact LNG Heat Exchangers. *Brochure seminario 03/04/2003*, SINTEF Energy Research.
77. Schroder, K. et al. (2010). Stoffdaten von Genosorb<sup>®</sup>1753 und von Genosorb<sup>®</sup>1843: Dichte, Viskosität, Dampfdruck, Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit und Oberflächenspannung. *Technical Report*, Clariant.
78. *Manuale on-line del simulatore di processo PRO/II v.9.1*. Piglosiewicz, I. et al. (2010). Löslichkeit von Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff und Methan in Genosorb<sup>®</sup>1753 bei Temperaturen von 20°C, 70°C und 120°C und bei Drucken bis 100 bar. *Technical Report*, Clariant.
79. Schroder, K. et al. (2011). Stoffdaten von Genosorb<sup>®</sup>1753-Wasser-Mischungen: Dampfdruck, Dichte, Viskosität, Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit. *Technical Report*, Clariant.
80. Sweeney, C. W. (1984). Solubilities and Partial Molar Enthalpies of Solution for Polar Gas-Liquid Systems Determined by Gas Chromatography. *Chromatographia vol. 18*. **12**, 663-667.
81. Scrubbing waste air and waste gas streams. *Brochure*. Clariant.
82. Impianto di riferimento n.2, *Foster Wheeler Italiana*. (2013).
83. Impianto di riferimento n.3, *Foster Wheeler Italiana*. (2013).

84. Barolo, M. (2012). Dispensa dell'insegnamento di Progettazione di processo.

85. Douglas, J. M. (1988). Recycle structure of the flowsheet. *Conceptual design of chemical processes*. McGraw-Hill Book Company (Singapore) pp 150-155

#### Siti web

7. <http://www.camelclimatechange.org/articles/view/170697/?topic=65884> (ultimo accesso: 17/05/13).

40. <http://chemeng.iisc.ernet.in/giridhar/rect.html> (ultimo accesso: 13/03/13).

51. [http://en.wikipedia.org/wiki/Non-Random\\_Two\\_Liquid\\_model](http://en.wikipedia.org/wiki/Non-Random_Two_Liquid_model) (ultimo accesso: 05/04/13).